

R. 9369

1337424



+ / 789



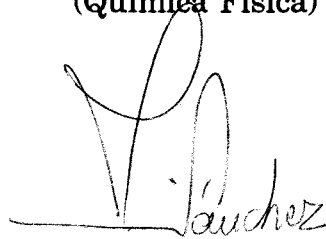
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ Y $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN
MEZCLAS AGUA-CODISOLVENTE ORGÁNICO**

Tesis de Licenciatura presentada por
Manuel Sánchez-Matamoros Fontenla
Sevilla, Marzo de 1997

Tesis de licenciatura
en Ciencias Químicas
(Química Física)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Sánchez', with a horizontal line underneath the name.

Fdo. Manuel Sánchez-Matamoros Fontenla

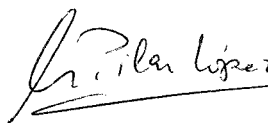
D. FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS Y Dña. MARIA DEL PILAR
LÓPEZ CORNEJO, profesores del Departamento de Química Física
de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo ha sido realizado bajo nuestra
dirección en el Departamento de Química Física de la
Universidad de Sevilla.



Fdo. Francisco Sánchez Burgos
Catedrático de Química Física



Fdo. M^a del Pilar López Cornejo
Profesora Asociada de Química Física

JOSE HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento de
Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis de Licenciatura por
D.Manuel Sánchez-Matamoros Fontenla titulado: *Estudio de las reacciones
de transferencia electrónica $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ y $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en
mezclas agua-codisolvente orgánico*, ha sido realizado en los laboratorios de
este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación
vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a
17 de Marzo 1997.



Fdo.: José Hidalgo Toledo

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al profesor D. Francisco Sánchez Burgos por su dirección e inestimable ayuda en la realización de esta tarea investigadora.

A la profesora Pilar López Cornejo por su dirección y continuo apoyo en relación con la misma.

A los profesores Manuel Galán Vioque, M^a de Mar Graciani Constante, Rafael Jiménez Sindreu, M^a Luisa Moyá Morán, Pilar Pérez Tejeda y Amalia Rodríguez Rodríguez por sus continuas sugerencias y orientaciones.

A D. Carlos Gómez Herrera por su colaboración y fructíferas consideraciones.

A mis compañeros de aventura Reyes, Rafa, Manolo, Antonio y Fernando por su disponibilidad y ayuda.

A los demás miembros del departamento de Química Física por su apoyo y amabilidad.

Y a todos mis amigos por apoyarme en la realización de este estudio.

**A mi familia,
a Macarena.**

1. PRESENTACIÓN.	1
2. INTRODUCCIÓN.	3
2.1. Efectos del disolvente en la constante de asociación, K_{IP} .	9
2.2. Efectos del disolvente en el coeficiente de transmisión electrónica.	18
2.3. Efectos del disolvente en el factor de frecuencia nuclear. Efectos dinámicos del disolvente.	22
2.4. Efectos del disolvente en la energía de reorganización externa.	30
2.5. Efectos del disolvente en la energía de reorganización interna.	35
2.6. Efectos del disolvente en ΔG° .	37
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.	41
4. PARTE EXPERIMENTAL.	45
4.1. Método experimental:	46
4.1.1. Reactivos.	46
4.1.2. Medidas cinéticas.	47
4.1.3. Medidas electroquímicas.	50
4.2. Resultados experimentales:	53
4.2.1. Datos cinéticos.	53
4.2.2. Potenciales redox.	58
5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.	61
5.1. Cálculo de la constante de transferencia electrónica.	62
5.2. Cálculo de la energía de reorganización, λ .	73
5.3. Cálculo de la energía de reorganización de exceso, λ_{ex} .	87
6. CONCLUSIÓN.	98
7. BIBLIOGRAFÍA.	100

1. PRESENTACIÓN

Como se discute con más detalle en el apartado "Introducción" de esta memoria, la constante de velocidad que se obtiene directamente a partir de las medidas experimentales es una magnitud compleja. Naturalmente, eso dificulta siempre la interpretación de los datos cinéticos, ya que las teorías y tratamientos se refieren siempre a procesos simples (los llamados procesos químicos elementales). Por ello, cualquier intento riguroso de interpretar datos cinéticos implica "desmontar" la constante de velocidad experimental en sus componentes. Este estudio se inserta en esa línea de trabajo: se ha intentado, y creo que se ha logrado, separar las distintas contribuciones que configuran la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica. Como se verá, eso nos ha permitido descubrir una componente extra de la energía de reorganización que es específica de disolventes mixtos, esto es, no existe en disolventes puros.

F. Sánchez Burgos

2. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de transferencia electrónica han sido objeto de un creciente interés durante los últimos cuarenta años. Entre los procesos que tienen lugar en disolución, estos presentan un interés especial, pues incluyen fenómenos de solvatación dinámica colectiva, procesos de activación y fenómenos cuánticos¹. Por otra parte tienen aplicaciones prácticas. Por ejemplo, uno de los procesos de mayor interés en el campo de la electrónica molecular es el control de las transferencias electrónicas intramoleculares. Este control puede llevarse a cabo tras una adecuada elección del elemento matriz electrónico molecular. Por otro lado, los cálculos teóricos de la velocidad de las transferencias electrónicas intramoleculares son de interés en la síntesis de materiales y en procesos biológicos, como los que se producen en la fotosíntesis, en los complejos Citocromo C / Citocromo oxidasa, en la hemoglobina modificada, etc.

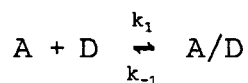
La mayoría de los estudios sobre reacciones de transferencia electrónica

se han llevado a cabo en medio acuoso, aunque, también se han realizado investigaciones en otros medios. Estos estudios son particularmente interesantes, pues los cambios del medio de reacción pueden variar sensiblemente la energética y velocidad de la reacción química. En efecto, las energías de interacción entre una especie cargada y el medio son del orden de magnitud de la energía de un enlace químico. Por tanto, la solvatación desempeña un papel esencial en los procesos de transferencia electrónica.

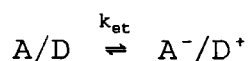
La constante de velocidad experimental para una reacción de transferencia electrónica es una magnitud compleja. Para estudiar los efectos del medio es necesario considerar modelos que permitan la separación de la constante de velocidad en distintas componentes.

Cualquier proceso en disolución, y en particular una reacción de transferencia electrónica, tiene lugar en, al menos, tres pasos:

1. Formación del complejo precursor:



2. Activación del complejo precursor, transferencia electrónica propiamente dicha y formación del complejo sucesor:



3. Formación de productos a partir del complejo sucesor:



La constante de velocidad para el proceso "reactivos \rightarrow productos" tiene

contribuciones de los tres pasos. La separación de las distintas componentes se puede llevar a cabo mediante la elección de sistemas adecuados. Por ejemplo, si la reacción supone una gran disminución de la energía libre, las contribuciones de los procesos inversos del segundo y tercer paso se pueden ignorar. Aún así la constante de velocidad observada tiene contribuciones de los procesos directo e inverso del primer paso y del proceso directo del segundo. Con esta suposición la constante de velocidad puede expresarse como sigue:

$$k_{obs} = K_{IP} k_{et} \quad (2.1)$$

donde $K_{IP} = k_1 / k_{-1}$ es la constante de equilibrio de formación del complejo precursor y k_{et} la constante de velocidad de la transferencia electrónica propiamente dicha. La ecuación (2.1) es aplicable cuando $k_{et} \ll k_{-1}$, es decir, cuando el primer paso es un preequilibrio rápido y el segundo una transferencia electrónica lenta. Si este no es el caso, aplicando la aproximación del estado estacionario a la concentración del complejo precursor, puede demostrarse que k_{obs} tiene la forma:

$$k_{obs} = \frac{K_{IP} k_{et}}{k_{-1} + K_{IP}} \quad (2.2)$$

Por otra parte, si el complejo precursor es estable (por ejemplo cuando A y D son especies de alta carga y signo opuesto) y el aceptor está en exceso respecto al donador, puede escribirse:

$$k_{obs} = \frac{K_{IP} k_{et} [A]}{1 + K_{IP} [A]} \quad (2.3)$$

Finalmente, si $k_{et} \gg k_{-1}$ tenemos que:

$$k_{\text{obs}} = k_{-1} \quad (2.4)$$

Este último caso no da información sobre el proceso de transferencia electrónica. Las expresiones de k_{obs} correspondientes a situaciones más complejas pueden verse en la referencia 5.

En las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3), $K_{\text{IP}} = (\exp(-\Delta G_{\text{PC}}/RT))/C^0$, donde C^0 es la concentración estándar en la escala de molaridades ($C^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) y ΔG_{PC} es la variación de energía libre correspondiente al proceso de formación del complejo precursor, si se considera de izquierda a derecha. Por otra parte, k_{et} puede escribirse:

$$k_{\text{et}} = \chi_{\text{el}} \nu_n \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (2.5)$$

donde χ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónica ($\chi_{\text{el}} = 1$ para procesos adiabáticos); ν_n es el factor de frecuencia nuclear y ΔG^* la energía libre de activación. Esta energía, de acuerdo con un modelo de oscilador armónico para las fluctuaciones del disolvente, puede expresarse:

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^{0'}}{\lambda} \right)^2 \quad (2.6)$$

Se han propuesto otras expresiones empíricas para ΔG^* basadas en datos experimentales. En la ecuación (2.6), $\Delta G^{0'}$ es la variación de energía libre del proceso "complejo precursor \rightarrow complejo sucesor" y λ la energía de reorganización. Este último término se considera suma de dos componentes: λ_{in} , que es la energía de reorganización necesaria para modificar los ángulos y longitudes de enlace de los reactivos para alcanzar la configuración nuclear del estado de transición y λ_{out} ,

que es la correspondiente a la reorganización del disolvente. Para la obtención de la ecuación (2.6) es necesario hacer tres suposiciones: i) las vibraciones son armónicas, ii) el límite clásico es aplicable ($h\omega_i/2\pi \ll k_B T$), iii) las frecuencias de los modos normales de vibración son las mismas en los estados inicial y final⁶.

En el estudio de los efectos del medio en procesos de transferencia electrónica, es necesario tener en cuenta la influencia del disolvente en cada uno de los diferentes términos considerados anteriormente. A este respecto, es posible que el medio influya en estos términos de manera diferente. Así, los llamados efectos estáticos del disolvente hacen variar k_{et} principalmente a través de la energía de reorganización externa, λ_{out} , y la energía libre ΔG^0 , pero los efectos sobre uno y otro parámetro actúan a veces en sentido opuesto. Así se ha observado, en algunas reacciones de transferencia electrónica entre iones del mismo signo, que la constante de velocidad aumenta cuando decrece la constante dieléctrica, mientras que en otros casos se observa el efecto opuesto. Estos resultados parecen indicar que, en algunos procesos, los efectos del disolvente en la formación del complejo precursor son los que determinan la tendencia observada, y en otros, esta tendencia está controlada a través de λ_{out} ⁷. En relación con este punto es necesario destacar que en algunos casos la constante de velocidad, k_{obs} , es prácticamente independiente del disolvente. Esto se explica considerando una compensación entre K_{IP} y λ_{out} cuando la constante dieléctrica del medio decrece⁸.

En los apartados siguientes se considerará con detalle la influencia del medio en los diferentes términos que componen k_{obs} . Es importante indicar que todo lo que sigue se refiere a procesos controlados por activación. Para aquellos

procesos controlados por difusión (como algunos en los que están implicados estados electrónicamente excitados) las conclusiones que se indican en las secciones siguientes no se pueden aplicar.

2.1. EFECTOS DEL DISOLVENTE EN LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN, K_{IP} .

K_{IP} se calcula normalmente a partir del trabajo de acercamiento de los reactivos. En estos cálculos, el medio se considera, generalmente, un dieléctrico continuo y los reactivos son tratados como esferas rígidas, caracterizadas por su carga y radio. De acuerdo con esto, el trabajo de acercamiento cuando los reactivos no tienen carga debería ser cero. Sin embargo, la formación del complejo precursor implica la realización de un trabajo, aun cuando los reactivos fuesen especies neutras. En efecto, el acercamiento de los reactivos para formar el complejo precursor está acompañado por la desaparición de dos cavidades en el medio (correspondientes a los reactivos) y la formación de una nueva cavidad donde se ubica el complejo precursor. El trabajo de acercamiento solo será cero si los reactivos y el complejo precursor, incluyendo el medio, se comportan como una disolución ideal. Si no es así K_{IP} se relaciona con K_{IP}^0 (correspondiente a un comportamiento ideal) de la forma:

$$K_{IP} = K_{IP}^0 \frac{\gamma_A \gamma_D}{\gamma_{PC}} \quad (2.7)$$

donde γ_A , γ_D y γ_{PC} son los coeficientes de actividad del aceptor, el donador y el complejo precursor respectivamente.

Los coeficientes para una especie neutra pueden ser estimados suponiendo que los reactivos y el medio forman una disolución regular, esto es, una disolución donde la distribución molecular es aleatoria, aunque no sea ideal en sentido entálpico. En este caso, los coeficientes de actividad pueden expresarse:

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i \left[\frac{X_2 v_2}{X_1 v_1 + X_2 v_2} \right]^2 \left[\left(\frac{E_1}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (2.8)$$

donde X_1 y X_2 son las fracciones molares del soluto y del disolvente respectivamente, v_1 y v_2 sus volúmenes molares y E_1 y E_2 sus energías de vaporización a partir de líquidos puros. Si la disolución es diluida, $X_1 v_1 \ll X_2 v_2$ y la ecuación (2.8) se reduce a:

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i \left[\left(\frac{E_1}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (2.9)$$

los valores E/v son aproximadamente iguales a la presión interna, p , de las especies correspondientes. Teniendo en cuenta esto:

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i [p_1^{1/2} - p_2^{1/2}]^2 = v_i \Delta \quad (2.10)$$

$$\Delta = (p_1^{1/2} - p_2^{1/2})^2$$

Tomando logaritmos en la ecuación (2.7) y considerando la ecuación (2.10) para los coeficientes de actividad, se puede escribir:

$$RT \ln K_{IP} = RT \ln K_{IP}^0 + v_A \Delta_A + v_D \Delta_D - v_{PC} \Delta_{PC} \quad (2.11)$$

En esta ecuación los términos $v_A \Delta_A + v_D \Delta_D - v_{PC} \Delta_{PC}$ representan el trabajo correspondiente a la formación del complejo precursor.

Es importante señalar que los reactivos y el complejo precursor pueden formar una disolución regular sólo cuando sean especies neutras y no tengan

dipolos permanentes. Si esta última condición no se satisface, la ecuación (2.10) no se puede utilizar.

La formación del complejo precursor cuando los reactivos tienen un dipolo permanente, puede ser tratada mediante el modelo primitivo. En este contexto, se considera la ecuación propuesta por Kirkwood para la energía libre correspondiente a la transferencia de una esfera con un momento dipolar μ desde un medio de constante dieléctrica igual a la unidad hasta otro con una constante dieléctrica ϵ_s :

$$\Delta G = N_A \frac{3\mu^2}{8r^3} \left[\frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right] \quad (2.12)$$

donde r es el radio de la esfera. Así, el cambio de energía libre que acompaña a la formación del complejo precursor en un medio de constante dieléctrica ϵ_s , respecto a la fase gas ($\epsilon_s=1$) se puede calcular:

$$\Delta G_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{gas}} = N_A \frac{3}{8} \left[\frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right] \left[\frac{\mu_{\text{PC}}^2}{r_{\text{PC}}^3} - \frac{\mu_{\text{A}}^2}{r_{\text{A}}^3} - \frac{\mu_{\text{D}}^2}{r_{\text{D}}^3} \right] \quad (2.13)$$

y por tanto:

$$\ln(K_{\text{IP}})_s = \ln(K_{\text{IP}})_g + N_A RT \frac{3}{8} \left[\frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right] \left[\frac{\mu_{\text{PC}}^2}{r_{\text{PC}}^3} - \frac{\mu_{\text{A}}^2}{r_{\text{A}}^3} - \frac{\mu_{\text{D}}^2}{r_{\text{D}}^3} \right] \quad (2.14)$$

La ecuación (2.14) está basada en el modelo primitivo, por lo que se espera que las predicciones en la variación de K_{IP} con ϵ_s sean solo cualitativas. Por otra parte, la ecuación (2.14) supone que los dipolos sólo interactúan con el disolvente, es decir, que no es válida para disoluciones concentradas. Teniendo en cuenta que las reacciones no se estudian bajo condiciones de dilución infinita, la

ecuación (2.11) no es adecuada estrictamente hablando. Cuando el medio contiene iones (un electrólito de fondo, por ejemplo) la ecuación (2.12) no es aplicable. Las interacciones entre los reactivos dipolares y estos iones afectan el valor de K_{IP} . Considerando que K_{IP}^0 es la constante de equilibrio de formación del complejo precursor en un medio dado en ausencia de iones, cuando estos están presentes se cumple:

$$\ln K_{IP} = \ln K_{IP}^0 + SC \quad (2.15)$$

Aquí S es una constante y C la concentración molar del electrólito. Esta ecuación también puede escribirse:

$$K_{IP} = K_{IP}^0 \exp(SC) \quad (2.16)$$

y si S es pequeña:

$$K_{IP} = K_{IP}^0 (1 + SC) \quad (2.17)$$

es decir, es de esperar una variación lineal de K_{IP} con la concentración de electrólito.

Cuando los reactivos son especies iónicas, la influencia del medio en K_{IP} es más marcada. En general, se espera que, cuando el medio tenga una constante dieléctrica alta, la aproximación de especies del mismo signo se vea favorecida y, si las especies son de signo opuesto, se observe el efecto contrario. De acuerdo con el modelo primitivo, la energía libre de formación del complejo precursor es:

$$\Delta G = N_A \frac{z_A z_D e^2}{\epsilon_s d_{AD}} \quad (2.18)$$

donde z_A y z_D son las cargas de los reactivos, d_{AD} la distancia entre ellos en el complejo precursor y N_A el número de Avogadro. De acuerdo con esta ecuación, en

un medio de $\epsilon_s = \infty$, $\Delta G = 0$. Si se llama $(K_{IP})_\infty$ a la constante de equilibrio en ese medio, es fácil demostrar que K_{IP} en un medio de constante dieléctrica ϵ_s puede expresarse:

$$\ln K_{IP} = \ln (K_{IP})_\infty - N_A \frac{z_A z_D e^2}{\epsilon_s d_{AD} R T} \quad (2.19)$$

Dado que la ecuación anterior corresponde al modelo primitivo, K_{IP} debería ser igual para medios de igual constante dieléctrica. La experiencia demuestra, sin embargo que no es así. En efecto, es posible a veces obtener K_{IP} a partir de datos experimentales: cuando A y D son especies de alta carga y signo opuesto puede demostrarse, como se dijo anteriormente, que con un exceso de uno de los reactivos, A por ejemplo, la constante de velocidad observada está dada por la ecuación (2.3). Esta ecuación puede expresarse:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{K_{IP} k_{et} [A]} + \frac{1}{k_{et}} \quad (2.20)$$

Por tanto, una representación de k_{obs}^{-1} frente a $[A]^{-1}$ daría K_{IP} y k_{et} . Siguiendo este procedimiento, K_{IP} se ha obtenido en mezclas isodieléctricas (esto es, con la misma constante dieléctrica) para la reacción entre el $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ y el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (véase tabla 1)¹⁰. En esta tabla puede comprobarse que el modelo primitivo no es capaz de explicar los valores obtenidos.

A partir de estos resultados puede concluirse que los factores electrostáticos, aunque importantes en relación a la magnitud de K_{IP} , no son los únicos factores que controlan su valor. Los efectos no electrostáticos son particularmente importantes cuando los reactivos contienen grupos aromáticos¹¹. Esto se atribuye al llamado efecto hidrofóbico, al que se ha recurrido para explicar, a través de

Tabla 1. K_{IP} ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$) a 298.2 K para la reacción entre $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en mezclas isodieléctricas agua-codisolvente.

Codisolvente orgánico	Constante dieléctrica						
	78.5	76	74	70	66	64	60
Metanol	174	166	178	215	258	182	-
Etilenglicol	174	166	190	205	225	130	-
Glicerol	174	157	152	146	148	148	158
Terc-butanol	174	146	100	127	161	110	125
Glucosa	174	91	121	179	190	121	-
Sacarosa	174	125	116	152	128	-	-

su influencia en la formación del complejo precursor, la relativa lentitud de un proceso de transferencia electrónica donde participa un reactivo hidrofóbico y uno hidrofílico¹⁰. La posibilidad de que se forme un enlace de hidrógeno entre los reactivos también puede influir en K_{IP} . Así, el alto valor de K_{IP} en algunos procesos se ha atribuido a este efecto. Por ejemplo, en la reacción entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ el valor de K_{IP} es mayor que en la reacción entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$, pues en esta última no hay posibilidad de que se forme un enlace de hidrógeno entre los reactivos¹³.

Si se tiene en cuenta de nuevo la ecuación (2.18), es necesario destacar que esta (suponiendo que el modelo primitivo es aplicable) es válida, estrictamente hablando, sólo a dilución infinita. La fuerza iónica podría influir en el

acercamiento de los reactivos, pues estos estarían rodeados de una atmósfera iónica que apantallaría sus cargas. De acuerdo con esto, un aumento en la fuerza iónica debería favorecer la aproximación de los reactivos si las cargas son del mismo signo y, al contrario, si son de signo opuesto. Este comportamiento puede cuantificarse partiendo de la ley límite de Debye-Hückel (por ejemplo). Dentro del rango de concentraciones donde esta ley resulta aplicable, es fácil demostrar que K_{IP} varía con la fuerza iónica de acuerdo con la expresión:

$$\ln (K_{IP}) = \ln K_{IP}^0 + 2 A z_A z_D I^{1/2} \quad (2.21)$$

donde K_{IP}^0 es el valor de K_{IP} a dilución infinita, y A es la constante de Debye-Hückel. Para disoluciones más concentradas una expresión como:

$$\ln (K_{IP}) = \ln K_{IP}^0 + \frac{2 A' z_A z_D I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + S I \quad (2.22)$$

es más apropiada. En esta ecuación, A' no es la constante de Debye-Hückel sino un parámetro ajustable, al igual que S . Es frecuente encontrar que para disoluciones concentradas el término lineal domina, de tal forma que la ecuación (2.22) se puede simplificar:

$$\ln (K_{IP}) = \ln K_{IP}^0 + S I \quad (2.23)$$

Aquí K_{IP}^0 no es la constante de asociación a dilución infinita, ya que incluye el factor de Debye-Hückel de la ecuación (2.22), que es prácticamente constante para fuerzas iónicas mayores de 1 mol dm^{-3} .

A veces, los efectos de la fuerza iónica se cuantifican mediante el tratamiento de Eigen-Fuoss. De acuerdo con éste, K_{IP} viene dada por:

$$K_{IP} = \frac{4/3 \pi N_A d_{AD}^3}{1000} \exp(-U/RT) \quad \text{a) (2.24)}$$

$$U = \frac{N_A z_A z_D e^2}{\epsilon_s d_{AD} (1 + \kappa d_{AD})} \quad \text{b)}$$

$$\kappa = \left[\frac{8 \pi N_A e^2 I}{1000 \epsilon_s k_B T} \right]^{1/2} \quad \text{c)}$$

donde d_{AD} viene dada en cm y κ^{-1} es la longitud de Debye, que depende de la fuerza iónica. En este tratamiento sólo se tienen en cuenta interacciones electrostáticas. Sin embargo, a partir del tratamiento de Eigen-Fuoss se puede demostrar que los factores electrostáticos son prácticamente constantes para fuerzas iónicas elevadas. Así, por ejemplo, en la reacción entre IrCl_6^{2-} y I^- , los valores de K_{IP} fueron estimados utilizando la ecuación anterior, y teniendo en cuenta la variación de la constante dieléctrica debida al electrólito soporte. Los valores calculados permanecen prácticamente constantes. Esto es consecuencia de un apantallamiento efectivo de las cargas por la atmósfera iónica, que es muy compacta en disoluciones concentradas¹⁴.

Otros tratamientos más elaborados basados en diferentes modelos de disoluciones de electrólitos demuestran, sin embargo que, si A y D son iones de signo opuesto, al aumentar la fuerza iónica es de esperar un descenso de K_{IP} en disolventes con alta constante dieléctrica¹⁵. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que el par iónico que forman los dos iones de signo opuesto tiene una carga menor que los iones por separado, y, por tanto, su estabilización será más baja que la de los iones que lo constituyen.

El electrólito soporte puede influir indirectamente en K_{IP} , si sus iones se

asocian con los reactivos. Esto implicaría un descenso en sus cargas y, consecuentemente, en K_{IP} . En efecto, el ión asociado con el reactivo (o el disolvente que lo solvata) puede bloquear los lugares de ataque preferencial al mismo, provocando la disminución de la probabilidad de que el otro reactivo se aproxime por el lugar adecuado. La consecuencia de esto es una disminución de la constante de velocidad. Por ejemplo, en la reacción de transferencia electrónica entre el ferroceno ($Fe(\mu^5-Cp)_2$) y $Co(dmgs)_3(BF)_2^+$ (dmg es el ión dimetilglioxima doblemente desprotonado), los efectos de la fuerza iónica se han explicado como una consecuencia de la asociación del reactivo cargado (el complejo de cobalto) con los aniones del electrólito soporte, y la menor reactividad del par iónico respecto de los iones libres¹⁶. Por otra parte, hay ejemplos de reacciones catión-catión donde la asociación de los reactivos con los aniones del electrólito soporte aumenta la velocidad de la reacción por encima de lo que cabría esperar. Esto se ha interpretado considerando la posibilidad de un mecanismo de superintercambio donde toman parte las formas asociadas de los reactivos y no los reactivos por separado¹⁷.

De acuerdo con lo indicado en el párrafo anterior, la asociación de los reactivos con iones del electrólito soporte produce efectos distintos en diferentes reacciones. Esta asociación hay que tenerla en cuenta al comparar la reactividad en diversos medios, donde la asociación de los reactivos con los electrólitos de fondo podría ser diferente.

La discusión anterior muestra la dificultad en la estimación de K_{IP} . A pesar de esto, es una práctica común calcular K_{IP} con la ecuación (2.24). Si se quiere evaluar los efectos del medio en una transferencia electrónica, sería deseable



estudiar procesos donde K_{IP} pueda obtenerse directamente de datos experimentales cinéticos (como se dijo anteriormente) o de cambios del espectro. En el caso de una reacción de transferencia electrónica intramolecular, k_{obs} no contiene a K_{IP} .

2.2. EFECTOS DEL DISOLVENTE EN EL COEFICIENTE DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA.

El coeficiente de transmisión electrónica, χ_{el} , puede expresarse como sigue:

$$\chi_{el} = \frac{2 P_{12}^0}{1 + P_{12}^0} \quad (2.25)$$

donde P_{12}^0 es la probabilidad de que los reactivos se transformen en productos cuando han alcanzado la región de transición. Esta probabilidad está dada por:

$$P_{12}^0 = 1 - \exp \left[\frac{4 \pi^2 H_{ab}^2}{h \nu_n (S_A - S_B)} \right] = 1 - \exp \left[- \frac{H_{ab}^2}{h \nu_n} \left[\frac{\pi^3}{k_B T \lambda / 4} \right]^{1/2} \right] \quad (2.26)$$

H_{ab} es el elemento matriz de acoplamiento electrónico entre las funciones de onda de reactivos y productos y S_A y S_B son las pendientes de las superficies de reactivos y productos en la región de transición. Como puede observarse de la ecuación (2.26), P_{12}^0 , y por tanto χ_{el} , está controlada por H_{ab} , ν_n y λ . Consecuentemente todos los efectos del medio que afecten a estos tres parámetros influirán en χ_{el} . Ya que los efectos del medio en ν_n y λ se considerarán más tarde, sólo se tendrá en cuenta en este apartado las influencias del medio en H_{ab} .

En relación al estudio experimental de los efectos del medio sobre H_{ab} , una

elección obvia es estudiar procesos de transferencia electrónica con valores de energía libre de activación bajos. Así el efecto del medio es debido solamente a la influencia del disolvente en el factor preexponencial de la constante de velocidad, donde χ_{el} , está incluido. Algunos procesos de transferencia electrónica que implican estados excitados son muy útiles para estos estudios.

El medio de reacción puede influir en χ_{el} a través del disolvente, induciendo un acoplamiento entre los centros que participan en una transferencia electrónica. Este acoplamiento es especialmente importante cuando el donador y el aceptor están alejados, como ocurre en sistemas de metaloproteínas¹⁹. Esta clase de acoplamiento se ha descrito como un mecanismo de superintercambio con la participación de orbitales electrónicos de especies (o del disolvente) distintas del aceptor y del donador, situadas entre ellos. Esta participación produce una perturbación en las funciones de onda electrónicas de los mismos, lo que cambia el elemento de matriz de acoplamiento electrónico¹⁷. Como ejemplo de lo que acaba de indicarse pueden mencionarse los efectos del disolvente en la reacción de intercambio Fe^{3+}/Fe^{2+} : una adición de agua a una disolución de 2-propanol que contiene estos iones produce un gran incremento de la constante de velocidad del proceso. Así, para una mezcla con un 1.13% en peso de agua, $k(2\text{-propanol})/k(\text{mezcla}) = 9 \cdot 10^{-9}$, mientras que para una mezcla con un 4.5% en peso de agua, $k(2\text{-propanol})/k(\text{mezcla}) = 2,4 \cdot 10^{-8}$. Se ha sugerido que el agua juega un papel específico en el proceso de intercambio, mientras que el alcohol no lo hace. Un mecanismo similar se ha propuesto para explicar los efectos del disolvente en procesos de transferencia electrónica fotoinducidos entre porfirinas y quinonas²¹. Los efectos del disolvente en el solapamiento de los orbitales del

donador y aceptor también se han considerado en transferencias electrónicas ópticas²². Se ha demostrado que el acoplamiento depende de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de los centros que participan en el proceso, diferencia que puede ser modificada por el disolvente.

El disolvente puede ser sustituido como "puente" por otras especies presentes en el medio. Por ejemplo, algunos iones hacen que se produzca un espectacular aumento de la velocidad de reacción²³. Sin embargo en otros casos, la asociación de los reactivos con los contraiones tiene el efecto opuesto. Esto se debe a que la asociación da lugar a un descenso en K_{IP} , si los reactivos son de carga opuesta, como se apuntó anteriormente. De hecho, si los contraiones carecen de orbitales con la energía apropiada, el coeficiente de transmisión electrónica se reduce a causa de la mayor separación espacial que se produce entre el donador y el aceptor²⁴.

Los contraiones pueden producir, además, cambios en la naturaleza de las especies participantes en la reacción. Así, en la oxidación del $Ru(bpy)_3^{2+}$ con Fe^{3+} , la velocidad de reacción depende del anión presente en el medio. Por ejemplo, en un medio con ácido perclórico, el hierro(III) participa en la reacción como $Fe(H_2O)_6^{3+}$, pero si hay ácido sulfúrico en el medio, el complejo $Fe(SO_4)^+$ es la especie reactiva²⁷.

Por otra parte, el disolvente también cambia la masa efectiva de la partícula que participa en el proceso de túnel. Este efecto tiene su origen en el acoplamiento entre el disolvente y el movimiento del electrón. En este sentido, la rotación de las moléculas del disolvente es especialmente significativa. Como la probabilidad de que se produzca túnel depende de la masa efectiva de la partícula que participa

en el mismo, una consecuencia de este acoplamiento será el cambio en χ_{el} ²⁸. En otras palabras, el disolvente causa una perturbación en la función de onda del electrón que se transfiere. Este efecto se acentúa al crecer la distancia entre los centros que participan en el proceso de transferencia electrónica. Incluso este acoplamiento puede cambiar la fuerza impulsora del proceso³⁰. En efecto, la velocidad de una transferencia electrónica depende de la distancia según la ecuación:

$$k_{et} = k_0 \exp [-\alpha (r-r_0)] \quad (2.27)$$

donde α es el coeficiente de decaimiento de H_{ab} con la distancia. El término exponencial refleja la variación del acoplamiento del donador y el aceptor²⁵ con la distancia. El efecto del disolvente en α proviene de dos causas: a) la primera es el principio de Pauli: las capas de electrones que se encuentran completas en los reactivos hacen que la mayor parte del espacio, si no todo, no esté disponible para el solapamiento de las funciones de onda; b) En segundo lugar la polarizabilidad de la materia que separa al dador y el aceptor baja la energía del electrón en este espacio, compensando el efecto de exclusión. Es necesario ser cauteloso con la ecuación (2.27) pues un incremento de r reduciría el coeficiente de transmisión electrónica, pero al mismo tiempo aumenta λ_{out} . Por tanto, es difícil predecir el efecto global. Esta dificultad se incrementa con los problemas relacionados con el cálculo de λ_{out} ²⁶.

2.3. EFECTOS DEL DISOLVENTE EN EL FACTOR DE FRECUENCIA NUCLEAR: EFECTOS DINÁMICOS DEL DISOLVENTE.

En los estudios más antiguos sobre efectos del disolvente en reacciones de transferencia electrónica, se consideraba que esta influencia correspondía principalmente a la modificación del factor de Frank-Condon (el término exponencial). Sin embargo, los comportamientos que se predicen en esta hipótesis, están, en algunos casos, claramente opuestos a los resultados experimentales. Esto es debido a que, independientemente de su influencia en K_{IP} , el disolvente también modifica el factor preexponencial de la constante de velocidad de la transferencia electrónica. En efecto, en el apartado anterior se consideró como los efectos del disolvente afectan al coeficiente de transmisión electrónica. Además, como se verá a continuación, el disolvente ejerce un efecto significativo en el factor de frecuencia nuclear, que incluye los llamados efectos dinámicos del disolvente.

Este tipo de efecto se discute generalmente tomando como punto de partida la teoría de Kramers³¹. En esta teoría las colisiones del disolvente con el punto representativo del sistema reaccionante se consideran como una fricción que impide el progreso del sistema a lo largo de la coordenada de reacción. La ecuación resultante para la constante de velocidad es:

$$k = k^{TST} \kappa_{Kr} \quad (2.28)$$

donde κ_{Kr} es:

$$\kappa_{Kr} = \left[\left(\frac{\zeta}{2w_b m} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \left[\frac{\zeta}{2w_b m} \right] \quad (\text{alta y media fricción})$$

$$\kappa_{Kr} = \frac{\beta \zeta \Delta G^\ddagger}{m} \quad (\text{baja fricción})$$

En las expresiones anteriores k^{TST} es la constante de velocidad que predice la teoría del estado de transición, m es la masa efectiva del punto representativo que se mueve a lo largo de la coordenada de reacción, y ζ el coeficiente de fricción que mide el efecto dinámico del disolvente sobre el desplazamiento a lo largo de la coordenada de reacción. Finalmente w_b caracteriza la barrera de potencial en la región del estado de transición. El tratamiento de Kramers indica que, para bajas fricciones, la constante de velocidad aumentará al hacerla la fricción, dándose el efecto contrario en la región de alta fricción.

En el caso de reacciones de transferencia electrónica aparece otra clase de fricción relacionada con el disolvente¹². Ésta es una consecuencia del fuerte acoplamiento dieléctrico entre el proceso de separación de carga y el movimiento de los dipolos del disolvente. El origen de este acoplamiento dieléctrico o fricción dieléctrica puede explicarse como se indica a continuación^{33,34}.

En la aproximación clásica, cuando un dipolo, inmerso en un dieléctrico continuo, gira, cambia su orientación y produce un campo eléctrico que cambia con el tiempo. Si la respuesta del medio no es instantánea, el cambio de la polarización eléctrica se retrasa con respecto al movimiento del dipolo. En estas circunstancias, el resultado neto es la aparición de un par de fuerzas que actúa sobre el dipolo y se opone a su movimiento. Este par de fuerzas es equivalente a una fricción (dieléctrica en este caso).

Los efectos dinámicos del disolvente se ven más claramente en reacciones

extremadamente rápidas. La teoría predice, y los experimentos muestran, que la teoría del estado de transición es inadecuada para aquellos casos donde no se satisfaga la condición $\Delta G^\ddagger \gg RT$. Otro motivo por el que falla este tratamiento es el efecto dinámico del disolvente: de acuerdo con la teoría del estado de transición, cuando un sistema en el pozo de reactivos alcanza la configuración del estado de transición, da lugar necesariamente a los productos de reacción, es decir, no hay posibilidad de retroceso. Pero esta suposición no es cierta si las colisiones moleculares entre disolvente y reactivo inducen una vuelta atrás en la región del estado de transición. Este efecto, por supuesto, depende del disolvente y da lugar a un valor de la constante de velocidad por debajo del que predice la teoría del estado de transición. De hecho, los efectos dinámicos del disolvente invalidan la hipótesis de cuasi-equilibrio de dicha teoría para algunos procesos de transferencia electrónica en disolución⁶¹.

A partir de las consideraciones anteriores no se debe concluir que los efectos dinámicos del disolvente sólo se observan en procesos rápidos de transferencia electrónica. También aparecen en procesos lentos^{36,37,38,39}, si la condición de Ovchinnikova se cumple⁴⁰.

El trabajo pionero de Zusman⁴¹ predice una dependencia del factor nuclear con τ_L^{-1} en el límite de alta fricción, siendo τ_L el tiempo de relajación longitudinal del disolvente. Esta predicción corresponde a una situación en la que la energía de reorganización interna, λ_{in} , es pequeña. Cuando esta energía aumenta, ν_n depende de $\tau_L^{-\alpha}$, con $0 \leq \alpha \leq 1$. El valor de α depende de la adiabaticidad de la reacción, y, cuando ésta no es adiabática, desaparece la dependencia del término preexponencial con τ_L ⁴². En este caso, este término está controlado más por el

coeficiente de transmisión electrónica que por el factor de frecuencia nuclear⁴³. Bajo estas circunstancias, se demuestra que χ_{el} es proporcional a ν_n^{-1} y así desaparece la dependencia de k_{et} con ν_n ⁴⁴.

En general, ν_n depende de dos factores: las energías de reorganización y las frecuencias características asociadas a esas energías. En el modelo primitivo del disolvente, ν_n viene dado por^{39,45}:

$$\nu_n = \left[\frac{\nu_{in}^2 \lambda_{in} + \nu_{out}^2 \lambda_{out}}{\lambda} \right]^{1/2} \quad (2.29)$$

De acuerdo con esta ecuación, la influencia del disolvente en ν_n no sólo se da de forma directa (pues ν_{out} y λ_{out} dependen del disolvente), sino también a través de la influencia del disolvente en ν_{in} y λ_{in} . Es necesario señalar que esta ecuación no es aplicable cuando hay túnel nuclear pues, en este caso, la ecuación (2.29) subestima los efectos dinámicos del disolvente⁴⁶. De hecho, para llegar a esta ecuación, se supone además, que la transferencia electrónica es adiabática. En efecto, para procesos no adiabáticos la dependencia del término preexponencial con los efectos dinámicos desaparece, como se dijo antes.

Un caso particular e interesante de la ecuación (2.29) corresponde a un proceso adiabático para el que $\lambda_{out} \gg \lambda_{in}$. Bajo estas circunstancias, ν_n se puede expresar:

$$\nu_n = \tau_1^{-1} \left[\frac{\lambda_{out}}{\pi RT} \right]^{1/2} / 4 \quad (2.30)$$

El tiempo de relajación longitudinal que aparece en las ecuaciones anteriores viene dado por $\tau_L = \tau_D ((2n^2+1)/(2\epsilon_s+1))$, para la relajación del disolvente alrededor de un soluto dipolar, siendo τ_D el tiempo de relajación de

Debye del disolvente y n su índice de refracción⁴⁷. En relación a este último parámetro, hay controversia porque en algunos casos es más correcto usar, en lugar de n^2 , el valor de la constante dieléctrica obtenida con campos de frecuencia correspondientes a la región del infrarrojo, ϵ_∞ . Para disolventes con tiempos de relajación altos, ϵ_∞ no puede ser medido y hay que calcularlo por extrapolación. También en algunos casos el número "1" en la expresión de τ_L es sustituido por ϵ_c , la constante dieléctrica de la cavidad ocupada por el soluto, supuesta esférica. Si no es así, incluso con un disolvente tipo Debye (aquel disolvente con un sólo tiempo de relajación) la respuesta no se puede ajustar con un solo tiempo de relajación. El tiempo de relajación se estima frecuentemente como $\tau_L \epsilon_\infty / \epsilon_c$, sin embargo, esta estimación es estrictamente válida para la relajación del disolvente alrededor de un ión⁴⁸. Hay que hacer notar que la ecuación (2.30) da una dependencia lineal entre v_n y τ_L^{-1} como en el tratamiento de Zusman. Sin embargo hay que recordar que este corresponde a un caso límite. También supone que el disolvente se comporta como un dieléctrico continuo. Si no es así, no es aplicable^{49,50}.

El otro caso límite corresponde a una situación donde $\lambda_{in} \gg \lambda_{out}$. En este caso $v_n = v_{in}$, y por tanto independiente del disolvente. Entre estos dos casos límites se espera una dependencia del término preexponencial con $\tau_L^{-\alpha}$. Una dependencia similar es de esperar para situaciones de adiabaticidad media⁵¹. En consecuencia, una estimación de esta dependencia, cuando λ_{in} y λ_{out} son conocidas, da una idea de la adiabaticidad de la reacción.

Un ejemplo de procesos lentos donde se encuentran efectos dinámicos del disolvente es la oxidación del 1,4-diaminobenceno. Opallo⁵² obtuvo una correlación

linear excelente para ocho disolventes apróticos, entre los logaritmos de la constante de velocidad correspondiente al proceso electroquímico estándar y el logaritmo de τ_L . Por supuesto, el cambio de disolvente origina un cambio en λ . Sin embargo la excelente selección de disolventes que usó Opallo ayudó a establecer la anterior correlación, pues τ_L cambia con un factor de 40, en los disolventes elegidos mientras que el factor de Pekar cambia sólo con un factor de 1.4. Este resultado apoya el modelo simple y confirma la idea de que el movimiento de las moléculas del disolvente juegan un papel decisivo en el control cinético del proceso³³.

Ha de hacerse notar, en relación al análisis anterior, que la dependencia de v_n con el tiempo de relajación cambia si el disolvente no muestra un comportamiento Debye^{49,50}. Por tanto, para este tipo de disolventes falla la sencilla dependencia entre v_n y τ_L ^{32,44,53,54,55}. Esto es debido a que la mayoría de los disolventes "no Debye" tienen varios tiempos de relajación lo que implica una formulación más complicada de los efectos dinámicos del disolvente. Este punto ha sido tratado teóricamente por Hynes, que tuvo en cuenta la importancia de los modos rápidos de relajación en alcoholes que se comportan como disolventes "no Debye"^{34,35} (sorprendentemente el agua, a pesar de sus complicadas características estructurales, muestra un comportamiento tipo Debye⁴⁹). Una situación similar a estos disolventes próticos se encuentra en las disoluciones de electrólitos. De hecho, los tratamientos que tienen en cuenta la estructura molecular del disolvente sugieren, estrictamente hablando, que se debería considerar un conjunto de tiempos de relajación: cerca del soluto la relajación está controlada por el desplazamiento rotacional de las moléculas del disolvente, mientras que al

aumentar la distancia la relajación del disolvente se controla por otros modos con tiempos de relajación distintos⁵⁷.

En algunos casos el tiempo característico para un proceso de transferencia electrónica se correlaciona mejor con el llamado tiempo de solvatación⁵⁸, τ_s , (obtenido de diferentes solutos que se emplean como "sondas") que con τ_L . Probablemente este comportamiento es una consecuencia de la inaplicabilidad del modelo de dieléctrico continuo para describir los estados de solvatación transitorios. En efecto, este tipo de modelo no tiene en cuenta la estructura molecular, que es importante en relación con la interacción del disolvente en zonas próximas al soluto. Un tratamiento que sí las considerase sugeriría, estrictamente hablando, la existencia de un conjunto de tiempos de solvatación: cerca del soluto domina la relajación rotacional del disolvente con un tiempo próximo a τ_D . Cuando la distancia al soluto aumenta las interacciones dipolares reducen los tiempos de relajación. De hecho, en algunos experimentos sobre efectos dinámicos se encuentra un conjunto de tiempos de relajación⁵⁷. En otros casos, las cinéticas parecen correlacionar con constantes de tiempo menores que el tiempo de solvatación mencionado anteriormente. Se ha sugerido una manera de interpretar esta situación: suponer que los efectos del disolvente en la coordenada de reacción son tan fuertes que una pequeña relajación del disolvente es suficiente para inducir la transferencia electrónica. En este sentido, hay algunos casos donde la transferencia electrónica se da sin reorganización del disolvente³⁵, como consecuencia de que son los modos intramoleculares los que promueven dicha transferencia⁵⁹.

Por otra parte, τ_L es característico de la relajación rotacional del disolvente.

Sin embargo, la relajación traslacional puede ser también importante. La contribución de estas dos clases de relajación depende de la relación $D \tau_D / r^2$, donde D es el coeficiente de autodifusión del disolvente, y r el radio de la cavidad en la que se ubica el soluto. Si esta relación es mayor que la unidad, la teoría predice una participación de la relajación traslacional. Dentro de este límite la relajación no es exponencial y sucede en una escala de tiempo más rápida que τ_L ^{57,60,61}. Esta situación se produce en disoluciones de electrólitos y en otros medios complejos. En estos casos, es la reorganización local la que controla los efectos dinámicos del disolvente⁶². Este hecho ha sido considerado por Bagchi y colaboradores para procesos adiabáticos⁶³.

Otro punto a tener en cuenta en relación con los modelos de efectos dinámicos del disolvente es que, en dichos modelos se supone generalmente que la perturbación del disolvente causada por el soluto es pequeña, para poder aplicar la hipótesis de una respuesta lineal. Además, el carácter universal de las interacciones no específicas se considera preponderante en este tipo de modelos. La validez de estas dos suposiciones es problemática, al menos en algunos casos⁶⁴.

Para concluir esta sección, se debe señalar que en un trabajo de Weaver³⁹ se hace un análisis completo de los efectos dinámicos del disolvente.

2.4. EFECTOS DEL DISOLVENTE EN LA ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN EXTERNA.

La formulación de Marcus para λ_{out} , suponiendo los reactivos esféricos, es:

$$\lambda_{\text{out}} = N_A e^2 \left[\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{d_{AD}} \right] \gamma \quad (2.31)$$

donde $\gamma = 1/n^2 - 1/\epsilon_s$, es el factor de Pekar, r_A y r_B los radios del aceptor y donador respectivamente, y d_{AD} la distancia donador-aceptor en el complejo precursor. De acuerdo con esta ecuación, la influencia del disolvente en λ_{out} se da explícitamente a través del factor de Pekar. Este también puede influir en λ_{out} a través de los radios del donador y aceptor y de la distancia de máxima aproximación d_{AD} , si son especies solvatadas. Es decir, el disolvente influye en todos los factores.

La ecuación (2.31) se ha comprobado en varios sistemas. Así, por ejemplo, para transferencias electrónicas ópticas en compuestos simétricos de valencia mixta, puede demostrarse que la energía de transición, E_{op} , se iguala a la energía de reorganización, λ , del correspondiente proceso de transferencia electrónica térmica. Dado que $\lambda = \lambda_{\text{out}} + \lambda_{\text{in}}$, y que λ_{in} puede considerarse independiente del disolvente, es de esperar una respuesta lineal entre E_{op} y γ . Esta relación se ha encontrado en algunos casos, apoyando la validez de la ecuación de Marcus. Sin embargo, esta respuesta lineal no se encuentra siempre, y, en algunos casos, E_{op} decrece al aumentar el factor de Pekar⁶⁵. En otros casos, aunque E_{op} varía linealmente con γ , la pendiente tiene un valor inaceptable⁶⁶. Para explicar estos comportamientos "anómalos" es necesario recordar que la ecuación (2.31) se obtiene bajo las siguientes suposiciones: i) el disolvente se considera bien descrito

a través del modelo primitivo y, en consecuencia, no se considera la dispersión dieléctrica; ii) se supone que el medio da una respuesta lineal, lo que implica superficies de energía parabólicas; iii) los reactivos se suponen esféricos e impenetrables, de tal manera que la ecuación anterior es exclusivamente correcta si d_{AD} es mucho mayor que r_A y r_B , pues en otras circunstancias, sería necesario tener en cuenta los efectos de una simetría no esférica de los campos eléctricos próximos a los reactivos; iv) no se tienen en cuenta los efectos de las cargas imagen, es decir, la distribuciones de carga de los reactivos se consideran las mismas que tendrían en el vacío, y el efecto de saturación dieléctrica no se tiene en cuenta; v) se supone que los modos de vibración característicos del disolvente se comportan clásicamente⁷⁰. Por tanto, las desviaciones que se producen respecto a lo que predice esta ecuación se pueden atribuir a las simplificaciones hechas en su obtención, y no a que la hipótesis de Marcus sea incorrecta. De hecho, los resultados de simulaciones apoyan esta idea⁷¹.

Como se ha dicho anteriormente, la aplicación de la ecuación de Marcus sería más adecuada en casos donde la estructura del estado de transición no sea modificada por los efectos de solvatación, como en reacciones de transferencia electrónica en compuestos de valencia mixta. Sin embargo, cuando los reactivos tienen una gran flexibilidad estructural, la conformación del estado de transición depende de la solvatación y, por tanto, es difícil que la ecuación (2.31) permita una buena estimación de λ_{out} ¹⁶. En este sentido puede señalarse que se han encontrado experimentalmente valores de λ negativos⁷².

Por supuesto, los efectos específicos del disolvente también influyen en λ_{out} . Entre estos, los enlaces de hidrógeno entre reactivos y disolvente son

importantes⁷³. El efecto que producen es equivalente a un incremento de ϵ_s . Como los enlaces de hidrógeno también aumentan la polarizabilidad del disolvente, esto sería equivalente a un incremento en n^2 ⁷⁴.

Muchos disolventes, como se ha indicado con anterioridad, no presentan un comportamiento Debye. En estos casos ϵ_s debería sustituirse por ϵ_{mw} , que es la constante dieléctrica del disolvente en ausencia del primer proceso de relajación⁵⁶. Otras desviaciones de la ecuación de Marcus se atribuyen al carácter nucleofílico del disolvente⁷⁵.

De acuerdo con los párrafos anteriores, es de esperar que la fórmula de Marcus proporcione mejores resultados en disolventes apolares, donde no hay enlaces de hidrógeno y su comportamiento es cercano al previsto por el modelo primitivo⁷⁶. Es importante señalar que la aplicación del modelo primitivo de disolución implica asumir que la energía de interacción soluto-disolvente es menor que $k_B T$, una condición que probablemente no se cumpla en muchos casos, particularmente cuando los reactivos son iones⁷⁷.

La aplicación de la ecuación (2.31) da peores resultados en mezclas binarias de disolvente. En estas mezclas el comportamiento dieléctrico del medio es complicado y los efectos de solvatación preferencial cambian la composición del disolvente en las zonas próximas a los reactivos. Este cambio de composición local no solo altera la constante dieléctrica, sino que, además, si el componente del disolvente que solvata al donador preferencialmente tiene una energía de ionización más baja que el otro componente, la transferencia del electrón desde el donador se favorecerá⁷. Se ha sugerido además que, en algunos casos, los cambios en la composición conllevan cambios en el mecanismo⁷⁸.

En disolventes mixtos se han observado en ciertos casos variaciones no monótonas de la velocidad de reacción. Las constantes son más bajas en las mezclas que requieren mayores cambios en la composición local después de la transferencia electrónica⁷⁹.

En relación con la discusión previa, debe señalarse también que se han desarrollado varios modelos para explicar los efectos del disolvente (en mezclas binarias) para transferencias electrónicas ópticas. Dada la relación entre las transferencias electrónicas, ópticas y térmicas, estos modelos deberían ser adaptables con algunas modificaciones, a estos últimos procesos⁸⁰.

La energía de reorganización externa también ha sido estimada utilizando los tratamientos M.S.A. (mean spherical approximation) y M.C. (Monte Carlo). Comparando los resultados de estos cálculos con la estimación del modelo de Marcus, se demuestra que este modelo sobreestima el valor de λ_{out} . Los resultados del tratamiento M.S.A. son bastante acordes con los obtenidos por la simulación^{81,82}. Esto es un resultado lógico si se considera que dicho tratamiento tiene en cuenta la estructura molecular del disolvente en sus cálculos. Se han encontrado mayores diferencias entre las formulaciones clásicas y la M.S.A. en disolventes de constante dieléctrica baja ($\epsilon_s < 5$) y con reactivos pequeños ($r_{reactivos} / r_{disolvente} \leq 3$). Para disolventes con constantes dieléctricas altas y reactivos con mayores radios, las diferencias entre el tratamiento M.S.A. y el clásico son prácticamente despreciables⁸³.

Puede hacerse una mejora en la estimación de λ_{out} teniendo en cuenta efectos dieléctricos no locales. Estos efectos son representados adecuadamente por una constante dieléctrica efectiva, que viene dada por:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_s}{1 + [(\epsilon_s - \epsilon_i) - 1] \exp(-r/\Lambda)} \quad (2.32)$$

donde ϵ_i es la constante dieléctrica en zonas próximas al soluto, correspondiente a una polarización electrónica y molecular, y Λ es una longitud de correlación relacionada con la estructura del disolvente⁸⁴. Se ha propuesto otra alternativa para considerar los efectos locales no dieléctricos⁸⁵. Se han obtenido resultados mejores incluyendo la posibilidad de una respuesta no lineal del medio⁸⁶.

Cuando en el medio de reacción hay un electrólito y el complejo precursor es una especie cargada, λ_{out} también incluye la reorganización de la atmósfera iónica. Generalmente esto implica un aumento de λ_{out} ^{87,88}. En el contexto del modelo de Marcus, esto significa añadir a la energía de reorganización externa calculada una contribución extra correspondiente a la reorganización de la atmósfera iónica, dada por:

$$\lambda_{\text{atm}} = \frac{N_A e^2}{\epsilon_s d_{\text{AD}}} \left[\frac{\kappa a - 1 + \exp(-\kappa a)}{\kappa a + 1} \right] \quad (2.33)$$

donde se supone que los radios del donador y aceptor son iguales entre sí con valor "a", y d_{AD} es la distancia de máxima aproximación de los reactivos. Esta fórmula describe adecuadamente la energía de reorganización de la atmósfera iónica en disoluciones diluidas, donde el modelo de Debye-Hückel es válido. Para concentraciones de electrólitos más altas, es aconsejable emplear la formulación M.S.A.⁹⁰. En este caso, la ecuación para λ_{atm} es formalmente idéntica a la ecuación (2.33) pero el parámetro de Debye-Hückel, κ , se sustituye por 2Γ , que se calcula resolviendo la siguiente ecuación algebraica:

$$4\Gamma^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon_s} \sum_i \rho_i \left[\frac{z_i(\Gamma)}{(1 + \sigma_i\Gamma)} \right]^2 \quad (2.34)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y $z_i(\Gamma)$ viene dado por:

$$z_i(\Gamma) = z_i - \left[\frac{\pi \sigma_i}{2\Delta \pi \sum_i \frac{(\rho_i \sigma_i^3)}{(1 + \Gamma\sigma_i)}} \right] \sum_i \frac{\rho_i z_i \sigma_i}{1 + \Gamma\sigma_i} \quad (2.35)$$

En la ecuación previa, ρ_i es el número de iones de clase i por unidad de volumen, σ_i los radios de esta clase de iones, y z_i sus cargas. Δ está dado por:

$$\Delta = \frac{\pi}{6} \sum_i \sigma_i^3 \rho_i \quad (2.36)$$

Para obtener Γ a partir de la ecuación anterior se utiliza un proceso iterativo. Como primer valor de Γ puede usarse κ (a bajas concentraciones ambos parámetros son iguales) y normalmente con cuatro iteraciones es suficiente para llegar a una convergencia adecuada.

2.5. EFECTOS DEL DISOLVENTE EN LA ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN INTERNA.

La energía de reorganización interna, λ_{in} , depende del medio, aunque generalmente se ignora esta dependencia. Un ejemplo de reacción donde la influencia del medio en λ_{in} es clara, es la transferencia electrónica entre iones

sencillos, cuando la esfera de solvatación interna está constituida por moléculas del disolvente. En este caso, un cambio en la naturaleza del disolvente es equivalente a variar de ligandos y, por tanto, λ_{in} varía. Aun así, hay otros factores, como la formación de enlaces de hidrógeno, que pueden influir en λ_{in} a través de los cambios en las distancias y constantes de fuerza de los enlaces metal-ligando y de la conformación de los ligandos⁹¹. En este sentido, λ_{in} puede modificarse si varía la capacidad del disolvente para formar enlaces de hidrógeno. Como esta influencia es difícil de cuantificar, los sistemas adecuados para estudiar los efectos del medio en transferencias electrónicas serán aquellos en los que la contribución de λ_{in} a la energía libre de activación es insignificante. Las reacciones de intercambio entre algunos complejos de rutenio, Ru(III)/Ru(II), satisfacen esta condición. En estos procesos, λ_{in} es pequeña porque las diferencias entre las longitudes de enlace de los complejos de rutenio con configuraciones de bajo spin d^5 y d^6 no son significativas. Además, para reacciones de intercambio, el término ΔG^0 es cero, lo que constituye otra ventaja a la hora de analizar los resultados experimentales. En este tipo de sistemas, los efectos del medio solo influyen en el término preexponencial y en la energía de reorganización externa.

La influencia del medio en λ_{in} puede deberse también al acoplamiento entre las vibraciones internas, que determinan λ_{in} , y las vibraciones del disolvente. Algunos tratamientos han intentado considerar estos efectos, pero los resultados no han sido satisfactorios. Por ello, en las expresiones más usuales (clásicas, semiclásicas y cuánticas) de la constante de velocidad de reacciones de transferencia electrónica no se considera la posibilidad de este acoplamiento⁹².



2.6. EFECTOS DEL DISOLVENTE EN ΔG^0

El término ΔG^0 representa la energía libre correspondiente al proceso complejo precursor \rightarrow complejo sucesor y está relacionado con la energía libre del proceso reactivos \rightarrow productos, ΔG^0 , a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 - w_r + w_p \quad (2.37)$$

donde w_r es el trabajo correspondiente a la formación del complejo precursor a partir de los reactivos y w_p es el trabajo que corresponde a la formación del complejo sucesor a partir de los productos. w_r y w_p están relacionados con los valores de K_{IP} de los procesos "reactivos \rightarrow complejo precursor" y "complejo sucesor \rightarrow productos", respectivamente. En este sentido, todos los factores que influyen en K_{IP} lo harán en ΔG^0 a través de los términos de trabajo. Por otra parte, todos los factores que modifican ΔG^0 tendrán que ser considerados.

Los efectos del medio en ΔG^0 pueden cuantificarse mediante parámetros empíricos del disolvente, usando expresiones como esta:

$$\Delta G^0 = (\Delta G^0)_0 + a\alpha + b\beta + c\pi^* + n\delta_h \quad (2.38)$$

donde α , β , π^* y δ_h son medidas de la acidez (en el sentido de la capacidad del medio de donar enlaces de hidrógeno), basicidad (capacidad del medio de aceptar enlaces de hidrógeno), polaridad y orden interno del disolvente, respectivamente⁹³.

$(\Delta G^0)_0$ es el valor de ΔG^0 en el disolvente de referencia.

ΔG^0 puede obtenerse experimentalmente si los sistemas D^+/D y A/A^- son reversibles (desde un punto de vista electroquímico). Desafortunadamente, no siempre se satisface este requisito. Por ejemplo, si la forma oxidada del aceptor es

un complejo de cobalto(III), su forma reducida es frecuentemente lábil y su descomposición suele ser tan rápida que los potenciales de los sistemas Co(III)/Co(II) no se pueden obtener experimentalmente. Esto significa que, si el objetivo es estudiar los efectos del medio sobre una reacción de transferencia electrónica a través de su influencia en $\Delta G^{0'}$, sería necesario elegir sistemas donde los reactivos sean electroquímicamente reversibles. Además, si $\Delta G^0 = \Delta G^{0'}$ (esto es, si $w_r = w_p$) el estudio se simplifica aún más. Esta situación se da si ambos términos de trabajo son aproximadamente cero (por ejemplo si uno de los reactivos no tiene carga). Si ambos reactivos tienen carga del mismo signo y $|z_A| = |z_D + 1|$, entonces la diferencia $w_p - w_r$ puede despreciarse. Para reacciones de transferencia electrónica intramolecular, ΔG^0 puede medirse si se cumplen las siguientes condiciones: i) los centros del donador y aceptor son electroquímicamente reversibles; ii) el proceso de transferencia electrónica es lo suficientemente lento como para permitir la medida de los potenciales redox del donador y del aceptor.

Cuando ΔG^0 no se puede obtener experimentalmente, es posible estimar los efectos del medio en ΔG^0 utilizando el modelo de Born. No obstante, este modelo es demasiado simplista, pues, en ΔG^0 , influyen otros factores además de la constante dieléctrica del medio. En efecto, la acidez o basicidad del medio puede influir en los potenciales redox del sistema. El orden interno del sistema y la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno también pueden cambiar ΔG^0 ²⁹. En disoluciones de electrólitos, los valores de ΔG^0 , y por tanto de $\Delta G^{0'}$, se modifican respecto a sus valores en el disolvente, pues se producen cambios en la estabilidad de los pares redox. En disoluciones diluidas de electrólitos, el

tratamiento de Debye-Hückel permite el cálculo de los coeficientes de actividad de las formas oxidada y reducida de los pares redox. Gracias a esto, es posible calcular los cambios en ΔG^0 que inducen los cambios de la concentración de sal. En disoluciones concentradas de electrólitos este tratamiento es inadecuado, dado que es necesario considerar la pérdida de solvatación de las especies debida a la presencia de electrólitos soporte. Además, podría darse la posibilidad de interacciones específicas entre algunos de los reactivos y uno de los iones presentes en el medio. Por ejemplo, el potencial redox del sistema $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ depende del pH, debido a la diferente interacción de los dos componentes del par redox con el protón⁹⁴. Análogamente, cuando el sistema redox está formado por cationes simples, la capacidad para formar complejos con los aniones (procedentes del electrólito soporte) presentes en el medio puede ser diferente para las formas reducida y oxidada del par. En este caso, es de esperar un efecto específico de las sales.

En resumen, en los apartados anteriores se han considerado los efectos del disolvente en reacciones de transferencia electrónica. Por supuesto, esta discusión está basada en un modelo que establece la ecuación (2.5) como expresión de la constante de velocidad. Podría suponerse, y en cierto sentido es cierto, que las conclusiones aquí expuestas dependen de este modelo. Sin embargo, todos los modelos coinciden en que k_{et} contiene un término exponencial y otro preexponencial, ambos influidos por efectos estáticos y dinámicos del disolvente. Los efectos estáticos son especialmente relevantes en el término exponencial y los efectos dinámicos son más importantes en el preexponencial. De acuerdo con esto, según el tipo de estudio que interese realizar, el proceso deberá ser seleccionado

con diferente criterio. Así, para investigar efectos estáticos del disolvente debería elegirse una reacción fuertemente no adiabática. Para el estudio de los efectos dinámicos una posible elección, que no la única, es el estudio de transferencias electrónicas con energías de activación muy pequeñas.

En relación a los efectos dinámicos conviene hacer una última consideración: la existencia de este tipo de efectos implica que las reacciones de transferencia electrónica (y otras clases de reacciones químicas) suponen una gran reorganización del disolvente y, lo que es más importante, esta reorganización contribuye a la coordenada de reacción. En particular, para procesos de transferencia electrónica las fluctuaciones del disolvente promocionan la reacción. Esto trae como consecuencia la imposibilidad de separar en estos sistemas, estrictamente hablando, los reactivos por una parte y el disolvente por otra. Además, la participación del disolvente en la coordenada de reacción implica, como es obvio, que esta coordenada no es ortogonal con la coordenada de solvatación. Como la energía libre es un mínimo, a lo largo de la reacción, solo para coordenadas ortogonales a la coordenada de reacción, la energía libre del sistema no es un mínimo respecto a la solvatación a lo largo de la reacción. De acuerdo con esto, la aplicación de la formulación termodinámica de la teoría del estado de transición para procesos con importantes efectos dinámicos no sería adecuada. En esta clase de procesos (al menos), es completamente erróneo interpretar las funciones termodinámicas del estado de transición por analogía con especies estables. Sin embargo, estas funciones se pueden definir y obtener formalmente a partir de la constante de reacción y su variación con la temperatura o presión⁹⁵.

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

A continuación se recogen algunos trabajos referentes a las reacciones que se estudian. Se describen los resultados más interesantes que han servido de punto de partida para realizar el presente estudio, así como aquellos que serán útiles a la hora de analizar los resultados obtenidos.

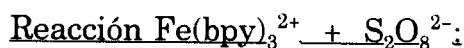
Reacción $\text{cis-Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:

Burgess y colaboradores han realizado estudios de esta reacción en mezclas agua-codisolventes^{96,97,98}. Se observa, en todos los casos, una ley de velocidad de segundo orden, de primer orden con respecto a cada reactivo:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_2 [\text{Fe(II)}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (3.1)$$

La constante de velocidad del proceso desciende sensiblemente al aumentar la fracción de codisolvente orgánico presente en el medio de reacción. Los resultados se interpretaron considerando la estabilización relativa del estado inicial respecto del estado de transición, que provoca el disolvente. Otros autores⁹⁹ han estudiado la oxidación del $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ con peroxidisulfato en mezclas agua-DMSO y observaron una ley de velocidad de segundo orden, al igual que en los casos anteriores, produciéndose también una bajada de la constante de velocidad al aumentar la proporción de DMSO. La interpretación de los resultados es análoga a la de Burgess y colaboradores.

En relación con la influencia de electrólitos sobre la velocidad de esta reacción, Muñoz y colaboradores¹⁰⁰ observaron un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración salina. Esto se explicó como consecuencia de un "salting" de los reactivos causado por las interacciones entre el disolvente y los cationes de la sal de fondo.



En agua y en mezclas agua-codisolvente orgánico se ha propuesto la siguiente ley de velocidad para esta reacción¹⁰¹:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_1 [\text{Fe(II)}] + k_2 [\text{Fe(II)}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (3.2)$$

donde k_1 corresponde a la constante de velocidad del proceso de hidrólisis que sufre el complejo de hierro(II), mientras que k_2 representa la constante de

velocidad del proceso de oxidación propiamente dicho. Como en el caso de la reacción anterior, se observó que en mezclas agua-terc-butanol la constante de velocidad k_2 , decrecía notablemente al aumentar la fracción del codisolvente orgánico.

En un trabajo de Irvine¹⁰² se estudió esta reacción en agua a varias temperaturas y fuerza iónica variable. La constante de velocidad aumenta al hacerlo la diferencia entre el potencial químico del peroxidisulfato y el del hierro, poniendo de manifiesto que son los potenciales químicos los que controlan la reactividad.

En cuanto a la influencia de las sales de fondo sobre la velocidad de la reacción¹⁰⁰, se observa un aumento de la constante de velocidad del proceso al aumentar la fuerza iónica para medios concentrados en sales. Los efectos salinos positivos se han relacionado con las interacciones entre los electrólitos de fondo y el disolvente, al igual que en el caso del proceso anterior.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1.1. Reactivos

Síntesis del cis-dicianobis(2,2'-bipiridilo) hierro(II) trihidrato¹⁰³, cis- $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Una disolución acuosa de 400 ml que contenía 4.68 g. del ligando 2,2'-bipiridilo y 3.1 g. de sal de Mohr se calentó hasta aproximadamente 373 K. Una vez alcanzada esta temperatura se añadió a la mezcla 10 g. de cianuro potásico disueltos en 10 ml de agua. Después de agitar durante unos minutos, la disolución resultante se dejó reposar a temperatura ambiente hasta la aparición de un precipitado. Se separó el producto por filtración, se lavó con abundante

cantidad de agua y se dejó secar sobre P_2O_5 a presión reducida.

Síntesis del perclorato de tris (2,2'-bipiridilo) hierro(II)¹⁰⁴, $Fe(bpy)_3(ClO_4)_2$:

A 2 g. del ligando 2,2'-bipiridilo disueltos en 300 ml de agua caliente se añadió un exceso de sulfato ferroso y una disolución de perclorato sódico concentrada. El líquido rojo resultante se calentó al baño maría durante una hora y se dejó enfriar, tras lo cual apareció un precipitado rojo que se filtró, se lavó con agua y se secó sobre P_2O_5 a presión reducida.

El bis hexafluorofosfato de tris (2,2'-bipiridilo) hierro(II), $Fe(bpy)_3(PF_6)_2$, fue de la marca Aldrich. El peroxidisulfato sódico fue de la casa Fluka Biochemica de pureza mayor del 99.5%. El resto de los reactivos utilizados, así como los disolventes orgánicos, fueron de la marca Merck p.a.

Todos los productos se utilizaron sin purificación previa, salvo los complejos sintetizados, que se purificaron por recristalización.

Las disoluciones de los reactivos se prepararon inmediatamente antes de cada experiencia con agua obtenida de un sistema Milli-Q Water System, cuya conductividad siempre fue menor de $10^{-8} S m^{-1}$ y se les pasó una corriente de nitrógeno a fin de desplazar el oxígeno disuelto.

4.1.2. Medidas cinéticas

Las cinéticas se siguieron mediante un método espectrofotométrico. Se utilizaron dos espectrofotómetros de la marca Hitachi, modelos 150-20 UV-visible

y U-2000 UV- visible.

La cubeta de medida disponía de una doble termostatación: un sistema de circulación de agua por el porta-cubeta y una recirculación por la doble pared de la propia cubeta, que era de cuarzo. Para ello se utilizó un termostato Julabo U-3 que permitió fijar la temperatura en $298.2 \pm 0.1\text{K}$.

Las dos reacciones estudiadas se siguieron midiendo la absorbancia debida a la desaparición de los diferentes complejos de hierro (II) a su máxima longitud de onda (λ_{max}). Esta varía según el codisolvente orgánico y su concentración, dado que estos compuestos son solvatocrómicos¹⁰⁵. Así, para el $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$, $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ vale 520 nm y varía hasta 530 nm según el medio. $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ para el $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ es de 522 nm y en este caso, el efecto solvatocrómico no es tan acusado.

Para la primera reacción las concentraciones de reactivos usadas fueron las siguientes: $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2] = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[\text{Na}_2\text{AEDT}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. La adición de la sal disódica del ácido etilendinitrilotetracético se debe a su capacidad de secuestrar las trazas metálicas que están presentes en el peroxidisulfato como impurezas y que podrían actuar como catalizadores de la reacción⁹⁶.

La ecuación de velocidad de la primera reacción es:

$$-\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = k_2 [\text{complejo}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (4.1)$$

Si uno de los reactivos está en exceso, tal como ocurre con el peroxidisulfato, $k_2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ se puede considerar constante. Así pues, se tiene:

$$-\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{complejo}] \quad (4.2)$$

siendo $k_{\text{obs}} = k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.

En relación con el complejo $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ debe tenerse en cuenta que, paralelamente a la reacción de transferencia electrónica, este complejo sufre una reacción de hidrólisis que ha sido estudiada por otros autores¹⁰¹. Como consecuencia de esto, la ecuación de velocidad para la reacción de este complejo con peroxidisulfato es:

$$-\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = k_h [\text{complejo}] + k_2 [\text{complejo}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (4.3)$$

Nótese que, de acuerdo con la ecuación anterior, $k_{\text{obs}} = k_h + k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, siendo k_h la constante de velocidad de hidrólisis del complejo. Fue necesario, por tanto, realizar varias experiencias para obtener las constantes de velocidad de los procesos de hidrólisis y oxidación por separado. Así, se realizaron cinco experiencias a distintas concentraciones de peroxidisulfato en cada medio de reacción. Estas concentraciones fueron: $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Por su parte, la concentración de $\text{Fe}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ fue $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Representando k_{obs} frente a la concentración de peroxidisulfato se obtiene una recta cuya pendiente da la constante de segundo orden k_2 , correspondiente al proceso de oxidación, y cuya ordenada en el origen da la constante de hidrólisis, k_h ¹⁰¹.

La fuerza iónica se mantuvo constante en todas las experiencias, dada la influencia que tiene en la cinética de estas reacciones. Para el caso del complejo neutro $I = 0,069 \text{ mol dm}^{-3}$ y para el catiónico $I = 0,00765 \text{ mol dm}^{-3}$. En este último

caso, la fuerza iónica se mantuvo constante haciéndose uso de sulfato sódico a la concentración adecuada.

En ambos casos, las constantes de velocidad de pseudo primer orden, k_{obs} , fueron obtenidas a partir de las pendientes de las representaciones de $\ln (A_t - A_\infty)$ frente al tiempo, siendo A_t la absorbancia a tiempo t y A_∞ la absorbancia final. Se comprobó la existencia de una buena correlación lineal durante al menos dos vidas medias.

Cada experiencia se repitió al menos dos veces con distintas disoluciones, siendo la diferencia máxima entre las constantes de velocidad obtenidas en ellas del 5%. Como ejemplo de lo que se acaba de indicar se tendrá en cuenta la constante de velocidad observada de la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para la mezcla agua-metanol de constante dieléctrica 76. Esta constante es la media aritmética de dos constantes de velocidad correspondientes a otras tantas experiencias cinéticas. Los valores obtenidos fueron: $k_{obs1} = 2.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $k_{obs2} = 2.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Estos valores difieren en un 2.7%. Por tanto, en este caso: $k_{obs} = 2.23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4.1.3 Medidas electroquímicas.

Para las medidas voltamétricas se utilizó un sistema electroquímico PDC 1212 de la marca "INELECSA". Se trata de un sistema diseñado para técnicas de corriente continua como voltametría escalonada, polarografía tast, etc., y voltametría cíclica lineal, que es la utilizada en este estudio.

Todas las medidas se realizaron en una célula Metrohm de 50 cm³ cuya termostatación se llevó a cabo mediante una camisa por la que circula el agua procedente de un termostato Julabo U3, manteniéndose de esta forma la temperatura en 298.2 ± 0.1 K. El cierre hermético de la célula se consigue con un tapón de cinco bocas con aberturas estándar, que permiten la entrada simultánea del electrodo de trabajo, del electrodo de referencia, del electrodo auxiliar y de la entrada y salida de nitrógeno.

El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo de pasta de carbono aglutinado con Nujol, Metrohm 1124. En algunas ocasiones, cuando la sensibilidad era suficiente para ello, y sobre todo en el caso del terc-butanol, debido a las dificultades para emplear el electrodo de pasta de carbono en este disolvente, se utilizó un electrodo de carbono vitrificado, que siempre presentó una reproducibilidad excelente.

Como electrodo de referencia se usó un electrodo normal de calomelanos 1 mol dm⁻³ Metrohm 6.0724.140. Este electrodo se introdujo en la célula usando una camisa con KCl 3 mol dm⁻³ que lo contenía a fin de evitar cualquier alteración del electrodo de referencia, pues el uso de mezclas agua-codisolvente orgánico puede dar lugar a una contaminación de este electrodo.

El electrodo auxiliar fue siempre un electrodo de platino Metrohm.

Las concentraciones utilizadas para llevar a cabo las medidas fueron las siguientes:

$$[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Fe}(\text{bpy})_3(\text{ClO}_4)_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})_2]^+ = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Como electrólito de fondo se utilizó NaClO_4 0.1 mol dm^{-3} .

Todas las mezclas agua-codisolvente orgánico fueron previamente sometidas al paso de una corriente de nitrógeno para desplazar el oxígeno que pudiera haber disuelto. Las disoluciones empleadas fueron siempre preparadas inmediatamente antes de las medidas, en especial en el caso del $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ pues, como se indicó, sufre una hidrólisis considerable.

Los datos voltamétricos fueron sometidos a un análisis convolutivo mediante el uso del programa CONVIRD. La convolución de los datos de intensidad frente a potencial (i - E) rinden datos I - E , donde I es la intensidad convolutiva. A partir de estos, el potencial de onda media, $E_{1/2}$, se obtiene mediante la expresión general, correspondiente a un proceso anódico cuasirreversible:

$$E_{1/2} = E_{i=0} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{I_L - I_{(i=0)}}{I_{(i=0)}} \right] \quad (4.4)$$

donde i es la intensidad, I_L la intensidad convolucionada límite, $I_{(i=0)}$ la intensidad convolutiva cuando $i = 0$, $E_{(i=0)}$ potencial al que $i = 0$ y n el número de electrones intercambiados.

Para la obtención de los valores del potencial estándar formal, E_f^0 , usamos la ecuación:

$$E_f^0 = E_{1/2} + \frac{RT}{2nF} \ln \left[\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right] \quad (4.5)$$

donde D_{red} y D_{ox} son los coeficientes de difusión de las especies reducida y oxidada respectivamente. Dado que la diferencia entre las magnitudes E_f^0 y $E_{1/2}$ es siempre

menor de 5 mV y por tanto menor que el error experimental, es común considerar ambas magnitudes iguales. Aquí se ha empleado esa aproximación.

Los potenciales del par ferrocinio/ferroceno¹⁰⁶ se midieron en las mismas condiciones que los de los complejos de hierro. Estos datos se utilizaron para corregir los potenciales de los complejos de hierro de los potenciales de unión líquida. Se considera que los potenciales de este par redox no se afectan al variar el disolvente¹⁰⁷ y por tanto, que las variaciones que se observan al variar el medio se deben al potencial de unión líquida. Una vez calculado este potencial para cada mezcla agua-codisolvente orgánico, se pueden corregir los potenciales de los complejos y obtener su verdadero valor.

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1. Datos cinéticos.

Las experiencias cinéticas se llevaron a cabo en mezclas agua-metanol, agua-terc-butanol, agua-etilenglicol y agua-glicerol. Cada mezcla agua-codisolvente orgánico se preparó a seis proporciones de codisolvente correspondientes a las constantes dieléctricas: 76, 74, 70, 66, 64 y 60.

En la tabla 1 se recogen las constantes de velocidad de pseudo primer orden, k_{obs} para la reacción entre $Fe(bpy)_2(CN)_2$ y $S_2O_8^{2-}$. En la tabla 2 se recogen las constantes de velocidad de segundo orden, k_2 , para esta misma reacción, obtenidas dividiendo k_{obs} por la concentración del reactivo en exceso, el $S_2O_8^{2-}$.



Tabla 1. Constantes de velocidad de pseudo primer orden, ($10^4 k_{obs}/s^{-1}$) para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ a 298.2 K.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua		69.5		
76	22.3	55.8	5.13	4.21
74	13.5	44.2	3.73	3.89
70	10.8	34.0	2.32	3.31
66	6.75	25.9	1.69	2.79
64	5.42	20.8	1.10	2.65
60	3.51	17.2	0.81	2.21

Tabla 2. Constantes de segundo orden, ($10^2 k_2/s^{-1}mol^{-1}dm^3$) para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2+S_2O_8^{2-}$ a 298.2 K.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua		30.9		
76	9.91	24.8	2.28	1.87
74	6.00	19.6	1.66	1.73
70	4.81	15.1	1.03	1.47
66	3.00	11.5	0.75	1.24
64	2.41	9.24	0.49	1.18
60	1.56	7.64	0.36	0.98

Las tablas 3, 4, 5 y 6 recogen los valores de las constantes de velocidad observadas correspondientes a la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para las mezclas agua-metanol, agua-terc-butanol, agua-etilenglicol y agua-glicerol.

Tabla 3. Constantes de velocidad de pseudo primer orden ($10^5 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$) en agua y en las mezclas agua-metanol para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a distintas concentraciones de peroxidisulfato y a 298.2 K.

$$10^3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / \text{mol dm}^{-3}$$

D	2.5	2	1.5	1	0.8
Agua	127	109	83	60.6	54.8
76	11.2	10.5	9.7	9.1	8.8
74	9.4	8.8	8.1	7.6	7.2
70	10.2	9.7	9.3	8.9	8.7
66	9.3	9.0	8.6	8.2	8.0
64	10.5	10.2	9.8	9.4	9.3
60	10.2	10.0	9.8	9.6	9.5

Tabla 4. Constantes de velocidad de pseudo primer orden ($10^5 k_{obs}/s^{-1}$) en mezclas agua-terc-butanol para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ a distintas concentraciones de peroxidisulfato y a 298.2 K.

$$10^3 [S_2O_8^{2-}] / \text{mol dm}^{-3}$$

D	2.5	2	1.5	1	0.8
76	86.0	75.0	63.0	51.0	47.0
74	56.0	47.0	38.0	28.5	24.0
70	32.0	26.5	21.0	14.2	13.0
66	21.0	17.0	13.0	10.2	9.0
64	15.0	12.5	9.8	7.8	7.1
60	11.2	9.9	8.9	8.5	7.5

Tabla 5. Constantes de velocidad de pseudo primer orden ($10^5 k_{obs}/s^{-1}$) en mezclas agua-etilenglicol para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ a distintas concentraciones de peroxidisulfato y a 298.2 K.

$$10^3 [S_2O_8^{2-}] / \text{mol dm}^{-3}$$

D	2.5	2	1.5	1	0.8
76	11.9	10.8	9.4	8.3	7.5
74	10.7	9.8	8.8	8.1	7.4
70	8.0	7.6	7.0	6.3	6.2
66	7.8	7.3	7.0	6.5	6.2
64	6.8	6.6	6.1	5.8	5.6
60	7.0	6.7	6.5	6.3	6.1

Tabla 6. Constantes de velocidad de pseudo primer orden ($10^5 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$) en mezclas agua-glicerol para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a distintas concentraciones de peroxidisulfato y a 298.2 K.

$10^3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / \text{mol dm}^{-3}$

D	2.5	2	1.5	1	0.8
76	11.0	10.2	9.4	8.5	8.2
74	11.8	11.0	10.5	9.6	9.3
70	9.6	9.1	8.3	7.8	7.5
66	6.9	6.5	5.9	5.4	5.2
64	5.9	5.5	5.0	4.7	4.5
60	4.1	3.9	3.7	3.4	3.3

Como se indicó k_{obs} , en este caso, viene dada por:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Por lo que puede obtenerse, para cada mezcla agua-codisolvente, k_2 (la constante de segundo orden) a partir de la pendiente de la representación de k_{obs} frente a $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. En la tabla 7 se recogen las constantes de segundo orden obtenidas para la reacción de oxidación.

Tabla 7. Constantes de velocidad de segundo orden ($10^2 k_2/s^{-1}mol^{-1}dm^3$) para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente a 298.2 K.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	44.0			
76	1.41	23.2	2.50	1.66
74	1.29	18.6	1.87	1.45
70	0.88	11.5	1.10	1.27
66	0.75	7.05	1.00	1.00
64	0.71	4.69	0.69	0.82
60	0.41	2.08	0.49	0.47

4.2.2. Potenciales redox.

Los potenciales, como se explicó anteriormente, fueron obtenidos frente a un electrodo de referencia de calomelanos. Para expresarlos en la escala del electrodo de hidrógeno, ha de sumarse 0.242 V a los valores obtenidos experimentalmente. Para corregir estos potenciales del potencial de unión líquida, se suma la diferencia entre el valor del potencial del ferrocinio/ferroceno en agua y en la

mezcla agua-codisolvente. En las tablas 8, 9 y 10 se recogen los potenciales de reducción para el par $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2^+ / \text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$, el par $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ y del par $\text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})^+ / \text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})$, respectivamente. Los potenciales de las tablas 8 y 9 han sido sometidos además, a una corrección de fuerza iónica que se explicará en la discusión de los resultados.

Tabla 8. Potenciales de reducción estándar referidos al electrodo normal de hidrógeno del par $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2^+ / \text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

E° / mV

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	775			
76	776	782	758	779
74	776	789	768	773
70	778	803	779	779
66	780	815	788	779
64	787	819	792	780
60	781	834	804	783

Tabla 9. Potenciales de reducción formal estándar referidos al electrodo normal de hidrógeno del par $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

E^0 / V

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua		1.040		
76	1.078	1.051	1.049	1.051
74	1.084	1.062	1.062	1.047
70	1.100	1.083	1.079	1.057
66	1.118	1.108	1.092	1.062
64	1.134	1.108	1.102	1.066
60	1.148	1.134	1.120	1.078

Tabla 10. Potenciales de reducción formal estándar referidos al electrodo normal de hidrógeno del par $\text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})_2^+ / \text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})_2$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

E^0 / mV

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua		514		
76	506	522	506	507
74	502	516	515	506
70	495	513	515	502
66	491	515	522	498
64	492	516	526	490
60	486	516	530	493

5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA.

De acuerdo con lo indicado en la introducción, las constantes de segundo orden para los procesos estudiados, k_2 , vienen dadas por:

$$k_2 = K_{IP} k_{et} \quad (2.1)$$

donde $K_{IP} = k_1 / k_{-1}$ es la constante de equilibrio de la formación del complejo precursor y k_{et} la constante de velocidad de la transferencia electrónica propiamente dicha.

Dado que las teorías de reacciones de transferencia electrónica se ocupan

de k_{et} , el primer objetivo será calcular los valores de K_{IP} para así obtener k_{et} . Se ha usado para ello el tratamiento de Eigen-Fuoss, que propone las siguientes expresiones para el cálculo de K_{IP} :

$$K_{IP} = \frac{4/3 \pi N_A d_{AD}^3}{1000} \exp(-U/RT) \quad \text{a) (2.24)}$$

$$U = \frac{N_A z_A z_D e^2}{\epsilon_s d_{AD} (1 + \kappa d_{AD})} \quad \text{b)}$$

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi N_A e^2 I}{1000 \epsilon_s RT} \right)^{1/2} \quad \text{c)}$$

donde N_A es el número de Avogadro, d_{AD} la distancia de máximo acercamiento, z_A y z_D las cargas del aceptor y donador respectivamente, e la carga del electrón, κ es el parámetro de Debye-Hückel y ϵ_s e I la constante dieléctrica estática y la fuerza iónica del medio respectivamente. Este tratamiento tiene en cuenta principalmente las interacciones electrostáticas (término exponencial). Sin embargo también considera el trabajo necesario para la formación de la cavidad donde se ubicará el complejo precursor (término preexponencial).

Por otra parte, se debe tener en cuenta que la distancia de máxima aproximación, d_{AD} , para el caso del complejo $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$, es distinta si se considera el acercamiento por el ligando bipyridilo o por el ligando ciano. Se ha optado por calcular el radio del complejo con la siguiente fórmula^{108b}: $a = 1/2(d_1 d_2 d_3)^{1/3}$; donde d_1 , d_2 y d_3 son los diámetros de los ejes de una molécula octaédrica (como lo es este complejo). Para este complejo en cuestión

$d_1 = d_2 = 2 d(\text{Fe-CN}) = 10.2 \text{ \AA}^{108b}$ y $d_3 = 2 d(\text{Fe-bpy}) = 13.6 \text{ \AA}^{108c}$. Por tanto $a = 5.6 \text{ \AA}$. Para el radio del peroxidisulfato se ha tomado el valor de 3.4 \AA^{108a} . Así, la distancia de máximo acercamiento entre el $\text{Fe(bpy)}_2(\text{CN})_2$ y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es 9.0 \AA . En el caso del Fe(bpy)_3^{2+} se tomó un radio de 6.8 \AA^{108c} siendo $d_{AD} = 10.2 \text{ \AA}$.

Las K_{IP} calculadas de esta forma se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Constantes de formación, $K_{IP}(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)$ de los complejos precursores $\text{Fe(bpy)}_2(\text{CN})_2 / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe(bpy)}_3^{2+} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para diferentes constantes dieléctricas.

D	78,5	76	74	70	66	64	60
$\text{Fe(bpy)}_2(\text{CN})_2$ $/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84
$\text{Fe(bpy)}_3^{2+} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	23.34	24.88	26.24	29.43	33.43	35.82	41.66

Como puede observarse, en el caso del complejo precursor $\text{Fe(bpy)}_2(\text{CN})_2 / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ las K_{IP} no varían al cambiar el medio. Esto proviene de que el complejo $\text{Fe(bpy)}_2(\text{CN})_2$ tiene carga cero y por tanto el factor exponencial es 1. Así, el valor de K_{IP} viene determinado por el término preexponencial, que es constante como puede observarse en la ecuación (2.24a). El hecho de que K_{IP} no varíe al cambiar el medio no es rigurosamente cierto, pero puede darse por buena

esta aproximación, porque en la formación del complejo precursor interviene una especie de carga cero y por tanto K_{IP} puede considerarse independiente de la constante dieléctrica.

Una vez calculadas K_{IP} , a partir de la ecuación (2.1), se obtiene las k_{et} , cuyos valores se recogen en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Constantes de velocidad de transferencia electrónica ($10^2 k_{et}/s^{-1}$) para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	16.8			
76	5.40	13.5	1.24	1.02
74	3.26	10.7	0.90	0.94
70	2.61	8.21	0.56	0.80
66	1.63	6.25	0.40	0.67
64	1.31	5.02	0.27	0.64
60	0.85	4.15	0.20	0.53

Tabla 3. Constantes de velocidad de transferencia electrónica ($10^3 k_{et}/s^{-1}$) para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	18.8			
76	0.57	9.32	1.00	0.67
74	0.49	7.09	0.71	0.55
70	0.30	3.91	0.37	0.43
66	0.22	2.11	0.27	0.30
64	0.20	1.31	0.19	0.23
60	0.10	0.50	0.12	0.12

La primera observación que ha de hacerse al considerar las constantes de transferencia electrónica es la gran variación entre su valor en agua ($D_s=78.5$) y en las mezclas más pobres en codisolvente orgánico ($D_s=76$). En ambas reacciones las constantes descienden un orden de magnitud desde el agua hasta la mezcla con constante dieléctrica más alta, excepto en el caso de la mezcla agua-terc-butanol. Dentro de una misma mezcla se observan descensos de las constantes más moderados y continuos.

Esta situación se ilustra claramente en las figuras 1 a 8. En ellas se representa el logaritmo neperiano de la constante de transferencia electrónica frente a dos parámetros de polaridad. Uno de ellos es el llamado Y (Grundwald-Winstein)¹⁰⁹, que es una medida del poder ionizante del disolvente. Si se representa $\ln k_{et}$ frente a Y se obtiene para todas las mezclas, excepto para la mezcla agua-terbutanol, una representación gráfica donde correlacionan todos los puntos, menos el correspondiente al agua. En las figuras 1 y 2 se recogen las representaciones para las reacciones $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectivamente en la mezcla agua-metanol. Para las mezclas agua-etilenglicol y agua-glicerol se observa el mismo comportamiento. En las figuras 3 y 4 aparecen estas representaciones para el caso de las mezclas agua-terc-butanol. En ellas el punto correspondiente al agua entra dentro de la correlación.

El otro parámetro es el $E_T(30)$ de Reichardt¹¹⁰. Este parámetro se define como la energía de transición, expresada en kcal/mol, de la banda de absorción CT (de transferencia de carga intramolecular) de mayor longitud de onda del piridinio-N-fenóxido betaína en el disolvente correspondiente. Si se representa de nuevo $\ln k_{et}$ frente a $E_T(30)$, se obtienen unas figuras análogas a las anteriores (figuras 5 a 8). En la figura 5 se representa $\ln k_{et}$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol. En la figura 7 se recoge la misma representación para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. En las mezclas agua-etilenglicol y agua-glicerol se obtienen gráficas del mismo tipo. Las figuras 6 y 8 recogen las representaciones para las mezclas agua-terc-butanol.

Estas figuras ponen de manifiesto, como ya se observó en los valores de las constantes de transferencia electrónica, que las constantes correspondientes al



agua se salen de las correlaciones, o lo que es lo mismo, en las mezclas agua-codisolvente orgánico se presenta algún fenómeno que causa una bajada brusca de la velocidad del proceso, aun cuando el medio cambia muy poco en lo que se refiere a la composición y propiedades dieléctricas. El caso del terc-butanol es especial, pero puede atribuirse a que la fracción molar de codisolvente en las mezclas es mucho menor que en las otras, como puede comprobarse en la tabla 4.

Tabla 4. Fracciones molares de codisolvente orgánico en diversas mezclas agua-codisolvente orgánico.

Mezcla	76	74	70	66	64	60
H₂O-Metanol	0.033	0.060	0.112	0.169	0.200	0.265
H₂O-Terc-butanol	0.007	0.013	0.025	0.040	0.047	0.062
H₂O-Etilenglicol	0.0278	0.0508	0.1050	0.1735	0.2145	0.2893
H₂O-Glicerol	0.0198	0.0364	0.0772	0.1312	0.1645	0.2326

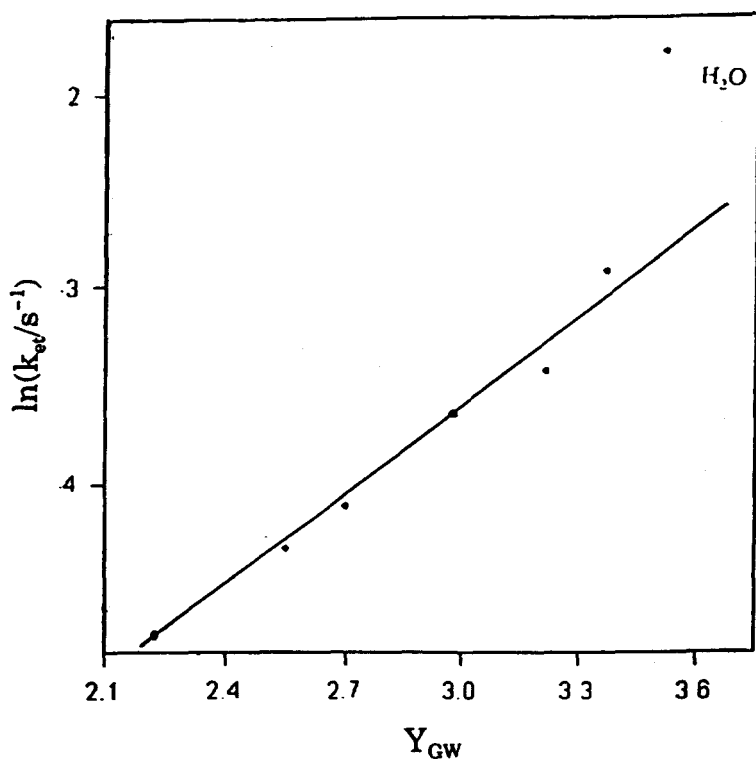


Figura 1. $\ln k_{et}$ frente Y_{GW} para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol

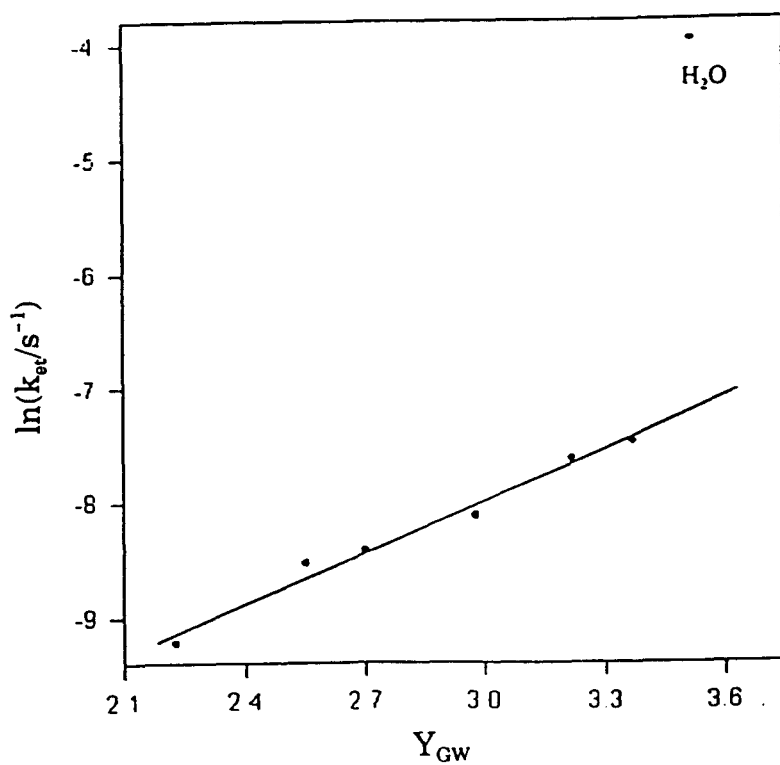


Figura 2. $\ln k_{et}$ vs Y_{GW} para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.

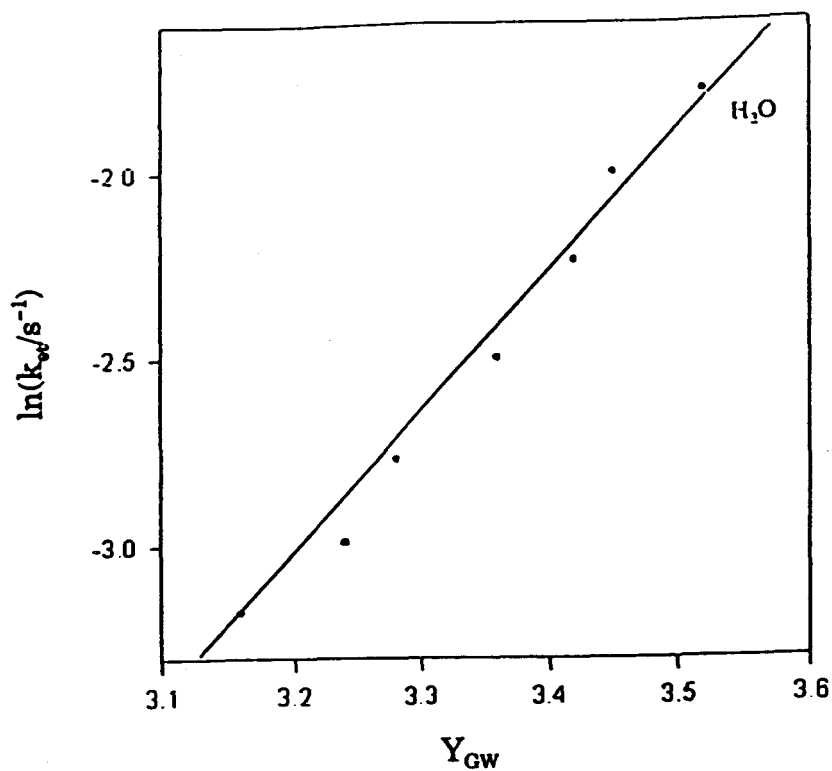


Figura 3. $\ln(k_{obs}/s^{-1})$ frente a Y_{GW} para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-terc-butanol.

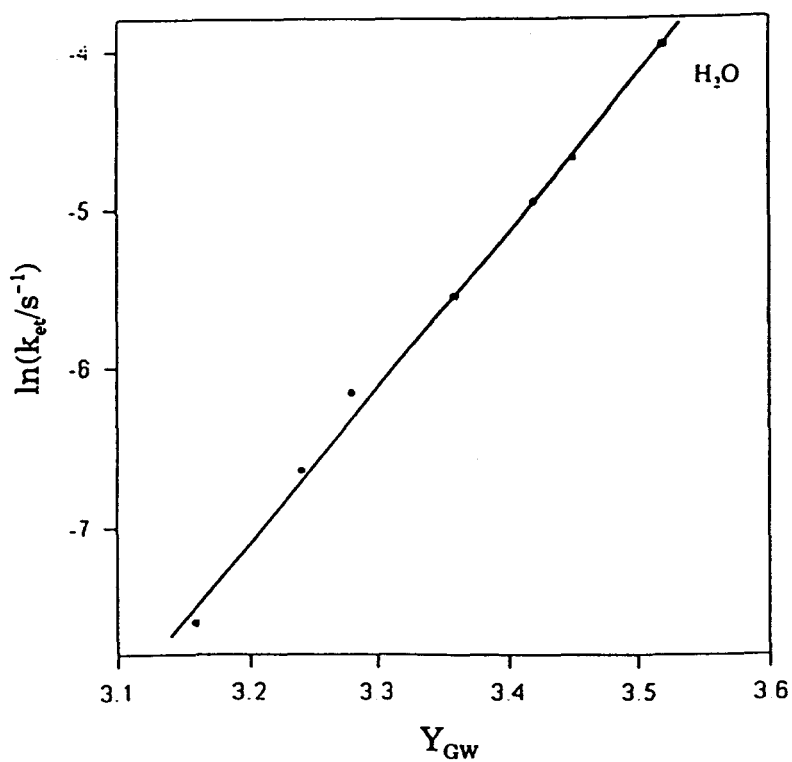


Figura 4. $\ln(k_{obs}/s^{-1})$ frente a Y_{GW} para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-terc-butanol.

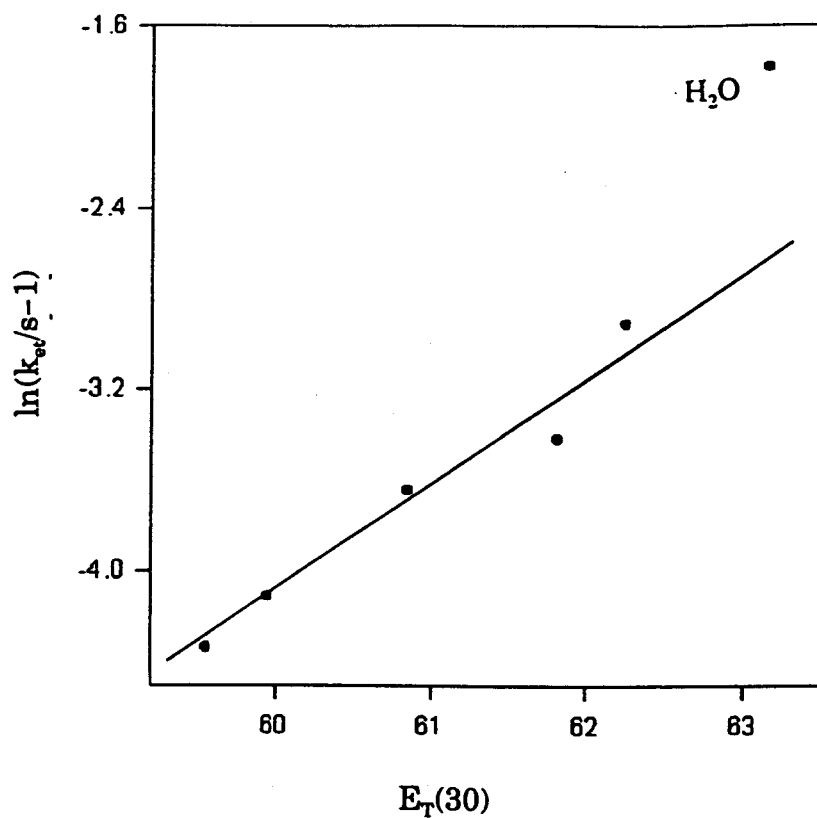


Figura 5. $\ln(k_{\text{obs}}/s^{-1})$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.

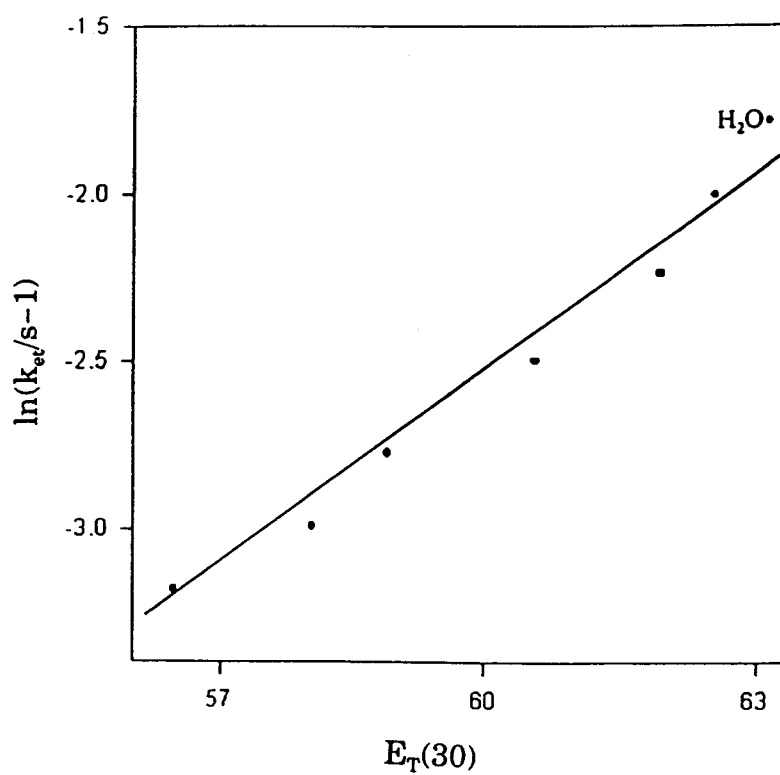


Figura 6. $\ln(k_{\text{obs}}/s^{-1})$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la mezcla agua-terc-butanol.

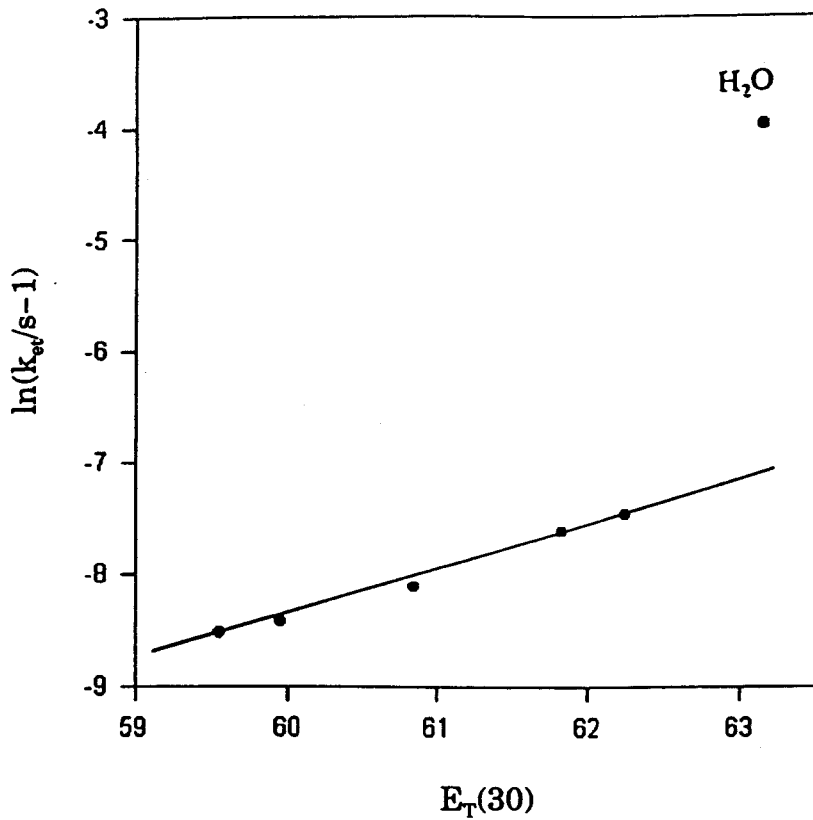


Figura 7. $\ln(k_{et}/s^{-1})$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.

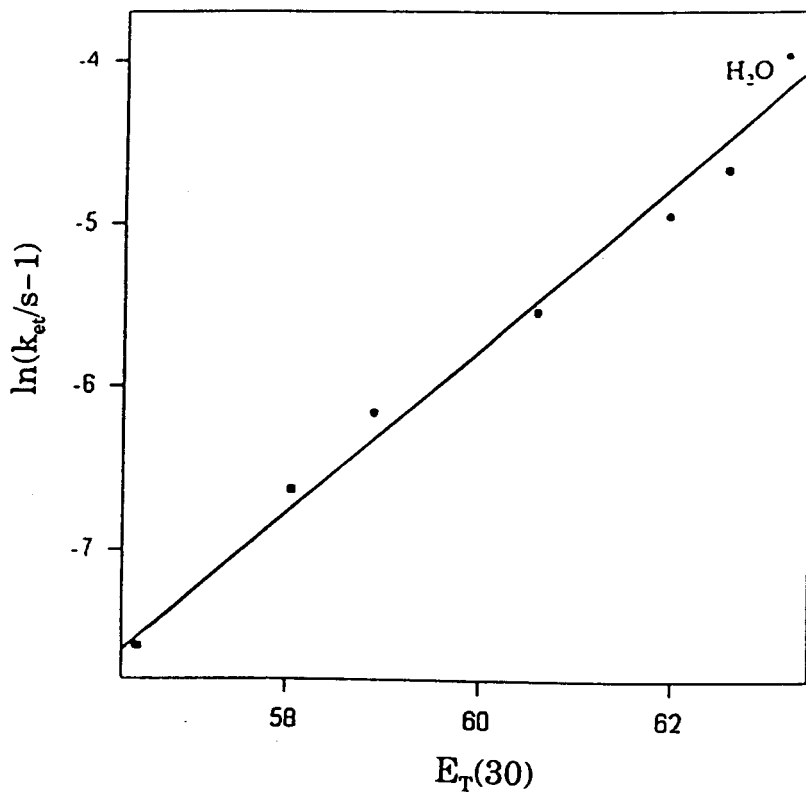


Figura 8. $\ln(k_{et}/s^{-1})$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-terc-butanol.

Estos hechos sugieren que la desviación del punto del agua puede estar relacionada con los fenómenos de solvatación preferencial. Estos fenómenos, por supuesto, sólo aparecerán en mezclas, y no en disolventes puros. Es obvio pues, que un tratamiento basado en un modelo continuo del disolvente no podría explicar estos resultados cinéticos, por lo que sería necesario considerar el disolvente desde un punto de vista molecular.

Para ello se utilizará el modelo de Marcus como punto de partida.

5.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN, λ .

La expresión de k_{et} dada por la teoría clásica de transferencia electrónica es:

$$k_{et} = \chi_{el} v_n \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (2.5)$$

donde ΔG^* , la energía de activación del proceso de transferencia electrónica, viene dada por:

$$\Delta G^* = \frac{(\Delta G^{0'} + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2.6)$$

$\Delta G^{0'}$ es la energía libre de Gibbs correspondiente al proceso complejo precursor \rightarrow complejo sucesor y λ la energía de reorganización de este mismo proceso.

El primer objetivo es calcular la energía de reorganización mediante esta segunda ecuación. Es necesario, por tanto, conocer el valor de ΔG^* , que puede obtenerse a partir de la primera ecuación, siempre que se disponga del valor del término preexponencial. Además, para calcular λ , se hace necesario tener $\Delta G^{0'}$.

Este parámetro se considerará más adelante.

En relación al cálculo del factor preexponencial puede hacerse una serie de aproximaciones que permitan obtener un valor razonable del mismo. En primer lugar, si se supone un comportamiento adiabático, es decir, que los reactivos una vez alcanzada la región de transición se transforman en productos ($P_{12}^{\circ} = 1$ en ecuación (2.25)), $\chi_{el} \approx 1$ y por tanto el factor preexponencial vendría determinado sólomente por el factor de frecuencia nuclear ν_n . Este factor viene dado por la expresión:

$$\nu_n = \left(\frac{\nu_{in}^2 \lambda_{in} + \nu_{out}^2 \lambda_{out}}{\lambda} \right)^{1/2} \quad (2.29)$$

siendo ν_{in} y ν_{out} las frecuencias características de la reorganizaciones interna y externa respectivamente. ν_{in} se considera independiente del medio de reacción. Si $\lambda_{in} \gg \lambda_{out}$ (como ocurre en este caso y se demostrará más adelante), dado que ν_{in} es alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que ν_{out} se puede suponer que:

$$\nu_n \approx \nu_{in} \quad (5.1)$$

Es decir, el factor preexponencial de la constante k_{et} está controlado por las vibraciones de los reactivos que, como se dijo anteriormente, se consideran independientes del medio de reacción y por tanto constantes. Así un valor de ν_{in} en torno a 10^{13} s^{-1} sería razonable. Se ha tomado el valor de $6.62 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ que corresponde al valor de $k_B T/h$ a 298.2 K. Sin embargo, es necesario indicar que se han realizado cálculos con valores del factor preexponencial que variaron entre 10^8 y 10^{14} . Se observó que en este rango los valores de ΔG^{\ddagger} varían, pero la tendencia es siempre la misma y, por tanto, las conclusiones que se derivan de estas tendencias no cambian.

Una vez conocido ΔG^* mediante la ecuación (2.6), el siguiente objetivo es calcular ΔG° . Esta magnitud viene dada por la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^0 + w_p - w_r \quad (2.37)$$

donde ΔG^0 es la energía libre correspondiente a la reacción reactivos \rightarrow productos, w_r el trabajo de acercamiento de los reactivos y w_p el trabajo de alejamiento de los productos. ΔG^0 viene dada por la expresión:

$$\Delta G^0 = -n F \Delta E = -n F (E_{S_2O_8^{2-}} - E_{Fe}) \quad (5.2)$$

Los potenciales redox estándar formales de los complejos de hierro se obtuvieron como se describió en la parte experimental. No obstante, ya que los potenciales fueron obtenidos a una fuerza iónica de 0.1 mol dm^{-3} y las medidas cinéticas se realizaron a fuerza iónica $0.069 \text{ mol dm}^{-3}$, para el caso del $Fe(CN)_2(bpy)_2$ y $0.00765 \text{ mol dm}^{-3}$ para el $Fe(bpy)_3^{2+}$ fue necesario realizar una corrección en ambos casos. Para realizarla se utilizó la ecuación de Debye-Hückel, que da los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_{\pm}^2 \frac{CI^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (5.3)$$

donde a es el radio del ión, I es la fuerza iónica, z la carga del ión. B y C vienen dadas por las expresiones:

$$C = (2\pi N_A \rho_A)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon_s k_B T} \right)^{3/2} \quad (5.4)$$

$$B = e \left(\frac{2\pi N_A \rho_A}{\epsilon_A k_B T} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

donde ρ_A es la densidad del disolvente, N_A el número de Avogadro y ϵ_A la constante dieléctrica del disolvente. Los potenciales redox así calculados aparecen en las tablas 8 y 9 de la parte experimental.

Los potenciales redox del par $S_2O_8^{2-} / S_2O_8^{3-}$ no se pueden obtener experimentalmente, pues la forma reducida es inestable. Por tanto, estos potenciales se han estimado de la forma siguiente: se partió del valor estimado del potencial en agua: 1,39 V^{108a}. Este valor se corrigió del efecto de la fuerza iónica ($I=0.00765 \text{ mol dm}^{-3}$). A partir de este valor, si se conocen las energías libres de transferencia del $S_2O_8^{2-}$ y $S_2O_8^{3-}$ desde el agua hasta las mezclas agua-codisolvente orgánico, se puede calcular el potencial en las mezclas. Los valores de las energías libres de transferencia para el $S_2O_8^{2-}$ son conocidas¹¹¹ y se obtuvieron a partir de medidas de solubilidades. Para la especie $S_2O_8^{3-}$ no se conocen, pues como se dijo anteriormente, es una especie inestable. Para solucionar este inconveniente se realizó la siguiente aproximación:

$$\frac{\Delta G_t (S_2O_8^{3-})}{\Delta G_t (S_2O_8^{2-})} = \frac{z^2 (S_2O_8^{3-})}{z^2 (S_2O_8^{2-})} = \frac{9}{4} \quad (5.6)$$

donde z es la carga del ion que se transfiere. Nótese que la ecuación (5.6) no supone el empleo de modelo alguno. Parte del hecho experimental de que la energía libre de solvatación de un ión es proporcional al cuadrado de su carga¹¹², como puede verse en la figura 9.

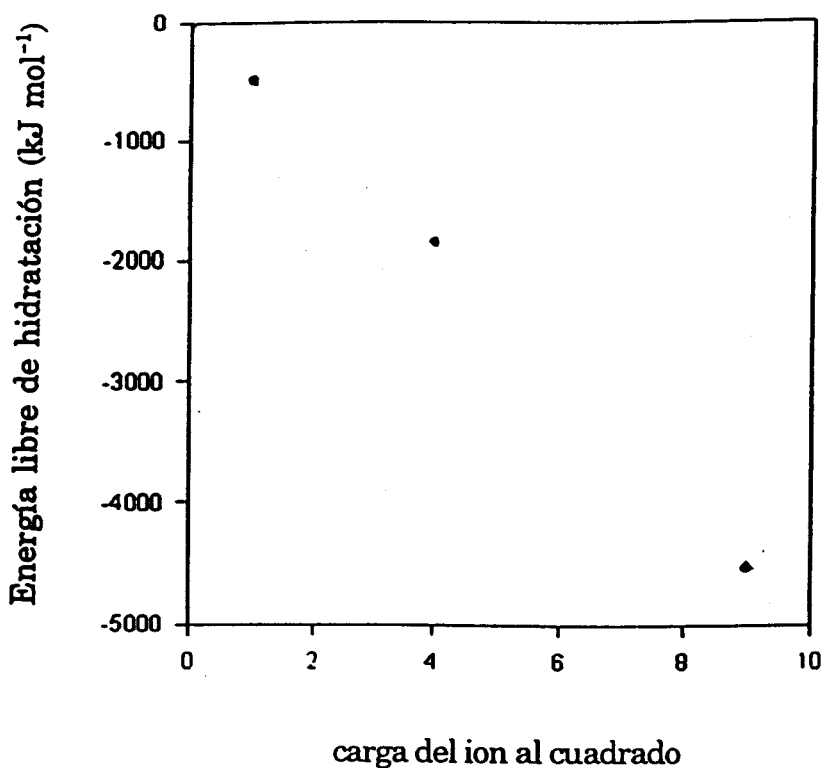


Figura 9. Energía libre de hidratación (kJ mol⁻¹) de varios iones (Li⁺, Mg²⁺ y Al³⁺) frente al cuadrado de sus cargas.

Una vez obtenidas ΔG_t se pueden calcular los potenciales formales estándar de este par mediante las ecuaciones:

$$R T \ln \gamma_t(i) = \Delta G_t(i) \quad (5.7)$$

$$E^0 = E_{H_2O}^0 + \frac{R T}{F} \ln \frac{\gamma_t(S_2O_8^{2-})}{\gamma_t(S_2O_8^{3-})} \quad (5.8)$$

Los potenciales redox del par $S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{3-}$ obtenidos mediante esta aproximación aparecen en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Potenciales formales estándar (E^0/V) del par $S_2O_8^{2-} / SO_8^{3-}$ a 298.2 K para la reacción $Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	METANOL
Agua		1.421		
76	1.418	1.437	1.405	1.425
74	1.414	1.430	1.386	1.420
70	1.406	1.421	1.368	1.410
66	1.398	1.410	1.352	1.404
64	1.393	1.405	1.341	1.401
60	1.383	1.393	1.338	1.396

Tabla 6. Potenciales formales estándar (E^0/V) del par $S_2O_8^{2-} / SO_4^{3-}$ a 298.2 K para la reacción $Fe(bpy)_2^{3+} + S_2O_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	METANOL
Agua		1.402		
76	1.400	1.416	1.386	1.406
74	1.396	1.412	1.367	1.397
70	1.388	1.402	1.350	1.392
66	1.379	1.391	1.334	1.372
64	1.374	1.386	1.322	1.382
60	1.364	1.374	1.319	1.379

Una vez obtenidos los potenciales formales estándar para el peroxidisulfato y los complejos de hierro, se necesita conocer los w_r y w_p definidos en la introducción. Para el cálculo de estos términos puede utilizarse la expresión del trabajo deducida del modelo de Eigen-Fuoss (ecuación 2.24 b y c) usando las cargas de los reactivos o de los productos según se calcule w_r o w_p . En la tabla 7 se recogen los valores de w_r y w_p para los complejos $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Tabla 7. w_r y w_p (kJ mol^{-1}), para las reacciones $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

D	78.5	76	74	70	66	64	60
Reacción $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$							
w_r	0	0	0	0	0	0	0
w_p	-3.3	-3.4	-3.5	-3.6	-3.8	-3.9	-4.1
Reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$							
w_r	-5.4	-5.5	-5.7	-5.9	-6.2	-6.4	-6.8
w_p	-12.1	-12.4	-12.7	-13.3	-14.1	-14.5	-15.3

Es necesario señalar que w_r es cero para el caso de la primera reacción porque el producto de las cargas de los reactivos es cero.

Con los valores de w_r , w_p y de ΔG^0 y mediante la ecuación (2.37) se obtienen los valores de ΔG^0 para las dos reacciones. Estos datos se recogen en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Energías libres de Gibbs (kJmol^{-1}) para el proceso complejo precursor ($\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) \rightarrow complejo sucesor ($\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2^+ / \text{S}_2\text{O}_8^{3-}$) para diversas mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	-65.59			
76	-65.33	-66.61	-65.84	-65.69
74	-65.06	-65.31	-63.15	-65.96
70	-64.26	-63.20	-60.52	-64.54
66	-63.40	-61.23	-58.27	-64.08
64	-62.35	-60.38	-56.81	-63.86
60	-62.19	-58.00	-55.66	-63.26

Tabla 9. Energías libres de Gibbs (kJmol^{-1}) para el proceso complejo precursor ($\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) \rightarrow complejo sucesor ($\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$) para diversas mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	METANOL
Agua	-41.52			
76	-37.99	-42.13	-39.45	-41.23
74	-37.18	-40.80	-36.51	-40.31
70	-35.15	-38.25	-33.53	-39.69
66	-33.02	-35.16	-31.17	-37.69
64	-31.02	-34.82	-29.32	-38.57
60	-29.34	-31.72	-27.73	-37.46

Antes de seguir adelante es interesante considerar la representación gráfica de ΔG^0 frente a algún parámetro de polaridad como el Y(Grundwald-Winstein). En las figuras 10 y 11 se recogen estas representaciones para las mezclas agua-etilenglicol para cada una de las reacciones. En las demás mezclas se observa un comportamiento similar. Lo más destacado de estas representaciones es que en ellas el punto del agua entra dentro de la correlación lineal, es decir, la energía libre de la transferencia electrónica propiamente dicha no muestra un valor anómalo en el caso del agua. Esto indica que la termodinámica del sistema no es responsable del comportamiento anómalo de las constantes de velocidad de transferencia electrónica en agua en las correlaciones de las figuras 1 a 8. Por tanto, la causa de este hecho debe atribuirse a la componente "cinética" de la energía libre de activación, es decir, a la energía de reorganización λ .

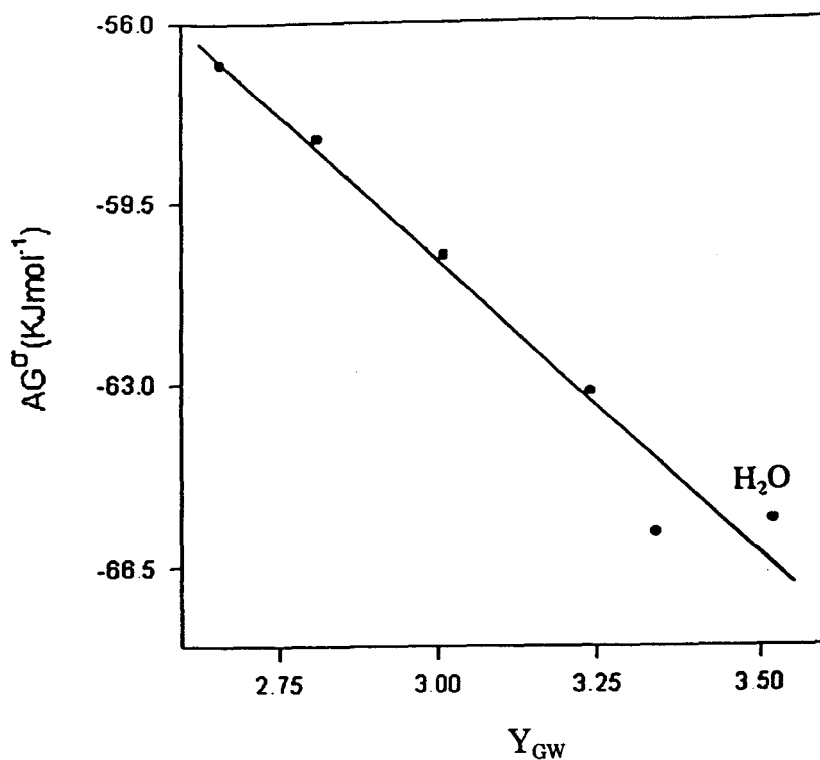


Figura 10. ΔG° (kJ mol⁻¹) frente a Y_{GW} para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la mezcla agua-etilenglicol.

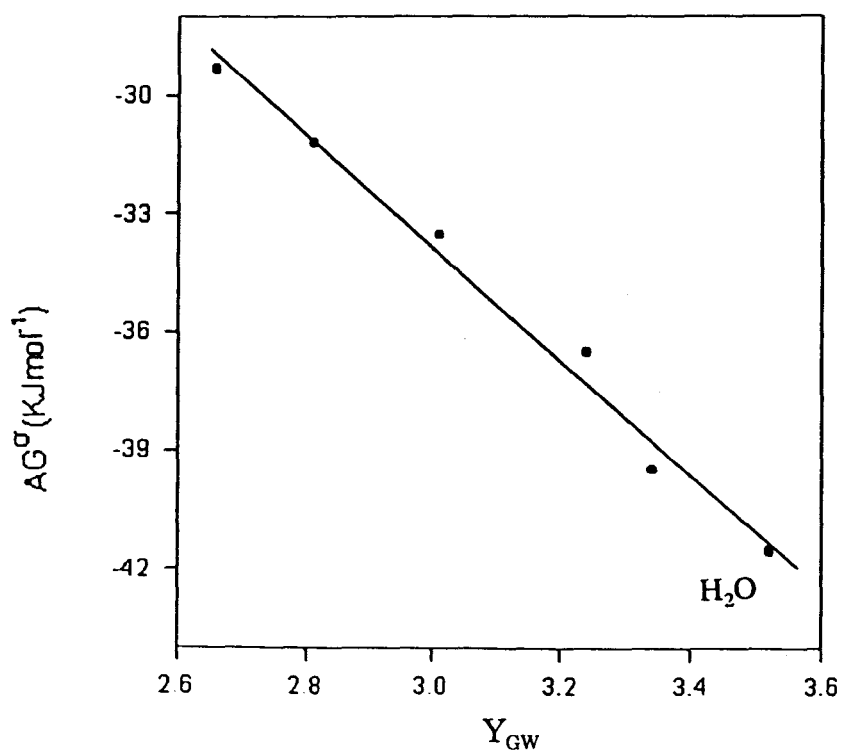


Figura 11. ΔG° (kJ mol⁻¹) frente a Y_{GW} para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la mezcla agua-etilenglicol.



Una vez conocidos los valores de ΔG^0 y utilizando la ecuación (2.6) se puede obtener fácilmente la energía de reorganización, λ . Los valores de λ así obtenidos se recogen en las tablas 10 y 11. Estos valores no se corresponden con lo esperable de acuerdo con la teoría de Marcus en la aproximación de considerar el disolvente como un dieléctrico continuo. De acuerdo con dicho tratamiento, el valor de λ para el agua debe ser mayor que para cualquier mezcla agua-codisolvente orgánico, porque en agua el factor de Pekar es máximo.

Tabla 10. Energías de reorganización ($\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$) para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	431.6			
76	442.6	435.5	458.7	460.3
74	446.5	435.6	456.9	460.4
70	448.1	434.6	457.1	460.6
66	451.5	433.9	456.5	461.5
64	451.8	434.7	458.1	461.6
60	455.6	432.3	458.8	462.5

Tabla 11. Energías de reorganización ($\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$) para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	410.8			
76	439.3	418.9	436.4	443.7
74	439.3	419.2	434.3	443.9
70	440.5	420.5	435.2	445.2
66	439.4	421.0	434.1	445.2
64	437.2	425.1	434.6	449.5
60	440.7	429.0	435.9	454.5

Nótese que, como se expuso en la introducción, la energía de reorganización es suma de dos componentes: λ_{in} , la energía de reorganización interna y λ_{out} , la energía de reorganización externa. λ_{in} es función de las constantes de fuerzas de los enlaces metal-ligando en reactivos y productos así como de la variación de la distancia de los enlaces metal-ligando cuando el centro metálico pasa de un estado de oxidación a otro. Estas constantes de fuerzas y estas distancias son prácticamente independientes del medio de reacción, por lo que, en muy buena aproximación, se puede suponer que λ_{in} es constante e independiente en todos los medios de reacción.

En cuanto a λ_{out} , Marcus propone la siguiente expresión para calcular su valor:

$$\lambda_{\text{out}} = N_A e^2 \left[\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{d_{AD}} \right] \gamma \quad (2.31)$$

Como se aprecia en la anterior expresión, λ_{out} es producto de un factor geométrico y el factor de Pekar. El factor geométrico es independiente del medio de reacción y el factor de Pekar decrece al disminuir la constante dieléctrica. Por tanto, el producto de estos dos términos, λ_{out} , debe decrecer al hacerlo la constante dieléctrica.

En conclusión, λ_{in} es independiente, y por tanto constante, al variar las características del medio y λ_{out} decrece al hacerlo el factor de Pekar. Así, la suma de las dos, λ , debería decrecer al aumentar la proporción de codisolvente. Sin embargo, los resultados obtenidos en las dos reacciones estudiadas muestran que λ aumenta, o al menos se mantiene constante, al aumentar el contenido en codisolvente. Este hecho sugiere que hay una componente energética adicional en λ_{out} que no se está teniendo en cuenta cuando se calcula λ_{out} con la ecuación (2.31), componente que, de acuerdo con lo indicado al principio de este apartado, debe tener su origen en los efectos de solvatación preferencial. De hecho, la ecuación que da λ_{out} se obtiene considerando el disolvente como un medio continuo y, por tanto, no puede tener en cuenta una contribución de carácter molecular, como la debida a la solvatación preferencial.

La influencia de la solvatación preferencial en λ_{out} puede explicarse como sigue: debido a la transferencia electrónica, los complejos de hierro cambian su carga. Este cambio trae como consecuencia una reorganización de las moléculas

del disolvente, al menos en la primera capa de solvatación (y probablemente en otras). Esto supone una energía de reorganización extra debido a que los cambios de solvatación preferencial suponen un movimiento de algunas moléculas del disolvente. Por supuesto, esta energía de reorganización extra no está presente en disolventes puros. Esta contribución adicional ha sido sugerida por Curtis y colaboradores¹¹³ a partir de medidas termodinámicas y por Hupp¹¹⁴ para transferencias electrónicas ópticas en mezclas de disolventes. También Piotrowiak¹¹⁵ y otros¹¹⁶ han explicado sus resultados en procesos de transferencias electrónicas ópticas en disoluciones de electrólitos considerando una componente extra de la energía libre de reorganización debida al movimiento traslacional de los iones. No obstante, por lo que conocemos, en la bibliografía actual no existe una referencia previa a λ_{ex} para explicar los efectos del disolvente en reacciones de transferencia electrónica. En cierto modo, esta componente adicional sería la contrapartida, en el caso de las mezclas agua-codisolvente, de la componente extra de la energía de reorganización que se observa en disoluciones de electrólitos, λ_{at} , mencionada en la introducción.

La magnitud de esta energía de reorganización adicional, a la que se llamará λ_{ex} (energía de reorganización en exceso), puede ser calculada como se indica a continuación.

5.3. CÁLCULO DE λ_{ex} , ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN DE EXCESO.

Para calcular λ_{ex} , se considerará en primer lugar la contribución de λ_{in} en todas las mezclas agua-codisolvente. Esta puede expresarse como sigue:

$$\lambda_{in} \approx \frac{\lambda_{in}^{ox} + \lambda_{in}^{red}}{2} \quad (5.9)$$

Las contribuciones de los complejos de hierro a λ_{in} han sido obtenidas por Terrettaz y colaboradores¹¹⁷: $\lambda_{in}^{ox}(\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2) = 0.04 \text{ eVmolecula}^{-1} = 3.86 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\lambda_{in}^{ox}(\text{Fe}(\text{bpy})_3) = 0.02 \text{ eVmolecula}^{-1} = 1.93 \text{ kJmol}^{-1}$. Para el peroxidisulfato $\lambda_{in}^{red}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 660 \text{ kJmol}^{-1}$ ¹¹⁸. Utilizando la expresión anterior se puede calcular λ_{in} para ambas reacciones. Los valores están recogidos en la tabla 12.

Tabla 12. Energías de reorganización interna ($\lambda_{in}/\text{kJmol}^{-1}$) para las reacciones $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Reacción	Energía de reorganización interna (kJ mol^{-1})
$\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	332
$\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	331

La contribución del disolvente a la energía de reorganización, a la que se llamará λ_o , se calcula fácilmente a partir de la diferencia entre λ (energía de reorganización total) y λ_{in} . λ_o contiene la energía de reorganización externa (de Marcus), a la que se llamará $\lambda_{o(calc)}$, y la contribución extra que queremos calcular. Es decir:

$$\lambda_o = \lambda_{o(calc)} + \lambda_{ex} \quad (5.10)$$

Por tanto, si se obtiene $\lambda_{o(calc)}$, la diferencia entre λ_o y $\lambda_{o(calc)}$ da la energía de reorganización de exceso, λ_{ex} . Marcus propone la ecuación (2.31) para el cálculo de la energía de reorganización $\lambda_{o(calc)}$. En esencia, y como se explicó con anterioridad, esta ecuación permite calcular de $\lambda_{o(calc)}$ a partir del producto de un factor geométrico (FG) y el factor de Pekar. En este estudio, el factor geométrico no se obtuvo a partir de la expresión de Marcus, pues es muy sensible al valor de los radios de los iones, y se optó por un cálculo alternativo. Dado que en agua pura no existe la componente adicional de λ , λ_{ex} , la energía de reorganización externa se obtiene directamente al restar $\lambda - \lambda_{in}$. En este caso, el factor geométrico F.G. puede expresarse de la siguiente forma: $FG = (\lambda - \lambda_{in})_{(H_2O)} / \gamma_{(H_2O)}$. Así, para la reacción $Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$ el factor geométrico es 179 kJmol^{-1} y para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ vale 144 kJmol^{-1} . Ya solo queda multiplicar estos factores geométricos por el factor de Pekar de cada mezcla para obtener $\lambda_{o(calc)}$ en dichas mezclas. En las tablas 13 y 15 se recogen los valores de λ_o y $\lambda_{o(calc)}$ y en las tablas 14 y 16 los valores de λ_{ex} . Para la reacción $Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$, en el caso de las mezclas agua-terc-butanol y etilenglicol, λ se consideró constante para el cálculo de λ_o pues los valores difieren en 2 ó 3 kJ mol^{-1} de un medio a otro y sin

tendencia ninguna. Para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ocurre lo mismo en la mezclas agua-metanol y agua-etilenglicol.

Tabla 13. Energías de reorganización externas calculadas a partir de $\lambda - \lambda_{\text{in}}$, λ_o y según Marcus, $\lambda_{o(\text{calc})}$ (kJ mol^{-1}), para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL		T-BUTANOL		ETILENGLICOL		GLICEROL		
	λ_o	$\lambda_{o(\text{calc})}$	λ_o^*	$\lambda_{o(\text{calc})}$	λ_o^*	$\lambda_{o(\text{calc})}$	λ_o	$\lambda_{o(\text{calc})}$	
Agua		$\lambda_o = 99.1$				$\lambda_{o(\text{calc})} = 99.1$			
76	110	98.2	102.4	98.0	125.6	97.1	128	96.7	
74	115	97.9	102.4	97.7	125.6	96.1	128	95.4	
70	116	97.5	102.4	96.7	125.6	94.0	128	92.7	
66	119	97.0	102.4	96.0	125.6	92.0	129	90.1	
64	120	96.8	102.4	95.7	125.6	91.0	129	88.7	
60	124	96.4	102.4	94.8	125.6	89.5	130	86.5	

Tabla 14. Energías de reorganización de exceso, λ_{ex} (kJ mol⁻¹), para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua				
0				
76	11.8	4.4	28.5	31.3
74	17.1	4.7	29.5	32.6
70	18.6	5.7	31.5	35.3
66	22.1	6.4	33.5	39.0
64	23.3	6.7	34.5	40.3
60	27.7	7.6	36.1	43.5

Tabla 15. Energías de reorganización externas calculadas a partir de $\lambda - \lambda_{\text{in}}$, λ_o y según Marcus, $\lambda_{o(\text{calc})}$ (kJ mol⁻¹), para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL		T-BUTANOL		ETILENGLICOL		GLICEROL	
	λ_o^*	$\lambda_{o(\text{calc})}$	λ_o	$\lambda_{o(\text{calc})}$	λ_o^*	$\lambda_{o(\text{calc})}$	λ_o	$\lambda_{o(\text{calc})}$
Agua					$\lambda_o = 79.8$		$\lambda_{o(\text{calc})} = 79.8$	
76	108.4	79.2	87.9	79.0	104.1	78.2	112.7	78.0
74	108.4	79.0	88.2	78.8	104.1	77.5	112.9	76.9
70	108.4	78.6	89.5	77.9	104.1	75.8	114.2	74.8
66	108.4	78.2	90.0	77.4	104.1	74.2	114.2	72.6
64	108.4	78.0	94.1	77.2	104.1	73.4	118.5	71.5
60	108.4	77.7	98.0	76.4	104.1	72.1	123.5	69.7

Tabla 16. Energías de reorganización de exceso, λ_{ex} (kJmol⁻¹), para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico.

D	METANOL	T-BUTANOL	ETILENGLICOL	GLICEROL
Agua	0			
76	29.2	8.9	25.9	34.7
74	29.4	9.4	26.6	36.0
70	29.8	11.6	28.3	39.4
66	30.2	12.7	30.0	41.6
64	30.4	16.9	30.7	47.0
60	30.7	21.6	32.0	53.7

Como puede verse en las tablas 14 y 16, λ_{ex} aumenta al crecer la proporción de codisolvente orgánico. En la gráfica 12 se representa λ_{ex} frente a la fracción molar de etilenglicol para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Se observa un aumento de λ_{ex} al crecer X_s (fracción molar de codisolvente). Esto apoya la hipótesis de que esta componente se debe a un efecto de solvatación preferencial, puesto que, al ser el medio más rico en el componente orgánico, mayor es λ_{ex} , como sería de esperar teniendo en cuenta que esta componente es debida a la presencia del mismo.

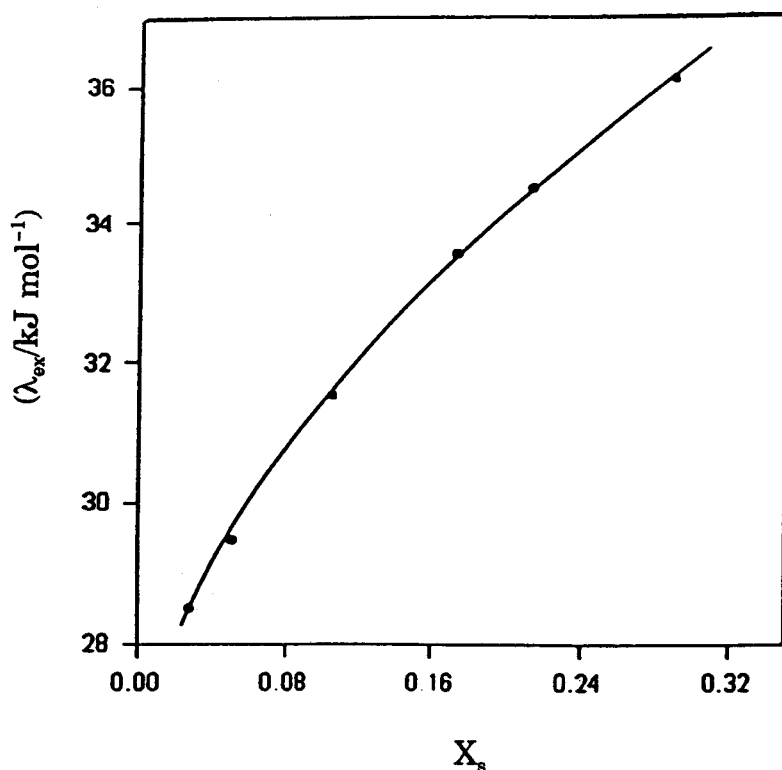


Figura 12. Energía de reorganización de exceso ($\lambda_{ex}/\text{kJ mol}^{-1}$) frente a la fracción molar de etilenglicol para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la mezcla agua-etilenglicol.

Antes de seguir adelante conviene puntualizar lo siguiente: el alto valor de λ_{in} sugiere que en el estado de transición debe producirse un alargamiento considerable del enlace del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. En los procesos de transferencia electrónica con estas características disociativas podría pensarse que λ_{in} no es independiente del disolvente, de tal manera que los fenómenos que se observan fueran debido a los efectos del medio en este proceso. Para descartar esta posibilidad se han representado en la figura 13 la energías de reorganización, λ , frente a los valores

de este mismo parámetro correspondiente a un proceso no disociativo, la transferencia electrónica en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NC Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ que, de hecho, tiene un valor muy pequeño de la energía de reorganización interna (los valores de λ en este caso han sido obtenidos por otros investigadores de nuestro grupo). Puede verse que existe una correlación entre ambos conjuntos de datos, lo que descarta, en nuestro caso, la influencia del disolvente en λ_{in} .

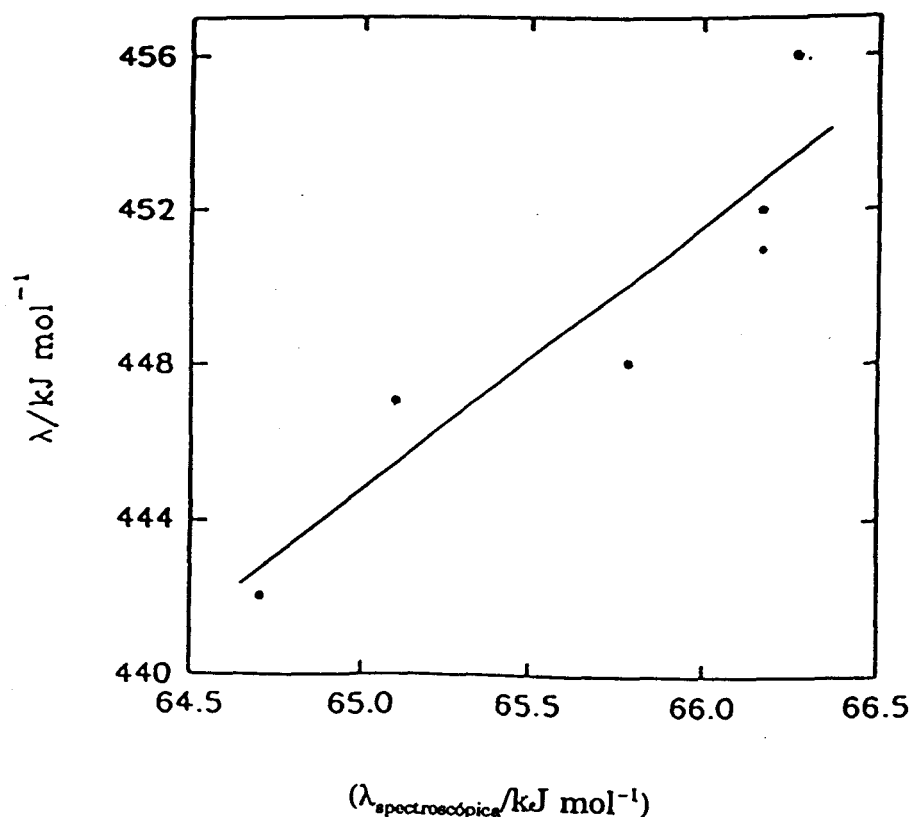


Figura 13. Energía de reorganización ($\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$) para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente a la energía de reorganización obtenida a partir de medidas espectroscópicas ($\lambda_{\text{espectroscópica}}/\text{kJ mol}^{-1}$) en la mezcla agua-metanol.

Dado que para el cálculo de λ y λ_{ex} se ha hecho uso de varias aproximaciones, parece conveniente considerarlas con cierto detalle. Para ello se han sometido estos resultados a una prueba a fin de corroborar la interpretación que se ha hecho. Esta prueba ha sido la siguiente: calcular $\ln k_{et}$ mediante la ecuación (5.11):

$$\ln k_{et(\text{calc})} = \ln A - \frac{(\lambda - \lambda_{ex} + \Delta G^{0'})^2}{4R(\lambda - \lambda_{ex})T} \quad (5.11)$$

Esta ecuación es la (2.5), donde se han tomado logaritmos neperianos en ambos términos y se ha expresado ΔG^* según la teoría de Marcus, sustituyendo λ por $\lambda - \lambda_{ex}$, es decir, se ha eliminado la energía de reorganización de exceso. Por tanto, si se representa $\ln k_{et}$ calculada de esta forma frente a los parámetros de polaridad Y_{GW} y $E_T(30)$, sería de esperar que, ahora, correlacionara el punto del agua, ya que se ha eliminado la componente de exceso, causante de la desviación de este punto. En las figuras 14, 15, 16 y 17 se muestran algunas de estas representaciones. Como se puede observar, el punto del agua entra dentro de la correlación. Puesto que en estas nuevas representaciones se ha eliminado la contribución de λ_{ex} , puede concluirse que este comportamiento apoya la hipótesis de la existencia y naturaleza de λ_{ex} .

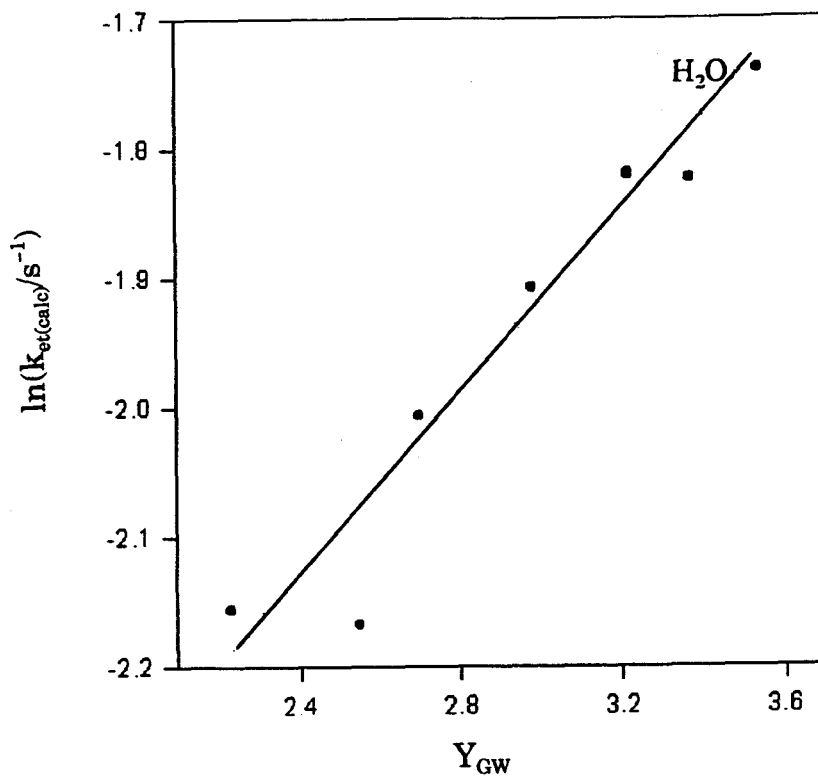


Figura 14. $\ln k_{et(calc)}$ frente a Y_{GW} para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.

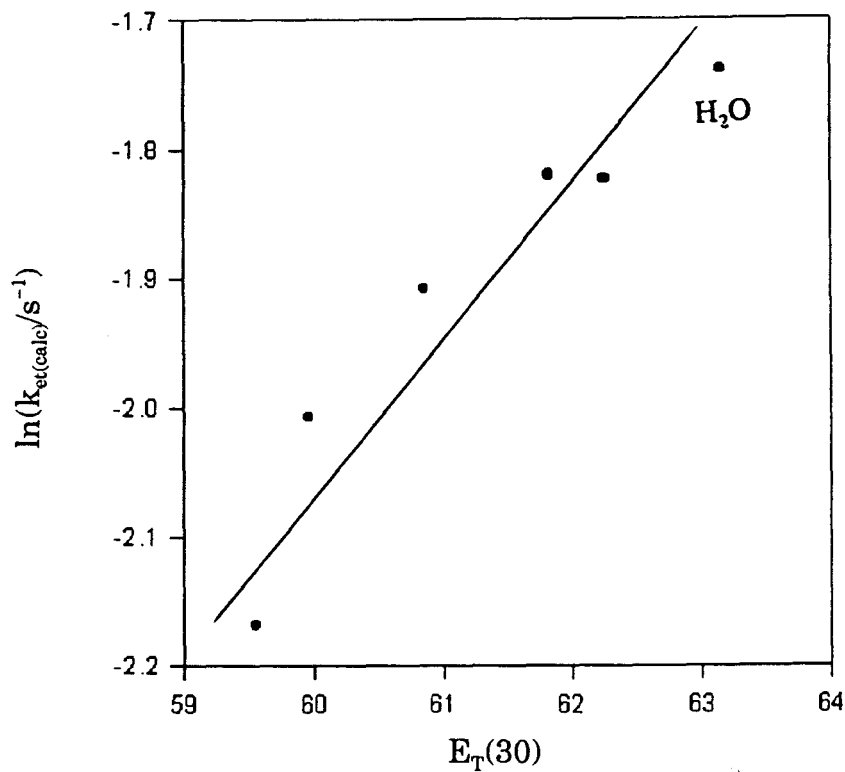


Figura 15. $\ln k_{et(calc)}$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $Fe(bpy)_2(CN)_2 + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.

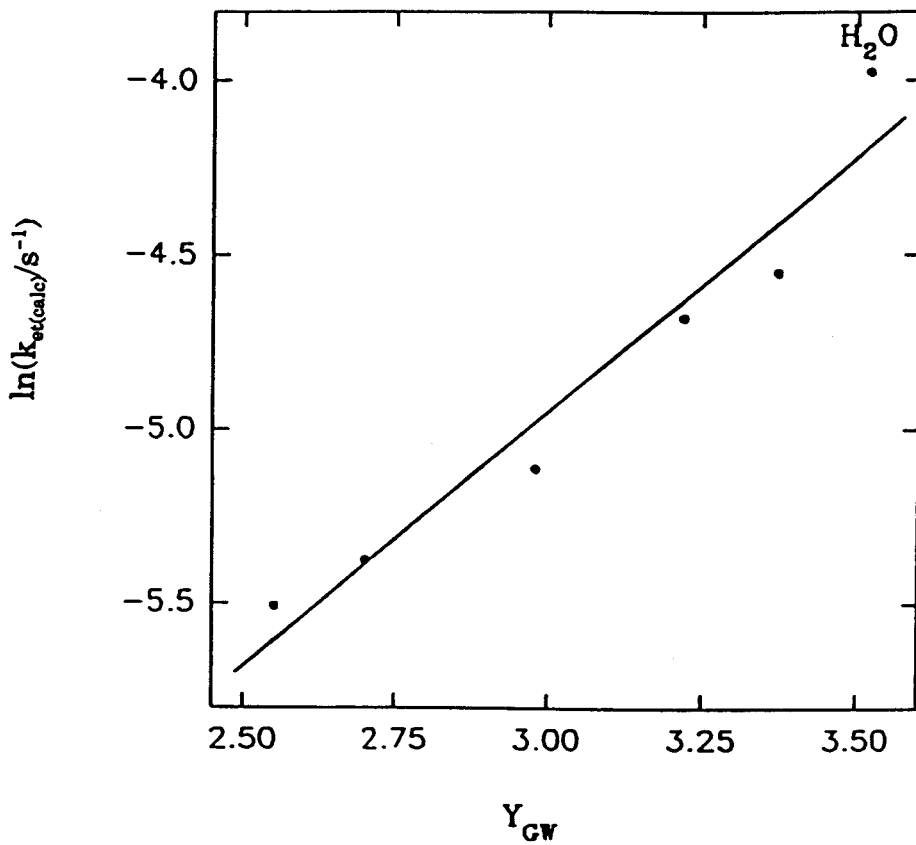


Figura 16. $\ln k_{et(calc)}$ frente a Y_{GW} para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.

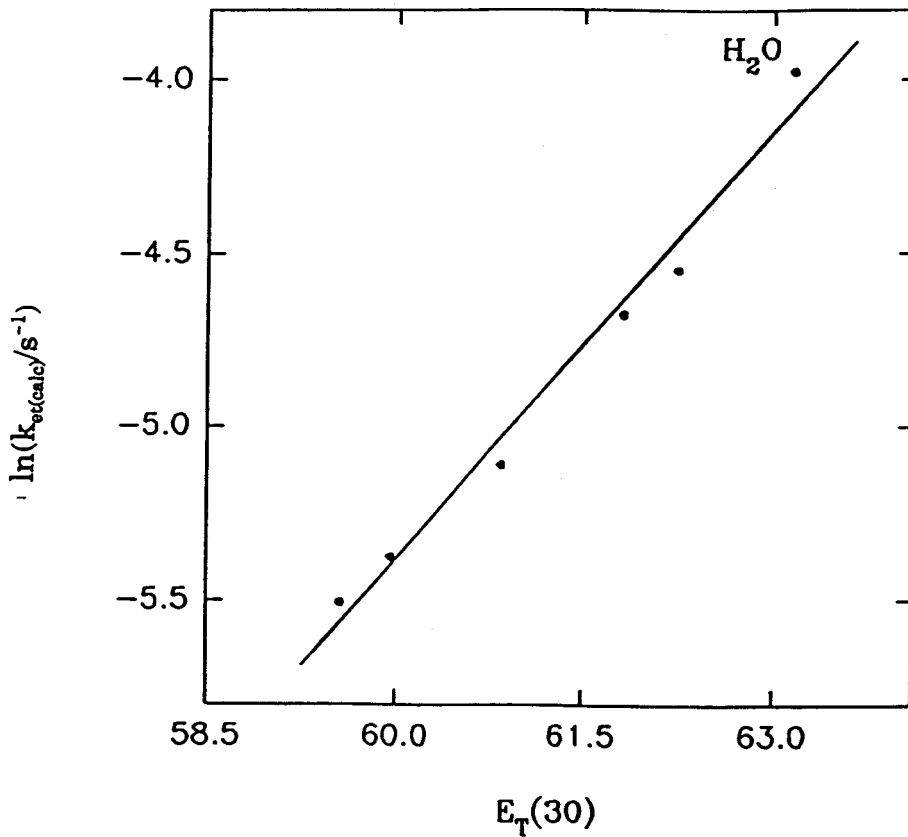


Figura 17. $\ln k_{et(calc)}$ frente a $E_T(30)$ para la reacción $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en la mezcla agua-metanol.



Los análisis anteriores permiten una explicación adicional de los efectos del disolvente.

Para la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ puede indicarse que en todas las mezclas, el descenso en la constante de velocidad al aumentar la proporción de codisolvente está provocado por el crecimiento de ΔG^0 al decrecer la constante dieléctrica, es decir, la reacción se hace menos favorable termodinámicamente, al aumentar la proporción de codisolvente orgánico. En las mezclas agua-metanol, además, λ_{ex} , la energía de reorganización de exceso, aumenta en mayor medida que $\lambda_{\text{o(calc)}}$, la energía de reorganización externa (de Marcus), decrece y esto provoca que la componente cinética de la energía libre de activación también contribuya al descenso de la constante de velocidad de la reacción.

En la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ el factor termodinámico de la energía libre de activación vuelve a determinar el descenso de la velocidad de la reacción. En las mezclas agua-metanol y agua-etilenglicol la componente cinética, λ , es prácticamente constante para las diferentes mezclas y, por tanto, no influye en el descenso de la constante de velocidad que se observa. Como la componente termodinámica, ΔG^0 crece cuando aumenta la proporción de codisolvente, es esta la que produce la disminución de la constante de velocidad observada. En las otras dos mezclas, agua-terc-butanol y agua-glicerol, λ_{ex} aumenta en mayor medida que $\lambda_{\text{o(calc)}}$ decrece, y esto hace que la componente cinética de la energía de activación, λ , contribuya junto con la componente termodinámica al descenso de la constante de velocidad de reacción observado.

6. CONCLUSIÓN

Del estudio llevado a cabo sobre las reacciones $\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ puede concluirse:

En las mezclas agua codisolvente orgánico existe una componente extra en la energía de reorganización externa, a la que se ha llamado λ_{ex} , que es debida a fenómenos de solvatación preferencial y que contribuye sensiblemente a la energía de reorganización total.

λ_{ex} aumenta con la proporción de codisolvente orgánico, lo que apoya la idea de que es debida a un fenómeno de solvatación preferencial.

Esta componente no puede ser tomada en cuenta por un modelo que considere el disolvente como un dieléctrico continuo, ya que un modelo así no considera el carácter molecular del disolvente, íntimamente ligado a los fenómenos (de solvatación preferencial) que son la causa de esta componente extra de la energía de reorganización.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Fleming, G.R. y Wolynes P.G.; *Physics Today*, **36** (1990).
2. Aviram, A.; *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 1615 (1992).
3. Todd, M. D., Mikkelsen, K. V., Hupp, J. T. y Ratner, M. A.; *New. J. Chem.*, **15**, 97, (1991).
4. Burgess, J. y Pelizzetti, E.; *Prog. React. Kinet.*, **17**, 1, (1992).
5. Bodek, I. y Davies, G.; *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 269, (1974).
6. Meyer, T.J. en "Mixed Valence Compounds" editado por Brown, D.N., D. Reidel Pub. Co. (1980) pag. 88.
7. Ohashi, K., Yamamoto, K. Suzuki, t. y Kurimura, Y.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3363, (1971).
8. Anderson, K. A. y Wherland, S.; *Inorg. Chem.*, **29**, 3822, (1990).
9. La primera parte del tratamiento en esta sección está inspirado en un tratamiento similar dado en el libro de K. J. Laidler "Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill (1965), páginas 205 y siguientes.
10. Galán, M.; PhD Tesis (Sevilla) (1991).
11. Marcus, R. A. y Sutin, N.; *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985).
12. Sutin, N.; *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2717 (1980).
13. Haim, A. y Sutin, N.; *Inorg. Chem.*, **15**, 476-8 (1976).
14. Rodríguez, A., Bejarano, M., Fernández-Boy, E., Graciani, M. M., Sánchez F. y Moyá, M. L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 591 (1992).
15. Pitzer, K. S. y L. F. Silverter, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1239 (1978).
16. Borchardt, D. y Wherland, S.; *Inorg. Chem.*, **23**, 2537 (1984).
17. Endicot, J. F. y Rasamani, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5252 (1984).
18. Ulstrup J. y Jortner, J.; *J. Chem. Phys.*, **63**, 4385 (1973).

19. Bunks, E., Wilkins, R. G. Isied, S. y Endicott, J. F. ; *A. C. S. Symp. Ser. No.* 198, 213 (1982).
20. Sutin, N.; *J. Phys. Chem.*, **64**, 1766 (1960).
21. Liu, J., Schmid, J. A. y Bolton, J. R.; *J. Phys. Chem.*, **95**, 6924 (1991)
22. Hupp, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1563 (1990).
23. T. W. Swaddle; *Inorg. Chem.* **29**, 5017 (1990).
24. Sahami, S. y Weaver, M. L.; *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 35 (1981).
25. Bowler, B.E. Raphael, A. L. y Gray, H. B.; *Prog. Inorg. Chem.*, **38**, 259 (1990).
26. Geselowitz, D.A.; *Inorg. Chem.*, **26**, 4135 (1987).
27. Ferriera, I.C. y A. Harriman; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **75**, 874 (1979).
28. Bell, "The Tunnel Effect in Chemistry", págs. 139-40 y 178.
29. Endicott, J. F.; *J. Phys. Chem.*, **90**, 3740 (1987).
30. Mikkelsen, K.V. y Ratner, M A.; *J. Phys. Chem.*, **93**, 1759, (1989).
31. Kramers, H. A.; *Physica*, **7**, 284 (1940).
32. Barbara, P. F. y Jarzeba, W.; *Acc. Chem. Res.*, **21**, 195 (1988).
33. Simon, J. D.; *Acc. Chem. Res.*, **21**, 128 (1988).
34. Hynes, J. T.; *J. Phys. Chem.*, **90**, 3701, (1986).
35. Kang, T.J., Kahlow, M.A. Giser, D., Swallen, S., Nagarajan, V. Jarzeba, W. y Barbara, P.F.; *J. Phys. Chem.*, **92**, 6800 (1988).
36. McMannis, G.E., Mishra, A.K. y Weaver, M.J.; *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 815 (1990).
37. Weaver, M.L. y Mc Mannis, G.E.; *Acc. Chem. Res.*, **23**, 294 (1990).
38. Zaleski, J.M., Chang, Chi K., Leroi, G.E., Cukier, R.I. y Nocera, D.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3564 (1992).

39. Weaver, M.J.; *Chem. Rev.*, **92**, 463 (1992).
40. Ovchinnikova, M.Ya.; *Teor. Eksper. Khim.*, **17**, 651 (1981).
41. Zusman, L.D.; *Chem. Rev.*, **49**, 295 (1980).
42. Fawcett, W.R. y Foss, C.A.; *J. Electroanal. Chem.*, **270**, 103 (1989).
43. Nielson, R.M., McMannis, G.E., Safford, L.K y Weaver, M.L.; *J. Phys. Chem.*, **93**, 2152 (1989).
44. Weaver, M.J., McMannis, G.E., Jarzeba, W. y Barbara, P. F.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 1715 (1990).
45. Gennett, T., Milner, D.F. y Weaver, M.J.; *J. Phys. Chem.*, **89**, 2787 (1985).
46. Phelps, D.K. y Weaver, M.J.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 7187 (1992).
47. Van der Zwann, G. y Hynes, J.T.; *J. Phys. Chem.*, **89**, 4181 (1985).
48. Bagchi, B.; *Annual Rev. Phys. Chem.*, **40**, 115 (1989).
49. McMannis, G.E. y Weaver, M.J.; *J. Chem. Phys.*, **90**, 912 (1989).
50. Rips, I. y Jortner, J. *J. Chem. Phys. Lett.*, **133**, 411 (1989).
51. McGuire, M. y Mc Lendon, G.; *J. Phys. Chem.*, **90**, 2549 (1986).
52. Opallo, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 339 (1986).
53. Maroncelli, M.; Castner, E.W., Bagchi, B. y Fleming, G.R.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **85**, 199 (1988).
54. Nielson, R.M., McMannis, G.E., Golovin, M.N. y Weaver, M.J.; *J. Phys. Chem.*, **90**, 3441 (1988)
55. Grampp, G., Kapturkiewicz, A. y Jeanicke, W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 439 (1990).
56. Fawcett, W.R. y Foss, C.A.; *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 71 (1991).
57. Su. S.G. y Simon, J.D.; *J. Phys. Chem.*, **91**, 2693 (1987).

58. Barbara, P.F. y Jarzeba, W; *Adv. Photochem.*, **15** , 1 (1990).
59. Walker, G.C. Akesson, E., Johson, A.E., Levinger, N.E. y Barbara, P.F.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 3728 (1992).
60. McMannis, G.E., Golovin, M.N. y Weaver, M.J.; *J. Chem. Phys.*, **90**, 6563 (1986).
61. Van der Zwaan, G. y Hynes, J.T; *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 367 (1983).
62. Chapman, C.F. y Maroncelli, M.; *J. Phys. Chem.*, **95**, 9095 (1991).
63. Bagchi. B., Chandra, A. y Fleming, G.R.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 5197 (1990).
64. Rips, I., Klafter, J. y Jortner, J.; *J. Chem. Phys.*, **88**, 3246 (1988).
65. Nielson, R.M. y Wherland, S.; *Inorg. Chem.*, **23**, 1338 (1984).
66. Powers, M.J. y Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4393 (1978).
67. Brunshwig, B.S., Ehrenson, S. y Sutin, N.; *J. Phys. Chem.*, **90**, 3657 (1986).
68. Powers, M.J. y Meyer, T.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1289 (1980).
69. Cannon, R.D.; *Adv. Inorg. Chem. y Radiochem.*, **21**, 179 (1978).
70. Krishtalik, L.I.; "Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes", Consultants Bureau, New York, (1986).
71. Warshel, A. y Parson, W.; *Annual Rev. Phys. Chem.*, **42** , 279 (1991).
72. Harrer, W., Gramp, G. y Jaennicke, W.; *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 263 (1984).
73. Beattie, J.K. y Smolenaers, P.L.; *J Phys. Chem.*, **90**, 3684 (1986).
74. Lay, P.A.; *J. Phys. Chem.*, **90**, 878 (1986).
75. Rshuman., P. y Brown, T.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3632 (1987).
76. Abbott, A.P. y Rusling, J.F.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 8910 (1990).
78. Declémy, A., Rulliere, C. y Kottis, P.; *Laser Chem.*, **10**, 413 (1990).
79. Curtis, J.C., Blackbourn, R.L., Ennix, K.S., Hu, S. y Roberts, J.A.; *Inorg.*

Chem., **28** 3791 (1989).

80. Katriel, J. y Ratner, M.A.; *J. Phys. Chem.*, **93**, 5065 (1989).

81. Enomoto, Y., Kakitani, T. y Yoshimori, A.; *Chem. Phys.Lett.*, **178**, 235 (1991).

82. Fawcett, W.R. y Blum, L.; *Chem. Phys.Lett.*, **187**, 173 (1991).

83. Kolling, O.W.; *J. Phys. Chem.*, **95**, 3950 (1991).

84. Kjaer, A.M. y Ulstrup, J.; *Inorg. Chem.*,**25**, 644 (1986).

85. Kornyshev, A.A. y Ulstrup, J.; *Chem. Phys. Lett.*,**126**, 74

86. Kakitani, T., Yoshimori, A. y Mataga, N.; *J.Phys. Chem.*,**96**, 5385, (1992).

87. a) Marcus, R.A.; *J. Chem. Phys.*,**43**, 133 (1982). b) German. E.D. y Kuznetsov, A.M.; *Elektrokimiya*, **23**, 1560 (1987).

88. Kuznetsov, A.M., Phelps, D,K. y Weaver, M.J.; *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 815 (1990).

89. German. E. D. y Kuznetsov, A.M.; *Elektrokimiya*, **23**, 1560 (1987).

90. Waisman, E., Worry, G. y Marcus, R.A.; *J. Electroanal. Chem.*,**82**, 9 (1978).

91. Gutman, V., Resh, G. y Linert, V.; *Coord. Chem. Rev.*,**43**, 133 (1982).

92. Sutin, N.; *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 441 (1983).

93. Lay, P.A. McAlpine, N.S., Hupp, J.T., Weaver, M.J. y Sargeson, A.M.; *Inorg. Chem.*, **29**, 4322 (1990).

94. Mark, J., Hoddenbagh, A. y McCartney, D.A.; *Inorg. Chem.*, **29**, 245 (1990).

95. Beltrán, J. y Sánchez Burgos, F.;*J. Chem.Ed.*,**61**, 416 (1984).

96. Burgess,J.; *J.Chem.Soc.; A*, 2114 (1970).

97. Blandamer, M.J., Burgess,J.y Haines,R.I.; *J.Chem.Soc.Com.*, 963 (1978).

98. Blandamer, M.J., Burgess,J., Reed,N.V., Wellings,P.; *J.Inorg.Nucl.Chem.*; **43**(12), 3245 (1981).

99. Ahmad Al-Alousy et al.; *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*; **89** (7), 1041 (1993).
100. Muñoz,E., Graciani,M.M., Jiménez,R., Rodríguez,A., Moyá,M.L. y Sánchez,F.; *Int. J. Chem: Kinet*; **26**, 299, (1994).
101. Burgess,J.;*J.Chem.Soc.*; A, 2571 (1968).
102. Irvine D.H., 2977 (1959).
103. Schildt,A.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **82**, 3000 (1960).
104. Burstall,F.H. y Nyholm,R.S.; *J. Chem. Soc.*; **82**, 3570 (1952).
105. Burgess J., *Spectroquimica Acta*, **26 A**, 1369, 1374 (1970).
106. Schumann H., *J. Organometalic Chem.*, 3000, **82** (1985).
107. Matamoros-Sánchez M.S., López-Cornejo P., Pérez P., Prado-Gotor R., de la Vega R., Moyá M.L. y Sánchez F.; (en prensa).
- 108.a)Fürholz U. y Haim A.; *Inorg.Chem*;**26**,3243, (1987); b) Curtis J.C. y Meyer T.J.; *Inorg.Chem*, **21**, 1562, (1982); c) Kremer E., Cha G., Morkevivius M., Seaman M., y Haim A.; *Inorg.Chem.*, **23**, 3028 (1984).
109. a)"Solvent Efects in Organis Chemistry"C. Reichardt, Nueva York, 1979, capítulo 7. b) Moyá M.L. y Sánchez F., *Int. J. Chem. Acta*,**25**, 891,899 (1993)
110. a)"Solvent Efects in Organis Chemistry"C. Reichardt, Nueva York, 1979, capítulo 7. b) Sindreu R.J., Moyá M.L., Sánchez Burgos F. y González A.G., *J. Solution Chem.*, **25**, 3, (1996).
- 111.a)BlandamerM.J.,BurguessJ.,*Can.J.Chem.*,**61**,1361(1983);b)MarcusY.;*Naturforsch Z.*,**50A**,51 (1995);c)Rodríguez A.,Carmona C., Muñoz E., Sánchez F. y Burgess J.,*Trans.Met.Chem.*;**16**,535 (1991);d)Carmona C.,Sánchez F., Rodriguez A. y Burgess J.;*J.Chem.Soc.Faraday Trans.*;**86**,3731 (1990).
112. "Ion Solvation" Marcus Y., Wiley, London, 1985, capítulo 5.

113. Curtis J.C., Blackburn R.L., Ennix K.S., Roberts J.A. y Hupp H.T.; *Inorg.Chem.*, **28**, 3791 (1989).
114. Hupp J.T. y Weydert J.; *Inorg.Chem.*, **26**, 2657 (1987).
- 115.a) Piotrowiak P. y Miller J.R.; *J.Phys.Chem.*, **97**, 13052 (1993); b) Piotrowiak P.; *Inorg.Chem.Acta*, **225**, 269 (1994).
116. Blackburn R.L. y Hupp J.T.; *J.Phys.Chem.*, **94**, 1788 (1990).
117. Terrettaz S., Becka A.M., Traub M.J., Fetlinger J.C. y Miller C.J.; *J.Phys.Chem.*, **99**, 11216 (1995).
118. Fürholz U. and Haim A., *Inorg. Chem.*, **26**, 3243 (1987).