

R. 10. 931

1221267



7
732

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

***REACCIONES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN
SISTEMAS MICELARES***

Tesis Doctoral presentada por
Rafael Prado Gotor
Sevilla, Octubre de 1999

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
CENTRO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 234 número 145 del libro
correspondiente. 26 JUL. 1999
Sevilla,

El Jefe del Negociado de Tesis.

Ángeles López

Quin 6

**Tesis Doctoral
en Ciencias Químicas
(Química Física)**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Prado', enclosed within a large, loopy circular flourish.

Fdo. Rafael Prado Gotor

FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS Y RAFAEL JIMÉNEZ SINDREU

CERTIFICAN:



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

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Francisco Sánchez Burgos".

Fdo. Francisco Sánchez Burgos
Catedrático del
Departamento de Química Física
de la Universidad de Sevilla

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Rafael Jiménez Sindreu".

Fdo. Rafael Jiménez Sindreu
Profesor Asociado del
Departamento de Química Física
de la Universidad de Sevilla

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

CERTIFICA:

que la Tesis Doctoral titulada: *Reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares*, presentada por D. Rafael Prado Gotor para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, se ha realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los profesores D. Francisco Sánchez Burgos y D. Rafael Jiménez Sindreu.

Sevilla, 10 de Julio de 1999



Fdo.: José Hidalgo Toledo

En la realización de este trabajo me han ayudado un gran número de personas. Por ello quisiera expresar mi agradecimiento a:

El Profesor D. Manuel Domínguez Pérez por animarme en los momentos difíciles y por su colaboración en la puesta a punto del método de Saveant para la determinación de potenciales redox.

La Profesora Dña. Pilar López Cornejo que me ayudó en los momentos iniciales que fueron los más difíciles.

El Dr. Manuel López López al que debo la puesta a punto del método espectroscópico usado en la determinación de potenciales.

Los Profesores D. Ernesto Carmona Guzmán, D. Agustín Galindo del Pozo, D. Antonio Pastor Navarro y al Dr. Francisco Montilla Ramos por su ayuda en los procesos de síntesis.

La Profesora Dña. Pilar Pérez Tejeda y D. Carlos Gómez Herrera por sus discusiones científicas así como por la aportación de ideas para ampliar este trabajo.

La Profesora Dña. Ernestina Muñoz de Miguel, la persona de este Departamento con quien llevé a cabo mi primera cinética y quien se interesó en todo momento por el avance de este trabajo.

Todos los compañeros del grupo de cinética del Profesor Rodríguez

Velasco así como demás miembros de este Departamento por su disposición a ayudarme en todo momento.

...Y muy especialmente a mis directores: Profesor D. Francisco Sánchez Burgos y Profesor D. Rafael Jiménez Sindreu, quienes me han conducido en todo momento y me han apoyado en este trabajo durante estos últimos años. Es a ellos a quienes debo mi formación científica. Pero sobre todo les agradezco sus enormes ganas de formarme como persona y de querer transmitirme esa tranquilidad, paciencia o "carácter científico" que sólo se alcanza con los años.

*A mis padres y a mis hermanos,
A Chari*

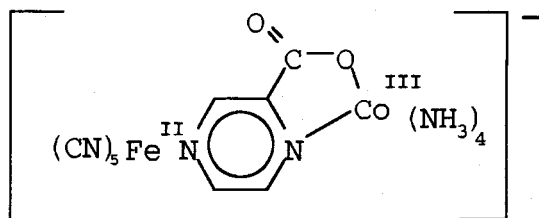
ÍNDICE

1.-Presentación	1
2.-Estudio cinético de las reacciones de formación y disociación del complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$.	10
2.1-Objetivos	12
2.2-Introducción	16
2.3-Parte experimental	50
2.3.1.-Reactivos	52
2.3.2.-Medidas cinéticas	54
2.3.3.-Mecanismos de reacción	55
2.4-Resultados	66
2.5-Discusión de resultados	74
2.6-Bibliografía	94
3.-Transferencia electrónica en el complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]$	100
3.1-Objetivos	102
3.2-Introducción	106
3.3-Parte experimental	157
3.3.1-Reactivos	159
3.3.2-Medidas cinéticas	160
3.4-Resultados	181
3.5-Potenciales	194
3.5.1a)Reactivos	196
3.5.1b)Espectros	196

3.5.1c)Medidas electroquímicas	198
3.5.2.-Potenciales del centro de hierro	203
3.5.3.-Potenciales del centro de cobalto	208
3.6-Discusión de resultados	250
3.7-Bibliografía	290
4.-Conclusiones	302

1.-PRESENTACIÓN

El trabajo que a continuación se presenta es un intento de realizar un estudio de los efectos de los campos eléctricos sobre la cinética de las reacciones químicas. En particular, nos interesaba estudiar los efectos del campo eléctrico en el proceso de transferencia electrónica que se produce en el complejo binuclear:



1.-PRESENTACIÓN

en el que un electrón se transfiere desde el centro de Fe(II) al de Co(III). En principio, el estudio no parecía presentar mayores dificultades: ese proceso había sido estudiado, en ausencia de campos permanentes, por otros miembros de nuestro grupo¹. Además, desde el punto de vista teórico el efecto de los campos eléctricos en procesos de transferencia electrónica está relativamente bien estudiado². Desde esta perspectiva, también ha interesado a otro grupo de nuestro Departamento³. En consecuencia, parecía abordable el estudio que nos proponíamos realizar.

Debe señalarse que para que exista una influencia marcada del campo eléctrico en la cinética de una reacción de transferencia electrónica, dicho campo ha de ser muy intenso, del orden de 10^7 - 10^8 V/m. Campos de esa magnitud existen, por ejemplo, en la superficie de un electrodo, con la suficiente polarización, y en la superficie de micelas formadas por tensioactivos iónicos. Eran los campos existentes en estas micelas los que pensábamos utilizar para influenciar la cinética de la transferencia electrónica en el complejo binuclear anterior. Teniendo en cuenta nuestra experiencia en los estudios de reactividad química en sistemas micelares⁴, parecía razonable el intento.

En la práctica, sin embargo, las cosas no fueron como habíamos previsto. En efecto, el complejo binuclear se prepara "in situ", mezclando disoluciones que contienen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$. En agua, la reacción de formación del complejo

1.-PRESENTACIÓN

binuclear a partir de sus precursores es mucho más rápida que la de transferencia electrónica y, consiguientemente, las dos cinéticas, la de formación del complejo binuclear y la de transferencia electrónica, pueden separarse sin dificultad. No sucede lo mismo en disoluciones micelares. En éstas, si las micelas tienen carga negativa, el reactivo de cobalto tiende a situarse cerca de la superficie micelar que, debido a su carga, repele al reactivo de hierro y, por tanto, se produce una notable disminución de la velocidad de formación del complejo binuclear, que disminuye varios órdenes de magnitud. En estas condiciones la formación de dicho complejo y la transferencia electrónica se producen a velocidades comparables, lo que complica el análisis cinético del sistema. En principio, podría pensarse que el problema puede resolverse haciendo más rápida la velocidad del proceso de formación, lo que puede lograrse aumentando las concentraciones de los reactivos. Esta solución, en la práctica, no resultó viable: si se aumenta la concentración del complejo de cobalto, la interacción de éste con las micelas inestabiliza al sistema. En esas condiciones la reacción sólo puede estudiarse para concentraciones de tensoactivo superiores a $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, para una concentración de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+} = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, que aún es insuficiente para poder separar las cinéticas. La posibilidad de aumentar la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ tampoco existe como solución práctica debido a los fenómenos de dimerización de este ión, que desaconsejan trabajar a

1.-PRESENTACIÓN

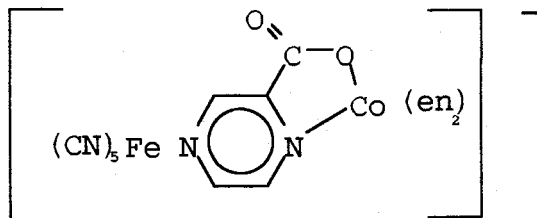
concentraciones superiores a 10^{-4} mol dm^{-3} ⁵.

Por todo lo anterior, nuestro problema no parecía tener solución. Afortunadamente, en la época en que se iniciaba este trabajo, en otoño de 1995, Norris y colaboradores⁶, publicaron unos trabajos que resolvieron nuestras dificultades. Los trabajos de Norris y colaboradores fueron fundamentales para nosotros. Dichos autores resolvieron el problema de la dimerización del $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ añadiendo acetonitrilo a las disoluciones que contienen dicho complejo. Se forma así el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$, que no se dimeriza. No obstante, como el enlace ACN-Fe es lábil, es posible sustituir con facilidad este ligando, por lo que el complejo que lo contiene produce las mismas reacciones que el acuocomplejo.

Otra modificación respecto del proyecto inicial fue la sustitución del complejo de cobalto por su homólogo con etilendiamina. En este caso, la reacción de transferencia electrónica es mucho más lenta que la que tiene lugar en el caso del complejo con ligandos NH_3 , lo que permite separar mejor la cinética de formación del complejo binuclear y de transferencia electrónica. Pero eso sólo puede demostrarse tras el estudio separado de ambos procesos.

Por eso, en este trabajo, antes del estudio de la reacción de transferencia electrónica propiamente dicha, nos hemos ocupado de los procesos de formación (y disociación) del complejo binuclear:

1.-PRESENTACIÓN



para comprobar, que, en efecto, esos procesos no están interferidos por la (mucho más lenta) transferencia electrónica posterior.

Por otra parte, como luego se verá, la obtención de la energía libre de reacción correspondiente al proceso de transferencia electrónica, es un dato de importancia. Para obtenerla necesitamos conocer los potenciales redox tanto del centro de hierro como del centro de cobalto. La determinación del potencial redox de este último ha sido nuestro caballo de batalla pues dicho potencial no se puede medir experimentalmente mediante ninguna técnica electroquímica convencional, ya que es químicamente (y electroquímicamente) irreversible. Sin embargo, el problema se ha subsanado (aunque como se verá sólo en parte) utilizando un método indirecto que nos permitió conocer el potencial redox de este centro metálico en agua.

(Las referencias bibliográficas aparecen recogidas en la página 8).

1.-PRESENTACIÓN

- (1) Moyá, M.L., Burgess, J., Sánchez, F.; *Int. J. Chem. Kinetics*, 25, 469 (1993).
- (2) Aviram, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 110, 5687 (1988)
- (3) Jiménez Calzado, M.C.; Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla.(1995).
- (4) a) Muñoz, E., Gomez-Herrera, C., Graciani, M.M., Moyá, M.L. y Sánchez, F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 129 (1991).
b) Gomez-Herrera, C., Graciani, M.M., Muñoz, E., Moyá, M.L. y Sánchez, F.; *J. Colloid. Interf. Sci.*, 141, 2754 (1991).
c) López, P., Rodríguez, A., Gomez-Herrera, C., Sánchez, F., y Moyá, M.L.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 88 2701 (1992).
d) López, P., Rodríguez, A., Gomez-Herrera, C., Sánchez, F., y Moyá, M.L.; *J. Colloid. Interf. Sci.*, 159, 53 (1993).
e) López, P., Rodríguez, A., Muñoz, E., Gomez-Herrera, C., Sánchez, F. y Moyá, M.L.; *J. Colloid. Interf. Sci.* 166, 503 (1994).
f) López, P., Rodríguez, A., Gomez-Herrera, C., Sánchez, F. y Moyá, M.L.; *Int. J. Chem. Kinetics*, 27, 525 (1995).
g) López, P., Sánchez, F., Moyá, M.L. y Jiménez, R.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans*; 92, 3381 (1996).
h) López, P., Jiménez, R., Moyá, M.L. y Sánchez, F. *Langmuir*, 12, 4981 (1996).

1.-PRESENTACIÓN

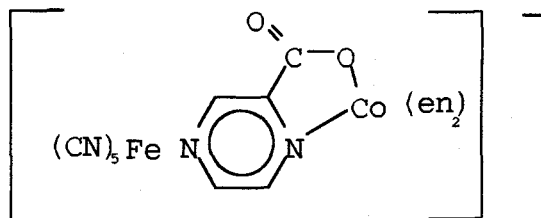
- (5) Juretic, R., Pavlovic, D. y Asperger, S.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2029 (1979).
- (6) Norris, P. R., Pratt., J.M.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3643 (1995).

2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE
FORMACIÓN Y DISOCIACIÓN DEL COMPLEJO
BINUCLEAR [(en)₂Co(μ-pzCO₂)Fe(CN)₅]I⁻

2.1OBJETIVOS

2.1-OBJETIVOS

Como ya se ha indicado en la presentación, antes del estudio de la reacción de transferencia electrónica propiamente dicha, nos hemos ocupado de los procesos de formación (y disociación) del complejo binuclear:



Aunque la reacción de formación y disociación de dicho complejo binuclear ha sido ya estudiada¹, partiendo, como reactivo

2.1-OBJETIVOS

del $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ no lo ha sido cuando el reactivo de hierro es $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}^{3-}$. Por ello antes del estudio de la reacción de transferencia electrónica intramolecular en presencia de tensioactivos iónicos nos hemos centrado en el estudio del mecanismo de sustitución del ligando ACN por el ligando $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+}$ en la esfera de coordinación del complejo de hierro. Aunque son muchos los estudios de sustitución de ligandos, la mayoría de estos estudios se han hecho en medios de reacción convencionales, no micelares. Por eso, aparte del interés antes señalado, en relación con la transferencia electrónica, este estudio probablemente tiene interés por sí mismo.

2.2 INTRODUCCIÓN

2.2-INTRODUCCIÓN

Un ión en disolución se encuentra rodeado de una serie de ligandos. La sustitución de alguno, o algunos, de estos ligandos por otro, u otros, es un proceso de gran interés en Química. Esta es la razón principal por la que este tipo de procesos ha sido muy estudiado. El objetivo de esta introducción es considerar la terminología e ideas más usuales en el estudio de las reacciones de sustitución de ligandos.

Dado que el proceso que se estudia es una reacción de sustitución en un complejo octaédrico, esta introducción se refiere fundamentalmente a los procesos de sustitución en complejos de este tipo. Dichos procesos desde un punto de vista general pueden formularse como sigue:

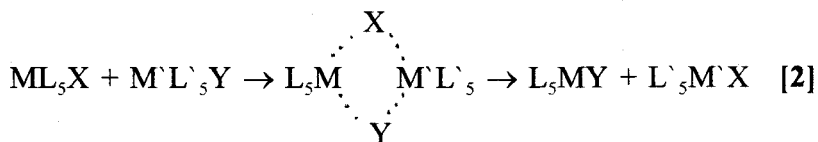


Desde un punto de vista mecanicista, un proceso de sustitución de ligando puede producirse según, al menos, dos caminos de reacción diferentes. De acuerdo con esto, se tienen dos casos límites. En la terminología de Hughes e Ingold, el primero de estos caminos de reacción corresponde a una sustitución nucleofílica de segundo orden, S_N2 , y el segundo a una sustitución nucleofílica de primer orden, S_N1 . En la denominación de Langford y Gray, el primer tipo de mecanismo se denomina asociativo, A, y el segundo disociativo, D. Un camino de reacción adicional es el denominado de cuatro centros. Dicho mecanismo implica el intercambio



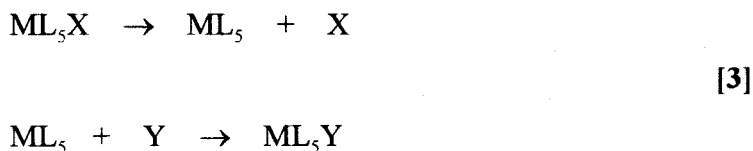
2.2-INTRODUCCIÓN

concertado de ligandos entre dos complejos:



Este tipo de mecanismo presenta la ventaja, desde un punto de vista energético, de no requerir el paso de ningún ligando al seno de la disolución, fuera de la esfera de coordinación. Es de esperar, pues, que se dé en aquellos casos en que X o Y, o ambos, sean inestables fuera de la esfera de coordinación del ión. Compuestos organometálicos de litio, berilio, magnesio, boro, aluminio, mercurio, zinc, cadmio, talio, silicio, y estaño parecen reaccionar según este mecanismo.

Un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$, puro, o D, para el caso de un proceso de sustitución en un complejo octaédrico puede simbolizarse como sigue:



esto es, el proceso transcurre a través de un intermediato de número de coordinación cinco. La formación de este intermediato se produce sin la intervención del ligando entrante, Y, de tal manera que el intermediato pentacoordinado "pierde la memoria de X"

2.2-INTRODUCCIÓN

antes de que se forme el enlace M-Y. Esta situación se da en dos casos: cuando el intermediato tiene una vida larga en relación con el tiempo característico de intercambio de Y entre la segunda zona de coordinación del ión pentacoordinado y el resto de la disolución, y cuando X no puede permanecer mucho tiempo en la segunda zona de coordinación y pasa rápidamente a la disolución, como sucedería, por ejemplo, si ML_5 y X tuvieran cargas del mismo signo. Un proceso de este tipo tiene las siguientes características,²:

- El ligando saliente no está presente (esto es, se encuentra fuera de la primera y segunda zonas de coordinación del ión metálico) cuando se forma el enlace M-Y.

- La velocidad de aparición del producto, ML_5Y , muestra orden uno con respecto a la concentración del ligando entrante si dicha concentración es pequeña, y orden cero si ésta es grande.

- El valor límite de la velocidad de reacción, esto es, el valor correspondiente a grandes concentraciones de Y, es independiente de la naturaleza y concentración del ligando entrante.

- Para una serie de procesos disociativos en los que se varía X, permaneciendo constante Y, las energías libres de activación están correlacionadas linealmente con las energías libres de reacción, siendo la unidad la pendiente de dicha correlación. Puede haber desviaciones de este comportamiento si la vida media del intermediato pentacoordinado es muy larga. También si la vida media es muy corta, pues, en este caso, aunque se mantiene la correlación, su pendiente puede ser menor que la unidad.

2.2-INTRODUCCIÓN

- Se producen cambios en la posición del sustituyente intercambiado en la esfera de coordinación, esto es, no son procesos estereoespecíficos. La recíproca no es cierta, pues todo proceso que no muestra estereoespecificidad no es, necesariamente, S_N1 ó D.

- El volumen de activación es positivo.

Un mecanismo S_N2 puro, o A, implicaría la formación de un intermedio de número de coordinación siete:



[4]



La vida media de ese intermedio es larga en comparación con el tiempo característico de intercambio del ligando entrante, Y, entre la segunda zona de coordinación del ión y el resto de la disolución. En general, este tipo de procesos tiene las siguientes características,²:

- Un comportamiento cinético de segundo orden, esto es, de primer orden respecto del complejo y del ligando entrante.

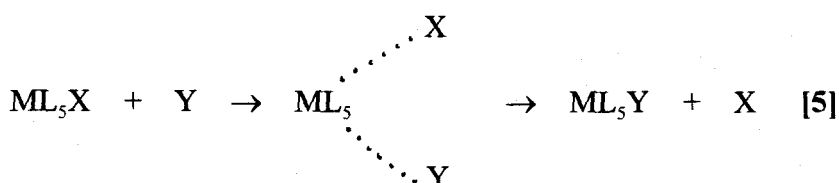
- La velocidad de reacción depende mucho de la naturaleza del ligando entrante.

- Este tipo de procesos suele mostrar volúmenes de activación negativos.

Los mecanismos citados son casos límites. En muchas

2.2-INTRODUCCIÓN

ocasiones los procesos de sustitución transcurren según un camino de reacción intermedio, esto es, de acuerdo con un camino de reacción concertado o de intercambio, I. Este tipo de proceso podría esquematizarse como sigue:



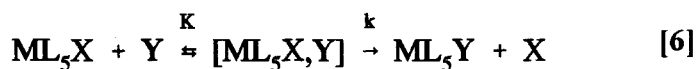
El enlace M-Y empieza a formarse antes de que se pierda la memoria de X, esto es, antes de la relajación de la segunda zona. Si el enlace M-Y se forma tras la ruptura del enlace M-X, pero con X presente aún en la segunda zona, el mecanismo se denomina de intercambio disociativo, I_d . Por el contrario, si la formación del enlace M-Y se produce de forma sincronizada con la rotura del enlace M-X, el mecanismo se denomina de intercambio asociativo, I_a .

Es característico de este tipo de mecanismo un cambio de orden de reacción, respecto de la concentración del ligando entrante de uno a cero al crecer dicha concentración. Para los procesos tipo I_d la constante de velocidad correspondiente al proceso de intercambio propiamente dicho, esto es, una vez formado el "encounter", es independiente de la naturaleza del ligando entrante.

Para un mecanismo I_a la especie de número de coordinación siete sería un intermedio. Dicha especie sería el estado de

2.2-INTRODUCCIÓN

transición para un mecanismo I_d . Previamente a los procesos indicados, sobre todo para cationes de campo fuerte y en un disolvente altamente coordinante, ha de formarse un encounter $[ML_5X, Y]$, es decir, el ligando entrante debe situarse en la segunda zona de coordinación del complejo. De acuerdo con lo que se ha indicado, se tendría, en general:



Para este esquema, si la constante del primer equilibrio, K , fuera pequeña, la ecuación de velocidad sería:

$$-\frac{d[ML_5X]}{dt} = k_{obs}[ML_5X][Y] \quad [7]$$

$$k_{obs} = Kk \quad [8]$$

Por el contrario, si K es muy grande se cumple:

$$-\frac{d[ML_5X]}{dt} = k_{obs}[ML_5X] \quad [9]$$

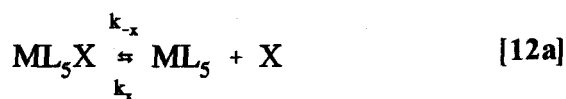
$$k_{obs} = k \quad [10]$$

2.2-INTRODUCCIÓN

Y , en general:

$$-\frac{d[\text{ML}_5\text{X}]}{dt} = \frac{k\text{K}[\text{Y}]}{1 + k[\text{Y}]} [\text{ML}_5\text{X}] \quad [11]$$

Para un mecanismo disociativo puede ocurrir que el propio ligando saliente compita con el entrante por la posición de coordinación vacante. En ese caso, el proceso debe formularse como sigue:



Si la recaptura de X fuera de importancia en relación a la captura de Y, la ecuación de velocidad sería:

$$\frac{-d[\text{ML}_5\text{X}]}{dt} = \frac{k_{-x}[\text{Y}]}{[\text{X}]k_x/k_y + [\text{Y}]} [\text{ML}_5\text{X}] \quad [13]$$

2.2-INTRODUCCIÓN

Si $k_Y[Y] \gg k_X[X]$:

$$-\frac{d[ML_5X]}{dt} = k_{-x}[ML_5X] \quad [14]$$

Siendo la expresión [14] un caso límite de la [13] cuando $k_X \rightarrow 0$. Las expresiones [11] y [13], correspondientes a mecanismos A o $\bar{1}$, son indistinguibles experimentalmente, como lo son las expresiones de primer orden [9] y [14].

Debe tenerse presente que caben otras posibilidades alternativas a los esquemas anteriores. Estas incluyen la participación del disolvente, esto es, el ligando saliente puede intercambiarse con el entrante de una forma indirecta: primero se produce un intercambio entre el ligando saliente y el disolvente y luego entre el disolvente y el ligando entrante. Esta posibilidad parece estar avalada por el hecho de que las velocidades de reacción correspondientes a procesos de formación de complejos (esto es, a la sustitución de una molécula de disolvente en la primera esfera de solvatación por otro ligando) son muy parecidas a las velocidades de intercambio del disolvente. Este tipo de mecanismo sería especialmente probable en el caso de activación disociativa (D ó I_d). Por ello, parece particularmente aplicable en el caso de sustituciones en complejos lábiles. No obstante, hay casos de complejos inertes (de $Co(III)$, por ejemplo) en los que este mecanismo parece ser operativo³.

De lo expuesto se deduce que la ecuación de velocidad, por

2.2-INTRODUCCIÓN

sí sola, no es en general un criterio suficiente para caracterizar el tipo de mecanismo por el que transcurre un proceso dado. Ello se debe a que, en definitiva, la constante de velocidad para un proceso aislado es sólo indicativa de la diferencia de energía entre dos puntos de la coordenada de reacción, el estado inicial y el de transición. En consecuencia, el papel que puede desempeñar un sustituyente dado, o el entorno, en la configuración de esa diferencia de energía, sólo puede establecerse mediante una variación sistemática de uno u otro. Según eso, la energética de activación debe deducirse a partir de la consideración de una serie de reacciones que, supuestamente, presenten el mismo mecanismo. Más aún, con frecuencia, para llevar a cabo la caracterización completa de un mecanismo es preciso obtener información no cinética. Así, por ejemplo, si puede detectarse un intermedio de número de coordinación cinco puede afirmarse que el proceso es disociativo. Si se detecta un intermedio de número de coordinación siete el mecanismo es asociativo. Si no se consigue detectar intermedio se considera, en general, que el proceso es de tipo I. Otros criterios auxiliares se han indicado anteriormente, pero debe tenerse presente que esos criterios no siempre son definitivos y, en consecuencia, deben utilizarse con precaución.

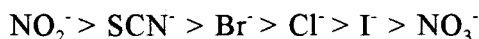
Es posible llevar a cabo un intento de racionalización de los distintos factores que determinarán que un proceso dado se dé siguiendo uno u otro mecanismo y, en consecuencia, de las características que presentará. Así, sin entrar en el detalle de

2.2-INTRODUCCIÓN

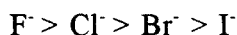
cálculos numéricos, es fácil comprender que bajas cargas en el metal, y grandes radios, del metal o del grupo saliente, favorecerán mecanismos disociativos (en el supuesto de que la interacción metal-ligando supere en energía a la interacción ligando-disolvente). De acuerdo con ello, la sustitución del ión Br^- en el complejo $\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ se produciría más rápidamente que la del ión cloruro en el correspondiente complejo. En general, para complejos del tipo $\text{CoX}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ la secuencia de constantes de velocidad encontrada al variar X es:



que concuerda con lo esperable teniendo en cuenta la secuencia de energías de enlace,⁴:



Para un proceso I_d puede existir influencia del ligando entrante. Cuanto mayor sea la relación carga/radio para el ligando entrante más rápidamente se producirá el proceso. Así, si el ligando entrante es un haluro la secuencia de reactividad será:



No es fácil predecir la influencia de la carga del átomo central en la reactividad. En efecto, un aumento de la carga

2.2-INTRODUCCIÓN

dificulta, en general, la ruptura del enlace M-X y, en cambio, facilita la formación del enlace M-Y. Se dan, pues, dos efectos contrapuestos al aumentar la carga del ión central cuyo resultado neto dependerá de cual de los dos sea dominante. En todo caso sí puede indicarse que, hablando en términos generales, un aumento de la carga y del tamaño del ión central favorecerá el camino de reacción asociativo respecto del disociativo. En lo referente a la influencia del grupo saliente, puede señalarse que bajas cargas y grandes tamaños en éste favorecerán la reactividad, cualquiera que sea el mecanismo por el que transcurre el proceso. En el límite de muy alta carga y muy pequeño tamaño el mecanismo S_N1 sería virtualmente imposible por lo que el proceso, si se da, debería producirse a través de un mecanismo S_N2 . Por el contrario, si el volumen del grupo saliente fuera muy grande, el mecanismo S_N2 estaría muy impedido, por razones estéricas, por lo que el proceso transcurriría por un mecanismo disociativo. En todo caso, debe tenerse presente que no siempre es posible aislar el efecto del impedimento estérico de otros efectos. Para estudiar dicho efecto es, evidentemente, necesario cambiar el sustituyente y ello implica, o puede implicar, importantes modificaciones en la estructura del complejo y en la situación del disolvente que lo rodea.

El tipo de razonamiento hecho más arriba está, por supuesto, basado en una simplificación drástica del problema de la reactividad de los complejos. En consecuencia, dista mucho de ser completo. Por ello precisa un análisis más detallado que se presenta

2.2-INTRODUCCIÓN

a continuación.

En el caso de los procesos S_N2 la reactividad del nucleófilo es un factor importante. Esta reactividad depende de la basicidad del nucleófilo y de su polarizabilidad. Así, un gran número de datos cinéticos pueden correlacionarse con datos termodinámicos mediante relaciones del tipo, ⁵:

$$\log k / k_0 = \alpha P + \beta H$$

[15]

$$\log k / k_0 = \alpha E_n + \beta H$$

en las que α y β son parámetros ajustables que miden la sensibilidad de la cinética a propiedades del nucleófilo tales como la polarizabilidad, P , la basicidad, H , o un factor redox, E_n . La basicidad, H , viene definida en la forma:

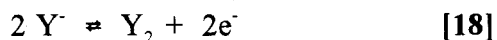
$$H = 1.74 + pK_a \quad [16]$$

y el factor redox, E_n , se define como:

$$E_n = E^0 + 2.6 \quad [17]$$

donde E^0 es el potencial estándar de oxidación del proceso:

2.2-INTRODUCCIÓN



En las expresiones anteriores, k_0 es la constante de velocidad correspondiente a un nucleófilo de referencia (agua, por ejemplo) y k la correspondiente a los demás nucleófilos de la correlación (para el nucleófilo de referencia H, P y E_n se toman como cero, por definición). Valores altos de P y E_n corresponden a nucleófilos que son bases blandas y altos valores de H corresponden, generalmente, a bases duras. De acuerdo con ello, si la reacción está favorecida para nucleófilos blandos, α será grande y β pequeña, y viceversa. También es de destacar que correlaciones como las anteriores pueden ser útiles para estudiar la influencia del grupo saliente sobre la reactividad (en procesos S_N1 y S_N2): si un nucleófilo es muy reactivo como grupo entrante, dado un ión central, es de esperar que cuando actúe como grupo saliente el proceso sea lento.

En lo que respecta al ión central, además de su carga y su tamaño, es preciso considerar su estructura electrónica. Por ejemplo, los datos correspondientes a la labilidad de diferentes complejos pueden explicarse atendiendo a su estructura electrónica (nótese que la labilidad puede medirse por la velocidad del proceso de intercambio $MA_6 + A^* \rightarrow MA_5A^* + A$). En general, los complejos lábiles son los del tipo orbital externo o los del tipo orbital interno con, al menos, un orbital d de baja energía vacante. En complejos de este tipo parece razonable pensar que los procesos

2.2-INTRODUCCIÓN

S_N2 estarán favorecidos, pues el orbital d de baja energía vacante favorecería la coordinación del grupo entrante. Si, por el contrario, el ion carece de orbitales d de baja energía no ocupados, el grupo entrante debería coordinarse empleando un orbital d , de alta energía. En tal caso, el proceso S_N2 supondría un alto coste energético, esto es, una elevada energía de activación. Por otra parte, como los orbitales d externos son más energéticos que los internos, es de esperar que en el caso de complejos en los que intervengan estos orbitales (los externos) se produzca una disminución de estabilidad. En consecuencia, sería relativamente fácil la disociación y, por ello, resultaría favorable un proceso S_N1 .

Usando la teoría del campo cristalino, es posible estimar semicuantitativamente la influencia de la estructura del ión central en la energía de activación de los procesos de sustitución. Naturalmente, ello requiere postular una estructura del complejo activado. Un ejemplo, con los resultados de este tipo de cálculo se da en la tabla de la página siguiente³.

Es claro que, además de la estructura del complejo activado, la energía de activación depende del campo (fuerte o débil). No obstante, son posibles ciertas generalizaciones: para ligandos que dan lugar a un campo débil, las configuraciones d^3 y d^8 son las que muestran mayores energías de activación. Por el contrario, si el campo es fuerte, las configuraciones d^4 , d^5 y d^6 , además de las anteriores, dan lugar a altas energías de activación. Estas predicciones, salvo para la configuración d^8 , coinciden bien con los

2.2-INTRODUCCIÓN

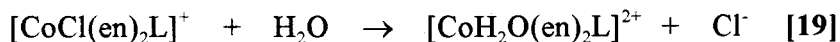
Tabla 1. Contribuciones del campo cristalino a las energías de activación (en Dq) para reacciones de sustitución en complejos octaédricos. Estructura del complejo activado.

Config. electrón.	Campo fuerte			Campo débil		
	Pirámide cuadrad.	Bipi. pent.	Octaédri.	Pirámide cuadrad.	Bipi. pent.	Octaédri
d ⁰	0	0	0	0	0	0
d ¹	-0.57	-1.28	-2.08	-0.57	-1.28	-2.08
d ²	-1.14	-2.56	-0.68	-1.14	-2.56	-0.68
d ³	2.00	4.26	1.80	2.00	4.26	1.80
d ⁴	1.43	2.98	-0.26	-3.14	1.07	-2.79
d ⁵	0.86	1.70	1.14	0	0	0
d ⁶	4.00	8.52	3.63	-0.57	-1.28	-2.08
d ⁷	-1.14	5.34	-0.98	-1.14	-2.56	-0.68
d ⁸	2.00	4.26	1.80	2.00	4.26	1.80
d ⁹	-3.14	1.07	-2.79	-3.14	1.07	-2.79
d ¹⁰	0	0	0	0	0	0

2.2-INTRODUCCIÓN

hechos experimentales. Causa extrañeza que algunos datos de la tabla sean negativos. Ello se debe a que en tales casos el complejo mostraría una distorsión Jahn-Teller muy marcada, que no ha sido tomada en cuenta en los cálculos.

Pero la reactividad, en relación con los procesos de sustitución de ligando, no depende sólo del ión central y de los ligandos que participan directamente en el proceso. Otros ligandos coordinados al centro metálico pueden ejercer también una importante influencia en la cinética. Este tipo de influencia puede ilustrarse considerando procesos del tipo:



en los que se varía la posición de L en la esfera de coordinación y su naturaleza. En la tabla 2 se dan una serie de datos cinéticos correspondientes al proceso anterior. La disposición de los ligandos en la tabla es tal que, al descender en ésta, decrece su capacidad dadora y crece su capacidad aceptora. Puede verse que la velocidad de la reacción pasa por un mínimo cuando $\text{L}=\text{NH}_3$, si L ocupa una posición cis, y cuando $\text{L}=\text{SCN}^-$, si L ocupa una posición trans, respecto del ligando saliente (Cl^-).

Los complejos con ligandos situados en la tabla por encima del SCN^- se sabe que reaccionan siguiendo un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$, con velocidad creciente cuando aumenta la capacidad dadora y decrece la capacidad aceptora. Por otra parte, los complejos con ligandos

2.2-INTRODUCCIÓN

Tabla 2. Datos cinéticos y termodinámicos para la hidrólisis de $[\text{CoCl}(\text{en})_2\text{L}]^+$ a 298 k.

L	$k \cdot 10^6/\text{s}^{-1}$	$E/\text{KJ mol}^{-1}$
trans-OH ⁻	160	109.1
trans-Br ⁻	4.5	105.0
trans-Cl ⁻	3.5	114.5
trans-N ₃ ⁻	22	96.2
trans-NCS ⁻	0.005	126.6
trans-NH ₃	0.034	98.3
trans-H ₂ O	0.25	—
trans-CN ⁻	8.2	94.1
trans-NO ₂ ⁻	98	90.0
cis-OH ⁻	1200	96.2
cis-Br ⁻	14	97.0
cis-Cl ⁻	24	92.5
cis-N ₃ ⁻	20	90.4
cis-CNS ⁻	1.1	86.6
cis-NH ₃	0.05	95.8
cis-H ₂ O	0.16	—
cis-NO ₂ ⁻	11	92.9

2.2-INTRODUCCIÓN

situados por debajo del SCN^- reaccionan por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, y lo hacen con velocidad tanto mayor cuanto menor es su capacidad dadora y mayor su capacidad aceptora. Puede comprobarse, además, que las velocidades de reacción se afectan más por las propiedades dadoras si L ocupa una posición cis y por lasceptoras si ocupa una posición trans.

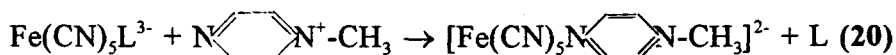
Todo lo que antecede pone de relieve lo complejo, por el número de factores que lo condicionan, de un intento de hacer predicciones sobre las reactividades de los complejos en procesos de sustitución. Entre esos factores se han mencionado la naturaleza del ión central, la de los ligandos entrante y saliente y la de los otros ligandos (naturaleza y posición). Pero además de estos factores internos, la reactividad depende también de otros factores externos, principalmente del disolvente. No sólo porque éste pueda intervenir en caminos de reacción adicionales, según se indicó anteriormente, sino también a través de otras influencias. Así, disolventes de baja constante dieléctrica favorecerán los procesos de sustitución cuando el ligando entrante y el complejo presenten cargas de signo opuesto, pues ello favorece la formación del "encounter". Naturalmente, lo contrario es cierto si el ligando entrante y el complejo tienen cargas del mismo signo. Por otra parte, disolventes dadores compiten con los ligandos entrantes por las posiciones de coordinación del complejo, y ésta es probablemente la causa de que, en agua, el mecanismo I_{d} domina sobre el D cuando ambos son posible. Ahora bien en otros

2.2-INTRODUCCIÓN

disolventes la situación podría ser diferente, incluso drásticamente diferente. Por ejemplo, en glicerina, puede pasarse de un control por activación a un control por difusión, en ciertas reacciones de sustitución de ligandos⁶.

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LA SUSTITUCIÓN EN $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$.

Se han realizado hasta la fecha un número significativo de estudios sobre procesos de sustitución de ligandos en complejos del tipo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^n$. Estos estudios se inician en 1973, con un trabajo de Toma y Malin⁷, que sintetizaron una serie de complejos del tipo indicado más arriba, en los que L representa una serie de heterociclos aromáticos de nitrógeno. Además de estudiar una serie de características de los complejos sintetizados, tales como propiedades espectroscópicas, termodinámicas, etc, los autores consideraron la cinética de procesos del tipo:



La figura de la página siguiente da una idea clara del comportamiento cinético de estos procesos. Puede verse que al aumentar la concentración de ligando entrante crece la constante de velocidad (que es de pseudoprimer orden, esto es, engloba dicha concentración). Para una cierta concentración del ligando en exceso, k_{obs} se hace independiente del valor de esta concentración, es decir, el proceso se hace de verdadero orden uno. De acuerdo con lo

2.2-INTRODUCCIÓN

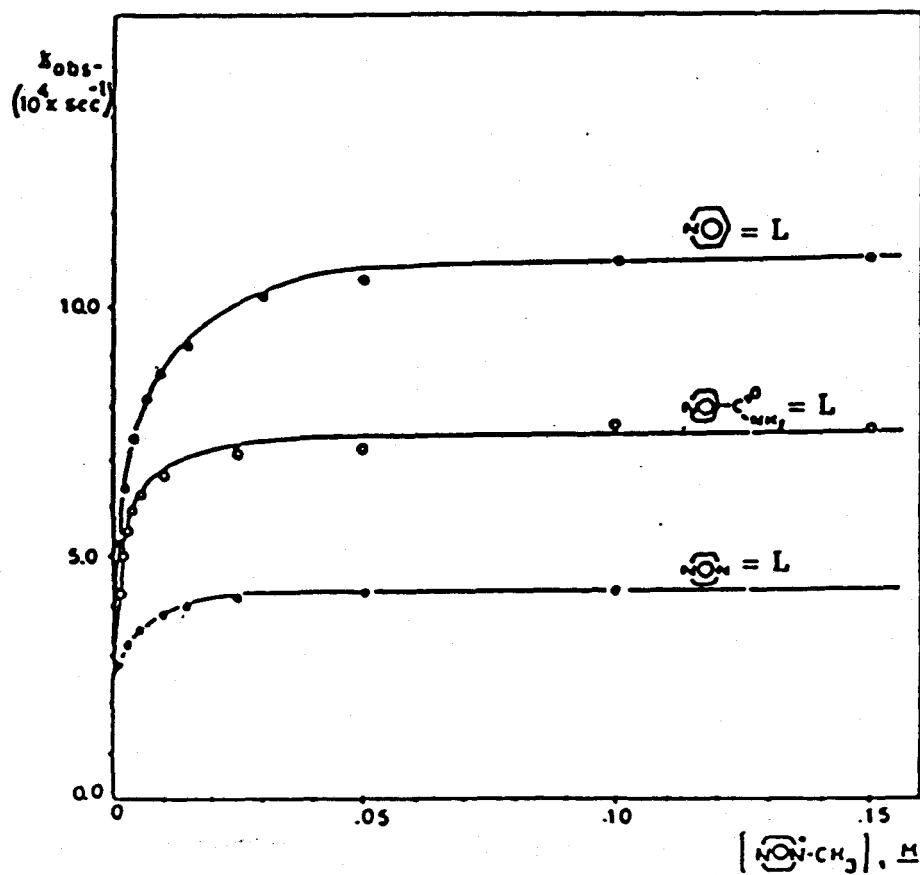
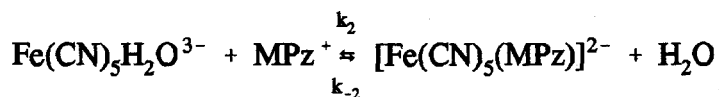
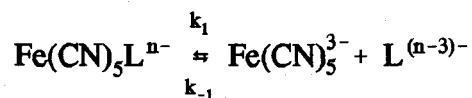


Figura 1. $k_{obs} / (\text{s}^{-1})$ frente a la concentración de $[N(CH_3)_5^+] / (\text{mol dm}^{-3})$.

2.2-INTRODUCCIÓN

indicado anteriormente, k_{obs} , en estas condiciones, corresponde a la constante del proceso de salida del ligando. Dicho proceso, naturalmente, depende de la naturaleza del ligando saliente, como se observa en la figura.

Este tipo de comportamiento, según se ha indicado en la introducción, es característico de procesos disociativos. En consecuencia el mecanismo del proceso puede formularse como sigue:



Este mecanismo, en las condiciones experimentales antes indicadas, se corresponde con la siguiente expresión para la constante de velocidad:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} k_{-2} [\text{L}]}{k_{-1} [\text{L}] + k_2 [\text{MPz}^+]} \quad (22)$$

2.2-INTRODUCCIÓN

que, a su vez, es consistente con los hechos experimentales. Debe señalarse que el equilibrio con participación de agua, que aparece en la formulación anterior, se ha incluido porque parece un proceso muy probable, aunque no detectable cinéticamente (por eso no aparece ninguna referencia a este proceso en la expresión de k_{obs}).

El carácter fundamentalmente disociativo de las reacciones que se están considerando está también confirmado por el hecho de que las entropías de activación son positivas. Asimismo es de señalar, en relación con esta cuestión, la disminución de k_1 que se observa cuando crece la capacidad aceptora del ligando saliente ("backbonding")^{7, 8, 9, 10}. La influencia de la basicidad de dicho ligando, en la cinética de los procesos de sustitución de ligandos en complejos pentacianoferratos, ha sido estudiada por diferentes autores^{11, 12, 13}. Esta influencia se manifiesta en la dependencia de k_1 con la naturaleza del ligando. De acuerdo con los resultados obtenidos, puede decirse que la basicidad de L es un factor de cierta importancia en la cinética de estos procesos, como lo demuestra la existencia de relaciones lineales entre el $\log k_1$ y el pK_B del ligando saliente¹². Sin embargo, otros factores, como la carga y el tamaño del ligando y su solvatación en el proceso de activación, parecen jugar también un papel importante^{9, 11, 13}. Es de destacar, además, que parece existir cierta controversia en lo tocante a la importancia relativa de las interacciones tipo σ y π en la cinética. Para algunos autores,^{7,8, 12} es el enlace π el determinante. Para otros,^{11, 13} es el carácter σ del enlace el factor principal. Pero

2.2-INTRODUCCIÓN

pudiera darse el caso de que esta contradicción fuese más aparente que real, ya que ambas posiciones pueden reconciliarse si se admite que, para una serie de ligandos similares, los cambios en la energía π son una fracción fija del cambio total en la energía de enlace.

Parece pertinente insistir, dada la naturaleza del estudio que se realiza en este trabajo, en la influencia de la solvatación del ligando saliente en la cinética de este tipo de procesos. En determinadas circunstancias este factor puede, incluso, convertirse en el principal condicionante de la cinética. Así, cuando L son diaminas terminales parece existir muy poca sensibilidad a la basicidad del ligando, y las pequeñas diferencias de reactividad observadas se han atribuido a efectos de solvatación,^{9,14}. A favor de esta hipótesis de la influencia de la solvatación está el hecho de que existe un marcado efecto de compensación entalpía-entropía¹³.

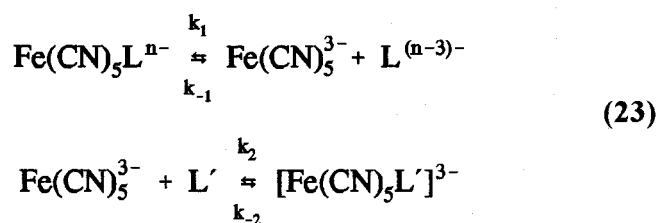
Se ha establecido también la existencia de otras correlaciones entre la cinética de los procesos de sustitución y otras propiedades de los ligandos salientes (que dependen también de su capacidad aceptora), tales como energías de transferencia electrónica, y potenciales redox^{15,16}.

La influencia del ligando entrante en la velocidad de los procesos que nos ocupan ha sido estudiada por Bradic y colaboradores¹⁷: se observa que la velocidad decrece al aumentar la carga negativa del ligando. Este hecho se ha interpretado como una consecuencia de las diferentes velocidades con que el ligando entrante se mueve (difunde) hacia el residuo $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, lo que

2.2-INTRODUCCIÓN

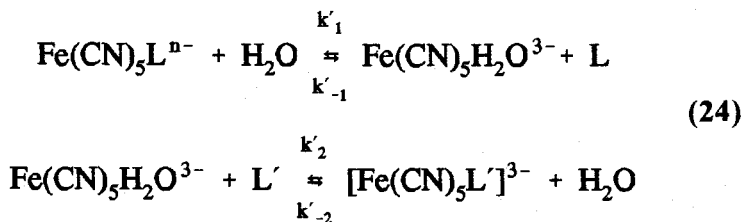
equivale a afirmar que el tercer paso (proceso directo) del mecanismo (21) está controlado por difusión. En relación con esta cuestión se plantea en el trabajo de Bradic la posibilidad de que el proceso transcurra por un camino de reacción tipo D ó tipo I_d , que, como es sabido, son cinéticamente indistinguibles. A partir de evidencias indirectas los autores parecen decidirse por la primera posibilidad, de acuerdo con lo propuesto por Toma y Malin⁷.

Sin embargo, esta disyuntiva no parece estar definitivamente resuelta. Así, con posterioridad a los trabajos anteriores, Murati y colaboradores,¹⁸ realizaron un estudio más profundo sobre esta cuestión. La tentativa de Murati para distinguir entre un camino de reacción D y otro I_d , se basa en la dependencia que, según los autores, debe mostrar un proceso I_d de la concentración de agua, dependencia que no se daría para un proceso D. En efecto, si el mecanismo es de tipo D se tendrá,¹⁹ :



y para un mecanismo I_d :

2.2-INTRODUCCIÓN



en consecuencia,

$$\text{para el caso D} \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}']}{k_{-1} [\text{L}] + k_2 [\text{L}']} \quad (25)$$

$$\text{para el caso I}_d \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 [\text{H}_2\text{O}] k_2' [\text{L}']}{k_{-1} [\text{L}] + k_2' [\text{L}']} \quad (26)$$

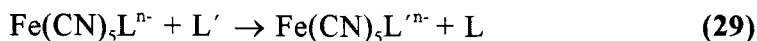
Cuando $k_2 [\text{L}'] \gg k_{-1} [\text{L}]$ ó $k_2' [\text{L}'] \gg k_{-1} [\text{L}]$ se tiene:

$$\text{para el caso D} \quad k_{\text{obs}} = k_1 \quad (27)$$

$$\text{para el caso I}_d \quad k_{\text{obs}} = k_1' [\text{H}_2\text{O}] \quad (28)$$

2.2-INTRODUCCIÓN

De acuerdo con lo que se acaba de exponer, los autores estudiaron procesos del tipo:



en mezclas de agua con otro "codisolvente" (cuya adición implica una reducción en la cantidad de agua). Observaron una disminución de la velocidad de reacción al aumentar la concentración del codisolvente lo que, según las hipótesis de partida, sugiere un mecanismo I_d . No obstante, no puede descartarse, "a priori", que las variaciones de velocidad observadas se deban simplemente a un efecto primario del disolvente, que operaría tanto en el caso de un mecanismo D como I_d . Por ello, los autores argumentan en relación con esta cuestión que, a favor de su hipótesis está el hecho de que las velocidades de los procesos tipo (29), cuando $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, en mezclas agua-codisolvente, no dependen prácticamente de la naturaleza de este último. Debe tenerse presente, sin embargo, que la posibilidad de que un efecto del medio sea el responsable de los hechos observados no queda descartada: cuando el ligando saliente no es agua, la velocidad de reacción depende de la naturaleza del codisolvente, e incluso hay casos en que la adición de éste aumenta la velocidad de reacción²⁰. Además habría que tener en cuenta el hecho de que el codisolvente puede modificar la basicidad del agua²¹.

Sullivan y colaboradores,²² se han ocupado también de la cuestión

2.2-INTRODUCCIÓN

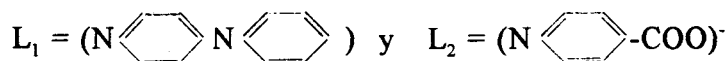
del mecanismo, utilizando como criterio la magnitud de los volúmenes de activación. Según los autores, para ligandos salientes no cargados, el volumen de activación correspondiente a k_1 debería ser positivo, e independiente de la naturaleza del ligando entrante. Ello se corresponde con los valores de $\Delta V^\ddagger \approx 20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ observados, y con la circunstancia de que estos volúmenes sean independientes del ligando entrante. Además el valor de ΔV^\ddagger sugiere un mecanismo tipo D ya que se correspondería con una distancia Fe-L en el estado de transición que sería del orden del 90% de la correspondiente a la rotura total del enlace, en tanto que para un proceso I_d sería de esperar una distancia del orden del 40% de la correspondiente a la separación total hierro-ligando. Otros trabajos en que se han medido también volúmenes de activación confirman los resultados obtenidos con el que acabamos de considerar²³.

Holba y colaboradores²⁴, se han interesado por el estudio de los efectos salinos en procesos de sustitución en complejos pentacianoferrato (II). La velocidad de reacción se afecta (decrece) poco por la adición de electrólito. Pese a ello pueden observarse efectos específicos, atribuidos por los autores a la asociación del reactivo, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$, con los cationes de la sal de fondo. Estos resultados confirman los de Pedrosa y colaboradores,²⁵ para la reacción de sustitución de ligando en el complejo $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pirrolidina})^{3-}$. En efecto, se observa, para sales constituidas por iones hidrófilos, un efecto salino negativo, no muy marcado, pero específico. No obstante, para sales que contienen cationes

2.2-INTRODUCCIÓN

amonio cuaternario (hidrófobos), se observa un efecto salino positivo y específico. Este comportamiento opuesto de uno y otro tipo de sales se ha interpretado como una consecuencia de la influencia opuesta que las sales ejercen sobre la estructura del agua: las sales hidrofóbicas promueven la estructuración del disolvente en tanto que las hidrófilas promueven pérdida de estructura por parte de éste. El mayor carácter hidrófobo del estado de transición y el efecto de las sales, que acaba de señalarse sobre la estructura del agua, permite según los autores explicar los hechos observados²⁵.

Entre los estudios sobre efectos del medio en la cinética de la sustitución de ligandos en sistemas pentacianoferrato (II) puede citarse el llevado a cabo por Blesa y colaboradores,²⁶ sobre el efecto de polielectrólitos en la reactividad de estos sistemas. En concreto estudiaron el efecto del PVBA, un polielectrólito catiónico, sobre la velocidad de formación de sistemas $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}_i]^{n-}$ a partir de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ para:

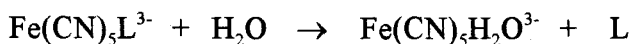


La teoría clásica prevé, en el caso de L_1 , una disminución de la velocidad de reacción al aumentar la concentración de polielectrólito y un aumento para L_2 . Sin embargo, ciertos efectos específicos, no contemplados en el tratamiento clásico, que sólo tiene en cuenta los factores electrostáticos, pueden dar lugar a desviaciones de estas previsiones. Los resultados obtenidos

2.2-INTRODUCCIÓN

confirman la teoría clásica, al menos cualitativamente, esto es, para L_1 la velocidad de reacción disminuye al estar presente en el medio el polielectrólito, y lo contrario sucede para L_2 . De acuerdo con los autores, la disminución de la velocidad de reacción cuando el ligando entrante es un catión o el aumento cuando es un anión se debe, fundamentalmente, al efecto que ejerce el polielectrólito sobre la asociación complejo-ligando entrante (véase el apartado anterior). En todo caso debe tenerse presente que esta interpretación se basa en el supuesto de que un mecanismo I_d es operativo y que la interpretación de los resultados sería diferente para un mecanismo tipo D, que no puede descartarse "a priori".

También se estudió en el trabajo que se está considerando la influencia del polielectrólito en la velocidad de salida del ligando para procesos tipo:



cuando L es una amina aromática. Se observa un efecto muy débil del polielectrólito, que coincide con los débiles efectos salinos que operan en este tipo de procesos, a los que ya se ha hecho referencia.

Procesos de sustitución de ligando en complejos del tipo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^n$ han sido también estudiados por Asperger y colaboradores²⁷, que han realizado un trabajo sobre la oxidación y la descomposición catalítica del ión hexacianoferrato (II). En ausencia de luz, el oxígeno oxida el ión hexacianoferrato (II), pero sólo en disoluciones ácidas. Las constantes de velocidad de primer

2.2-INTRODUCCIÓN

orden son proporcionales a la suma de las concentraciones de los iones mono y dihidrogenohexacianoferrato (II), lo cual sugiere la participación de estos iones en el proceso de oxidación. La descomposición térmica del ión hexacianoferrato (II) en agua y mezclas agua-codisolvente está fuertemente catalizada por la adición de pequeñas cantidades de iones mercurio (II). Las medidas cinéticas sugieren que los iones mercurio (II) forman pares iónicos con los iones hexacianoferrato (II), y que la etapa determinante de la velocidad es el ataque del ión mercurio (II), desde la esfera de solvatación, sobre el grupo ciano. El estudio de los procesos anteriores fue realizado por Asperger y colaboradores siguiendo el desarrollo de las reacciones indirectamente a través de un proceso de sustitución de ligandos: la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{PhNO})]^{3-}$ a partir del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$. En presencia de mercurio (II) el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se hidroliza y produce $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$. Para seguir la velocidad de descomposición del ión hexacianoferrato (II) espectrofotométricamente, trabajaron en presencia de nitrosobenceno, el cual, reacciona con el ión pentacianoacuoferrato para dar el complejo violeta $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{PhNO})]^{3-}$ con un máximo de absorción a 528m μ .

Otros autores han estudiado procesos de sustitución también en el pentacianoacuoferrato (II). Este ión a partir de determinadas concentraciones se dimeriza. Juretic y colaboradores²⁸ han realizado estudios sobre el mecanismo de reacción entre el dímero binuclear del $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ y ligandos neutros en

2.2-INTRODUCCIÓN

disoluciones acuosas. A través de estos estudios de sustitución en el dímero, han establecido que su estructura es : $[(\text{CN})_5\text{Fe}(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$. También Garafalo y colaboradores²⁹ han hecho estudios de sustitución sobre el $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ y su dímero correspondiente, llegando a las mismas conclusiones sobre la estructura de éste.

Murray y colaboradores³⁰ han estudiado las reacciones de sustitución de los iones $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{X}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{NH}_3$, y H_2O) por Y ($\text{Y} = \text{N}_3^-$, SCN^- , OH^- y $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$). Estas reacciones, según Murray y colaboradores están catalizadas por el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$. A concentraciones de Fe^{III} mayores que un 1% del total de las especies de hierro presentes, la etapa determinante de la velocidad es la sustitución de los iones $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ por Y .

Por su parte Jwo y Haim³¹ han estudiado el proceso de sustitución entre el acuopentacianoferrato (II) y el cobaltopentamin 3 y 4 piridincarboxilato. En este caso se forma un complejo binuclear con el hierro unido al nitrógeno de la piridina. Según estos autores, por problemas estéricos, no se forma complejo binuclear en el caso del cobaltopentamin 2-piridincarboxilato.

Recientemente Norris y Pratt³² han realizado estudios sobre procesos de coordinación de aminas al ión $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. El propio Norris en otro de sus trabajos³³, cita la obtención "in situ" del ión $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ a partir del $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. El primero, a diferencia de éste no se dimeriza, lo cual, como luego se verá, nos ha permitido trabajar a concentraciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ que

2.2-INTRODUCCIÓN

no podrían usarse en el caso del pentacianoacuocomplejo.

Otros estudios interesantes son las reacciones de sustitución del ión $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ ($\text{X} = 4\text{-CNpy}$) por Y ($\text{Y} = \text{CN}^-$) en sistemas micelares³⁴. Concretamente se ha llevado a cabo un estudio de dicha reacción en presencia de CTACl (cloruro de hexadeciltrimetilamonio), con el objetivo de comprobar si las disoluciones micelares pueden considerarse como disoluciones de electrolitos altamente asimétricos. Estos estudios confirman que efectivamente ésto es así, de manera que los efectos cinéticos micelares pueden abordarse a partir de los mismos principios que los efectos cinéticos salinos, esto es, usando como punto de partida la ecuación de Brönsted. Se demuestra en estos estudios que el modelo de pseudofase puede justificarse a partir de la Teoría del Estado de Transición de la cual también deriva la ecuación de Brönsted.

Otro trabajo sobre los efectos micelares es la reacción de formación entre el $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ y el $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzcO}_2^{2+}$ en presencia de SDS (dodecilsulfato sódico)³⁵. El estudio se llevó a cabo en presencia y en ausencia de varias sales, junto con el SDS. Los autores explicaron la reactividad encontrada en base a los cambios del potencial en la superficie micelar al ir variando la concentración de tensioactivo.

2.3 PARTE EXPERIMENTAL

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1.-REACTIVOS

Obtención del $[\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2](\text{ClO}_4)^{36}$

Se toman 6 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y se disuelven en unos diez mililitros de agua. Por otra parte, se pesan 4.818 g de 2-pirazincaboxilato sódico (pzcNa), se disuelven en 30 ml de agua y se le añaden 3.6 ml de etilendiamina. Esta última disolución se adiciona sobre la anterior de Co^{II} y se añaden, en pequeñas porciones, 6 ml de H_2O_2 , sin agitación. Después se pone la disolución en un baño de vapor durante 1 hora, sin agitación. Se filtra y se añaden al filtrado 10 g de LiClO_4 (exceso) y se deja a temperatura ambiente durante un día. Aparece un precipitado naranja que se filtra y se lava con $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ 1:1 y luego con EtOH .

Obtención del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3](3\text{H}_2\text{O})\text{Na}_3^{37}$

Se disuelven 4 g de NaOH en 10 ml de agua. Aparte se disuelven 30 g de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 110 ml de agua. Se mezclan ambas disoluciones y la disolución resultante se enfría a -5°C con un baño de hielo picado y sal. Se burbujea a la disolución NH_3 hasta que se forma un sólido amarillo-marrón. En el propio matraz se lava varias veces con metanol, hasta que la disolución que queda por encima del sólido es incolora. Entonces se lava dos veces con éter seco y se decanta. Luego se seca el sólido en una línea de vacío.

Obtención del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-33}$

La obtención de este complejo se ha llevado a cabo "in



2.3-PARTE EXPERIMENTAL

situ", añadiendo ACN a una disolución acuosa recién preparada de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$. Este último, se hidroliza rápidamente en agua³³ produciendo el acuocomplejo correspondiente que, a su vez reacciona rápidamente con el ACN produciendo el complejo deseado³³.

La posición del equilibrio:



depende de la concentración de ACN y del medio de reacción. Según se comprobó, en disoluciones de tensioactivos una concentración de $\text{ACN}=0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ es suficiente para que todo el hierro presente se encuentre en la forma deseada, esto es $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$. Se comprobó que las disoluciones eran estables durante periodos de tiempo mucho mayores que los tiempos característicos al de las experiencias cinéticas.

Tanto el ACN como el dodecil sulfato sódico empleados, fueron reactivos comerciales, de la marca Merck p.a. El agua se obtuvo de un sistema Millipore Mini-Q Water System y poseía una conductividad menor que 10^{-8} S m^{-1} .

Otros productos:

El $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y el LiClO_4 empleados en la síntesis de los complejos descritos anteriormente fueron reactivos comerciales, de la marca Merck p. a.

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

2.3.2.-MEDIDAS CINÉTICAS

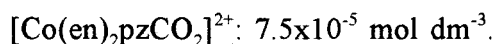
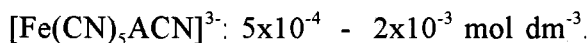
El estudio de la reacción entre los iones pentaciano (acetonitrilo) ferrato (II) y cobalto (III) etilendiamina-pirazincaboxilato se ha llevado a cabo por un método espectrofotométrico. Para el seguimiento de la reacción se han utilizado indistintamente un espectrofotómetro Perkin Elmer 554 y otro Hitachi modelo 150-20. Los reactivos se mezclaron con ayuda de un sistema de flujo detenido Hi-Tech SFA-20, en el caso de las reacciones más rápidas, o directamente para las más lentas. El compartimento donde se sitúa la cubeta del espectrofotómetro está termostatzado mediante un sistema de circulación de agua, acoplado a un termostato Julabo U3. Esto, unido al hecho de que la cubeta que se introduce en el compartimento anterior está también termostatzada de la misma forma, permite fijar la variación de temperatura en $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

La reacción se siguió a 630 nm, que corresponde al máximo de absorción del complejo binuclear bis-etilendiamina cobalto (III)(μ -pirazincaboxilato)pentacianoferrato (II) $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]$. No se observó desplazamiento apreciable del máximo de absorción en las disoluciones de tensioactivo.

Las disoluciones que contienen al complejo de hierro y al complejo de cobalto se prepararon disolviendo cada uno de ellos previamente en la mínima cantidad de agua posible y añadiendo a continuación el tensioactivo disuelto en agua. Al agua utilizada previamente se le había pasado una corriente de nitrógeno para evitar la oxidación del complejo de hierro.

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

Los estudios cinéticos se realizaron usando concentraciones de reactivos para las cuales se dan condiciones de pseudoprimer orden, empleándose el complejo de hierro en exceso. Dichas concentraciones fueron:

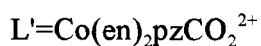
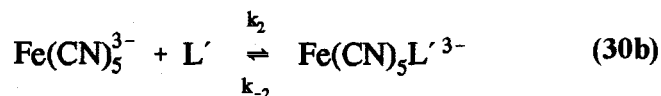
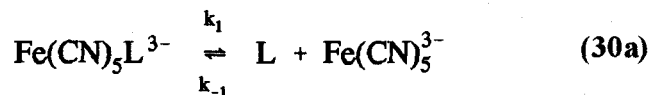


En las tablas que aparecen en el apartado de resultados (páginas 68 y 69) se han recogido los valores de las constantes de velocidad, k_{obs} , en las distintas condiciones de trabajo. Estas constantes de velocidad se obtuvieron a partir de la pendiente de las rectas $\ln(A - A_{\infty})$ frente al tiempo (A es la absorbancia correspondiente al tiempo t y A_{∞} la correspondiente al final de la reacción). Las constantes de velocidad así obtenidas son, en realidad, magnitudes complejas cuyo significado se considerará con detalle en el apartado de "Discusión de Resultados".

2.3.3.-MECANISMO DE REACCIÓN

La reacción estudiada es un proceso de sustitución de ligandos en un complejo del tipo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$. El mecanismo aceptado para este tipo de proceso es el siguiente:

2.3-PARTE EXPERIMENTAL



Aplicando la hipótesis de estado estacionario a la concentración de la especie $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ se llega a la siguiente expresión de velocidad:

$$\frac{d[\text{bin}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{FeACN}][\text{Co}(\text{en})] - k_{-2} k_{-1} [\text{ACN}][\text{bin}]}{k_{-1} [\text{ACN}] + k_2 [\text{Co}(\text{en})]} \quad (31)$$

$$[\text{bin}] = [(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^- ; [\text{Co}(\text{en})] = [\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2]^{2+}$$

Dado que en las experiencias realizadas la concentración de ACN es mucho mayor que la del complejo de cobalto, parece razonable suponer que: $k_2 [\text{Co}(\text{en})] \ll k_{-1} [\text{ACN}]$

En esas condiciones, la ecuación de velocidad se simplifica y queda

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

en la forma:

$$\frac{d[\text{bin}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{FeACN}][\text{Co(en)}]}{k_{-1}[\text{ACN}]} - k_{-2}[\text{bin}] \quad (32)$$

Con el fin de comprobar que el mecanismo y la ecuación de velocidad propuestos son correctos se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de la concentración de ACN y del complejo de cobalto en la cinética de la reacción. Para ello, a concentraciones fijas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ (10^{-3} mol dm^{-3}) y $[\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2]^{2+}$ (10^{-4} mol dm^{-3}) se han medido las k_{obs} a diferentes concentraciones de ACN. En otra serie de experimentos se ha variado la concentración del complejo de cobalto, y se han fijado las concentraciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ y ACN en 10^{-3} y 0.3 mol dm^{-3} respectivamente. En todos los casos las experiencias se realizaron en presencia de NaClO_4 1 mol dm^{-3} .

Como puede observarse en las tablas 3a) y 3b), páginas 58 y 59, la constante de velocidad observada decrece al aumentar la concentración de acetonitrilo, en la primera serie de experiencias, lo que está de acuerdo con la expresión de k_{obs} que se deduce del mecanismo. Por otro lado, se observa que la concentración del complejo de cobalto no influye sobre el valor de la constante velocidad de la reacción, lo que está también de acuerdo con lo esperado, de acuerdo con la hipótesis de considerar:

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 3a.

Valores de k_{obs} para diferentes concentraciones de ACN.

$1/[ACN]$ ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)	$k_{obs} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$
10.00	8.48
8.33	7.89
6.66	6.65
5.00	5.25
3.33	3.95
2.00	2.66

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 3b.

Valores de k_{obs} , para diferentes concentraciones de $Co(en)_2pzCO_2^{2+}$.

$Co(en)_2pzCO_2^{2+}$ (mol dm^{-3})	$k_{obs} \times 10^3$ (s^{-1})
1.5×10^{-4}	4.1
10^{-4}	3.9
7×10^{-5}	3.9
5×10^{-5}	4.1

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

$$k_{-1}[\text{ACN}] \gg k_2[\text{Co(en)}].$$

Por otra parte, en el equilibrio, la concentración de complejo binuclear, de acuerdo con la expresión (32) viene dada por:

$$[\text{bin}] = \frac{k_2 k_1 [\text{FeACN}] [\text{Co(en)}]}{k_{-1} [\text{ACN}] k_{-2}} \quad (33)$$

En consecuencia, cuando se alcanza el equilibrio la absorbancia debida al complejo binuclear será proporcional a la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$. Se realizaron diversas experiencias manteniendo fijas las concentraciones de $[\text{Co(en)}_2\text{pZCO}_2]^{2+}$ y ACN en $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ y 0.3 mol dm^{-3} respectivamente y se varió la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ desde $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, midiéndose la concentración del complejo binuclear. Una representación de la absorbancia (que es proporcional a la concentración) correspondiente al complejo binuclear frente a la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ se da en la figura 4a. Considerando que:

$[\text{Co(en)}] = [\text{Co(en)}]_{\text{total}} - [\text{bin}]$, la concentración de complejo binuclear se puede expresar:

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

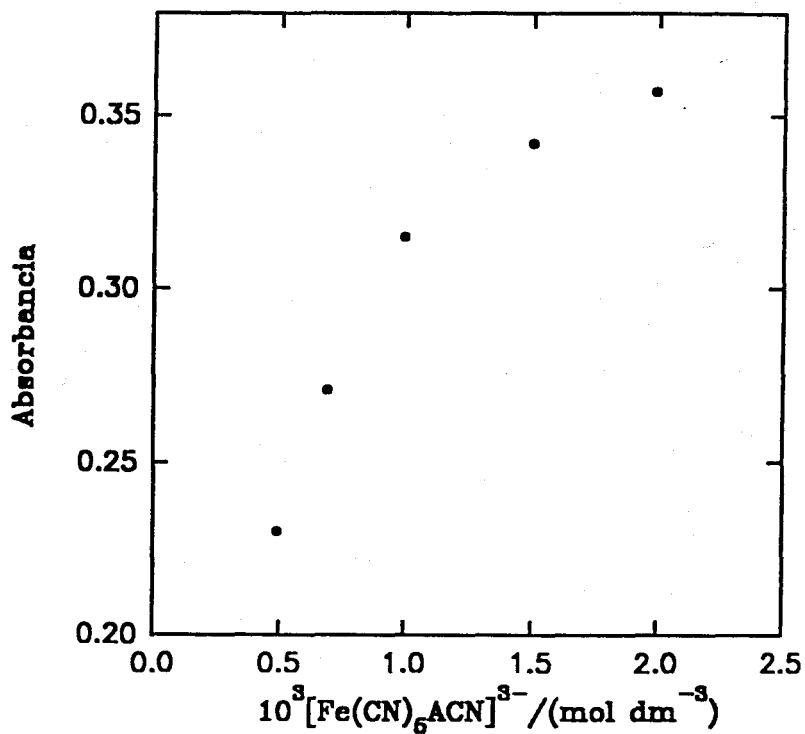


Figura 4a. Absorbancia del complejo binuclear $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ frente a la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-} / (\text{mol dm}^{-3})$

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

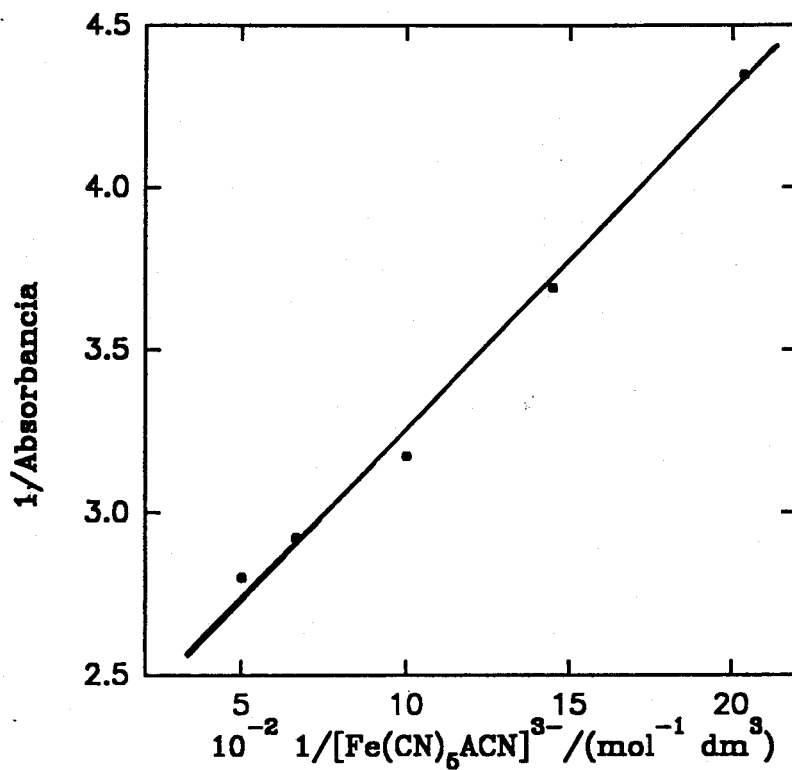


Figura 4b . Inversa de la absorbancia del complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu\text{-pzCO}_2)Fe(CN)_5]^-$ frente a la inversa de la concentración de $[Fe(CN)_5ACN]^{3-}/(mol^{-1} dm^3)$.

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

$$[\text{bin}]^- = \frac{bc[\text{Fe}(\text{ACN})]}{a + b[\text{Fe}(\text{ACN})]} \quad (34)$$

Donde b, c, y a son constantes dadas por:

$$a = k_{-2}k_{-1}[\text{ACN}]$$

$$b = k_2k_1$$

$$c = [\text{Co}(\text{en})]_{\text{total}}$$

Para altas concentraciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ es esperable de acuerdo con la expresión anterior una saturación, que no llega a observarse en la figura. Sin embargo de acuerdo con la ecuación 34 la representación de la inversa de la absorbancia frente a la inversa de la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ debe ser una recta. La figura 4b de la página 62 da esa representación, que confirma el mecanismo de reacción y la aproximación $k_2 [\text{Co}(\text{en})] \ll k_{-1} [\text{ACN}]$.

Volviendo a la consideración de la expresión (32), si llamamos k_1^{ap} a:

$$k_1^{\text{ap}} = k_2k_1/k_{-1}[\text{ACN}]$$

la ecuación de velocidad (32) queda en la forma:

$$\frac{d[\text{bin}]}{dt} = k_1^{\text{ap}}[\text{Fe}(\text{ACN})][\text{Co}(\text{en})] - k_{-2}[\text{bin}] \quad (35)$$

De acuerdo con esta expresión k_{obs} viene dada por³⁸:

$$k_{\text{obs}} = k_1^{\text{ap}} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-} + k_{-2} \quad (36)$$

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

Para obtener k_1^{ap} y k_2 a partir de k_{obs} es preciso realizar experiencias con diferentes concentraciones de $Fe(CN)_5(ACN)^{3-}$. En esas condiciones, si se representa k_{obs} frente a la concentración de $Fe(CN)_5ACN^{3-}$ es posible obtener esas constantes a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente. Nótese que, de acuerdo con el esquema, k_1^{ap} es una combinación de constantes y, por tanto la interpretación de los efectos del medio sobre esta constante no es una cuestión sencilla. Sin embargo, k_2 corresponde a un proceso simple de salida de ligando y, en consecuencia, su interpretación es más directa.

En la tabla 4, página 68, se incluyen los valores de k_{obs} en presencia de SDS para distintas concentraciones de $[Fe(CN)_5ACN]^{3-}$.

Los datos de k_{obs} se ajustan bien a una expresión del tipo:

$$k_{obs} = \frac{a + s[SDS] + t[SDS]^2}{1 + K[SDS]} \quad (37)$$

cuyo significado se discutirá en el capítulo 3 (transferencia electrónica). En la ecuación 37 a, s, t y k son parámetros ajustables y el término $[SDS]$ representa la concentración de SDS micelizado. En consecuencia, los valores de k_{obs} se han ajustado empleando la

2.3-PARTE EXPERIMENTAL

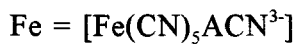
ecuación (37). En la tabla 5, página 70, se indican los valores de k_{obs} calculados mediante estos ajustes para las cuatro concentraciones de hierro a las que se ha trabajado. Son estos valores de k_{obs} los que se han usado para obtener k_1^{ap} y k_2 . En el apartado de resultados página 72, se indican los valores de k_1^{ap} y k_2 a partir de la ecuación 36, obtenidos siguiendo este procedimiento.

2.4.-RESULTADOS

2.4-RESULTADOS

Tabla 4. $10^3 k_{obs}$ (s^{-1}) para diferentes concentraciones de $[Fe(CN)_5ACN]^{3-}$ ($mol\ dm^{-3}$) en presencia de SDS ($mol\ dm^{-3}$).

SDS	Fe: 5×10^{-4}	Fe: 10^{-3}	Fe: 1.5×10^{-3}	Fe: 2×10^{-3}
1×10^{-2}	1.92	3.36	4.40	6.00
1.1×10^{-2}	1.86	2.78	4.16	5.5
1.15×10^{-2}	1.80	2.70	4.00	4.83
1.2×10^{-2}	1.58	2.23	3.30	4.60
1.5×10^{-2}	1.50	2.15	2.80	3.83
2×10^{-2}	1.45	1.89	2.60	3.44
3×10^{-2}	1.38	1.83	2.45	3.18
4×10^{-2}	1.29	1.72	2.17	2.78
5×10^{-2}	1.30	1.70	2.32	2.75



2.4-RESULTADOS

Tabla 4. Continuación

SDS	Fe:5x10 ⁻⁴	Fe:10 ⁻³	Fe1.5x10 ⁻³	Fe:2x10 ⁻³
6x10 ⁻²	1.24	1.75	2.34	2.90
8x10 ⁻²	1.26	1.70	2.40	3.20
10x10 ⁻²	1.20	1.78	2.12	2.55
12x10 ⁻²	1.32	1.79	2.58	2.91
14x10 ⁻²	1.30	1.78	2.10	2.70
16x10 ⁻²	1.27	1.72	2.42	2.90
18x10 ⁻²	1.35	1.78	2.45	3.08
20x10 ⁻²	1.37	1.76	2.50	3.16
22x10 ⁻²	1.48	1.90	2.60	3.18
25x10 ⁻²	1.40	1.96	2.67	3.10
30x10 ⁻²	1.50	2.10	2.50	3.26

2.4-RESULTADOS

Tabla 5. Valores de $10^3 k_{obs}(s^{-1})$ calculados a partir de la expresión (37) del apartado 2.3-Parte experimental.

SDS	Fe: 5×10^{-4}	Fe: 10^{-3}	Fe: 1.5×10^{-3}	Fe: 2×10^{-3}
1×10^{-2}	1.92	3.07	4.34	5.67
1.1×10^{-2}	1.80	2.79	3.93	5.12
1.15×10^{-2}	1.75	2.68	3.77	4.91
1.2×10^{-2}	1.71	2.59	3.64	4.72
1.5×10^{-2}	1.54	2.24	3.12	4.02
2×10^{-2}	1.41	1.97	2.72	3.48
3×10^{-2}	1.31	1.77	2.42	3.07
4×10^{-2}	1.28	1.69	2.30	2.91
5×10^{-2}	1.26	1.66	2.25	2.84

2.4-RESULTADOS

Tabla 5. Continuación.

SDS	Fe:5x10 ⁻⁴	Fe:10 ⁻³	Fe1.5x10 ⁻³	Fe:2x10 ⁻³
6x10 ⁻²	1.26	1.65	2.23	2.80
8x10 ⁻²	1.26	1.66	2.23	3.79
10x10 ⁻²	1.27	1.67	2.25	2.81
12x10 ⁻²	1.28	1.71	2.28	2.84
14x10 ⁻²	1.31	1.74	2.32	2.88
16x10 ⁻²	1.33	1.78	2.37	2.93
18x10 ⁻²	1.35	1.82	2.41	2.99
20x10 ⁻²	1.37	1.86	2.46	3.04
22x10 ⁻²	1.39	1.90	2.51	3.10
25x10 ⁻²	1.43	1.96	2.59	3.19
30x10 ⁻²	1.49	2.07	2.72	3.34

2.4-RESULTADOS

Tabla 6. Valores de k_1^{ap} ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$) y de $10^4 k_{-2}$ (s^{-1}) para distintas concentraciones de SDS (mol dm^{-3})

SDS	k_1^{ap}	k_{-2}
1×10^{-2}	2.50	6.34
1.1×10^{-2}	2.21	6.48
1.15×10^{-2}	2.11	6.47
1.2×10^{-2}	2.01	6.56
1.5×10^{-2}	1.66	6.59
2×10^{-2}	1.39	6.63
3×10^{-2}	1.09	6.76
4×10^{-2}	1.10	6.76
5×10^{-2}	1.07	6.76

2.4-RESULTADOS

Tabla 6. Continuación.

SDS	k_1^{ap}	k_2
6×10^{-2}	1.04	6.91
8×10^{-2}	1.03	7.01
10×10^{-2}	1.04	7.06
12×10^{-2}	1.05	7.21
14×10^{-2}	1.06	7.46
16×10^{-2}	1.08	7.61
18×10^{-2}	1.10	7.71
20×10^{-2}	1.12	7.86
22×10^{-2}	1.14	7.96
25×10^{-2}	1.18	8.21
30×10^{-2}	1.23	8.62

2.5-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se considerarán primero las variaciones de k_1^{ap} que como antes se indicó viene dada por $k_1^{ap} = k_2 k_1 / k_{-1} [ACN]$.

Ante todo conviene indicar que éstas son análogas a las que se observan para otros procesos anión-cación en micelas de SDS. Así es de destacar la semejanza de la figura 5 (página 77) con las figuras 6 y 7 (página 78) que corresponden respectivamente a las reacciones $Ru(NH_3)_5(pz)^{2+} + S_2O_8^{2-}$ y $Ru(NH_3)_5(pz)^{2+} + Co(ox)_3^{3-}$ en SDS (véase la referencia 4h de la presentación).

Se observa un descenso de k_1^{ap} hasta alcanzar un mínimo a partir del cual crece con la concentración de SDS. El tramo descendente tiene una interpretación directa considerando que las micelas ejercen un efecto análogo al que ejercen los electrolitos inertes (efecto salino negativo). Este descenso de k_1^{ap} se puede interpretar, pues, considerando una disminución de k_2 como consecuencia de un aumento de la fuerza iónica (en este caso producida por el tensioactivo, micelizado o no, y por los contraiones) que dificulta el proceso de acercamiento entre dos especies iónicas de signo opuesto ($[Fe(CN)_5ACN]^{3-}$ y $[Co(en)_2pzCO_2]^{2+}$).

Alternativamente, puede considerarse que el descenso de la velocidad de reacción en ese tramo tiene su origen en la fijación del $[Co(en)_2pzCO_2]^{2+}$ en las micelas: la retirada de esta especie del seno de la disolución, donde se encuentra el otro reactivo, justificaría el descenso observado en la velocidad de reacción. El mínimo observado correspondería a una fijación total del complejo de cobalto en la

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

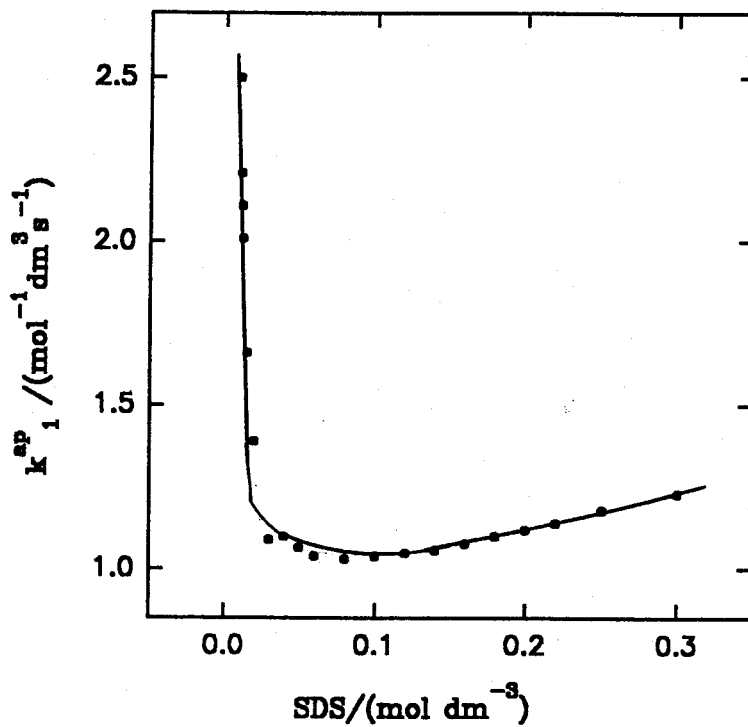
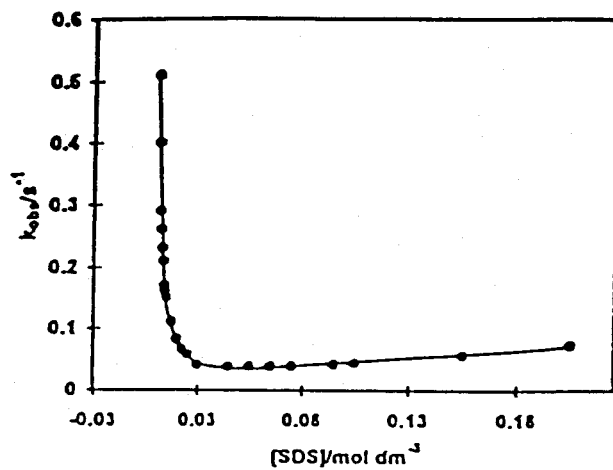
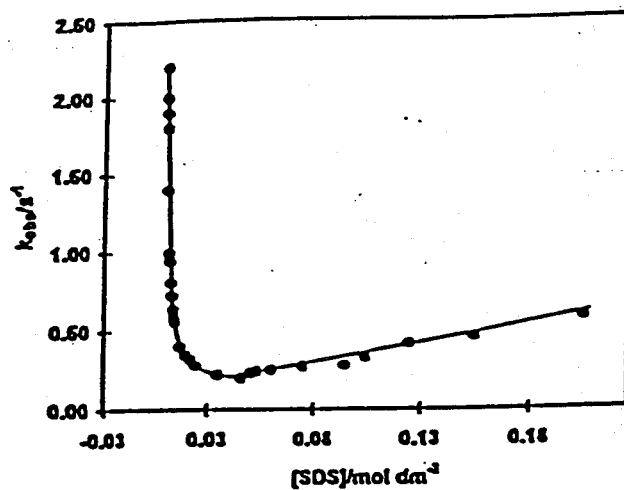


Figura 5. $k_1^{sp} / (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1})$ frente a la concentración de SDS/ (mol dm^{-3}) .

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Figuras 6 y 7. k_{obs} (s⁻¹) frente a la concentración de SDS (mol dm⁻³) para las reacciones $Ru(NH_3)_5(pz)^{2+} + S_2O_8^{2-}$ y $Ru(NH_3)_5(pz)^{2+} + Co(ox)_3^{3-}$

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

superficie micelar. A partir de la concentración micelar correspondiente al mínimo de la velocidad de reacción, puesto que todo el cobalto está adsorbido, la velocidad de reacción depende sólo del acceso del complejo de hierro a la superficie micelar. Esta interpretación está de acuerdo con el hecho de que el potencial en la superficie de las micelas decrece al aumentar la concentración de SDS^{39,40}. Para confirmar esta interpretación se han utilizado los datos de potencial superficial de Hautecloque y colaboradores⁴¹. Estos datos de potencial sólo existen para cinco concentraciones de SDS: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, y 0.4 mol dm⁻³ por lo que los restantes valores del potencial se han obtenido por interpolación. Los valores de potencial a las distintas concentraciones de SDS se dan en la tabla 7 de la página 80.

De acuerdo con lo indicado anteriormente, el potencial en la superficie micelar produce una componente adicional a la energía libre de activación ΔG_{elec}^\ddagger ; según eso:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k_1^{ap} = (\Delta G_{elec}^\ddagger + \Delta G_{int}^\ddagger) = \Delta G_{elec}^\ddagger - RT \ln (k_1^{ap})_0 \quad (38)$$

siendo $-RT \ln (k_1^{ap})_0 = \Delta G_{int}^\ddagger$, esto es, la energía libre de activación en ausencia de potencial.

Por su parte ΔG_{elec}^\ddagger puede expresarse como:

$$\Delta G_{elec}^\ddagger = z_{Fe} \alpha \Delta \Phi F \quad (39)$$

2.5-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 7. Valores de $\Delta\Phi$ (mV) para distintas concentraciones de SDS (mol dm^{-3})

$\Delta\Phi$	SDS
-140.00	10×10^{-2}
-135.53	12×10^{-2}
-132.63	14×10^{-2}
-130.12	16×10^{-2}
-127.91	18×10^{-2}
-126.88	20×10^{-2}
-124.13	22×10^{-2}
-121.73	25×10^{-2}
-120.60	30×10^{-2}

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

donde $\alpha \Delta\Phi$ es la fracción del potencial que realmente afecta al proceso de acercamiento del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ y z_{Fe} representa la carga de este ión. Según esto:

$$\ln k_1^{\text{ap}} = \ln (k_1^{\text{ap}})_0 - z_{\text{Fe}} \alpha F \Delta\Phi/RT \quad (40)$$

esto es, de acuerdo con esta interpretación de los resultados, una vez que todo el cobalto se encuentra en la superficie, esto es, para concentraciones superiores a la del mínimo, el $\ln k_1^{\text{ap}}$ debe variar linealmente con $\Delta\Phi$. Que efectivamente sucede así puede verse en la figura 8 (página 82). La pendiente de la recta permite obtener α . Su valor es de 0.075. De acuerdo con este valor, sólo un 7.5% del potencial superficial afecta a la reacción.

En resumen: el tramo descendente de k_1^{ap} frente a la concentración de SDS tiene su origen fundamentalmente en un aumento de la cantidad de complejo de cobalto adsorbido. El tramo ascendente, a partir de $[\text{SDS}] = 8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, se justifica como consecuencia de una disminución del potencial superficial al crecer la concentración de SDS, una vez que todo el complejo de cobalto se ha adsorbido.

Se considerará ahora la discusión de los resultados obtenidos para k_2 que se han representado en la figura 9 (página 83).

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

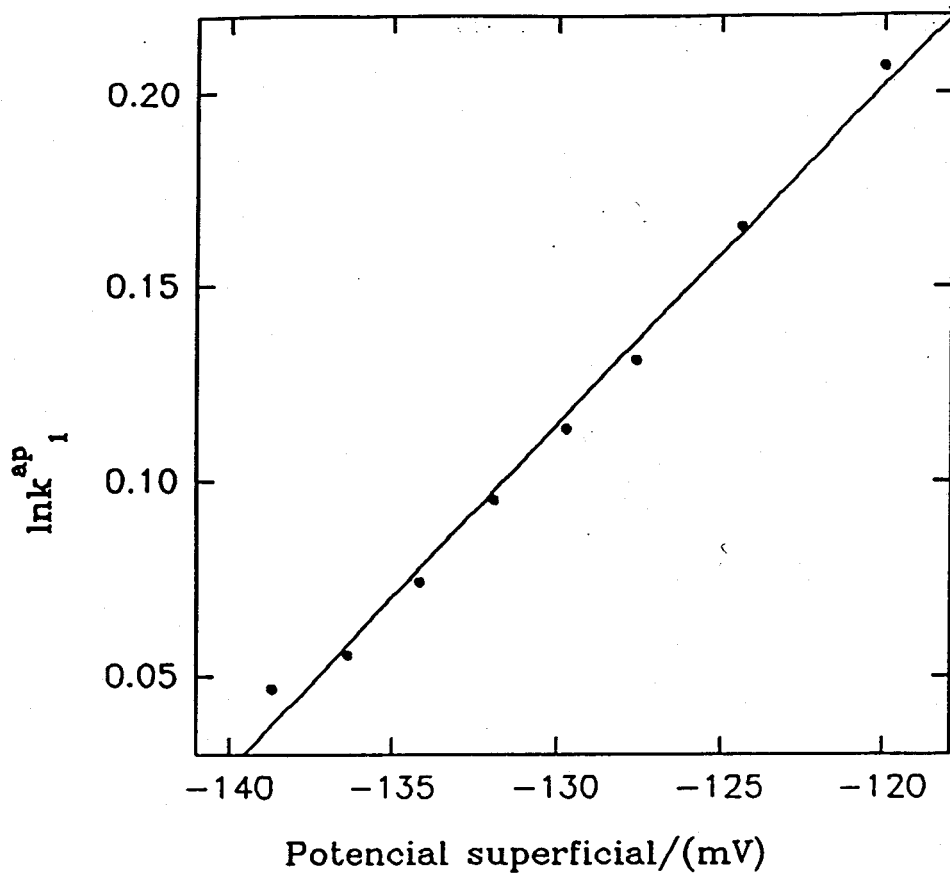


Figura 8. $\ln k_1^{ap}$ frente al potencial superficial/ (mV).

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

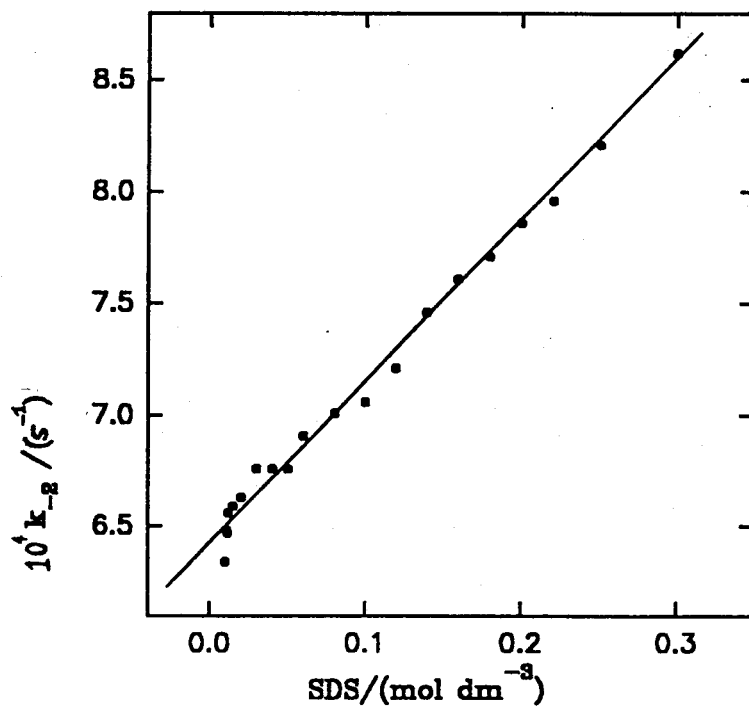
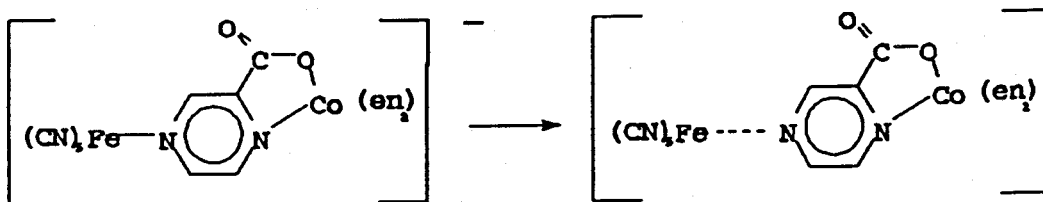


Figura 9. k_2 / (s⁻¹) frente a la concentración de SDS/(mol dm⁻³).

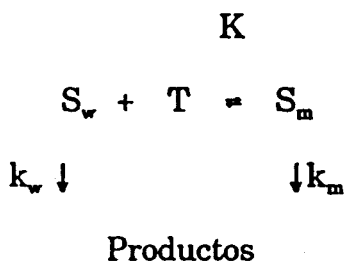
2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha indicado k_2 corresponde al proceso:



Los datos correspondientes a k_2 pueden ajustarse al llamado modelo de pseudofase. Sobre la base de este modelo, una reacción puede tener lugar en una (o ambas) de las dos pseudofases presentes en el sistema, la acuosa y la micelar. Esta doble posibilidad procede de la distribución de los solutos entre las dos pseudofases, de acuerdo con el esquema 1, en el que los subíndices w y m se refieren a las

Esquema 1



2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

pseudofases acuosa y micelar respectivamente, y S al soluto. k_w y k_m son las constantes de velocidad de los procesos que tienen lugar en las diferentes pseudofases. K es la constante de equilibrio para el intercambio de las especies S a las micelas y puede expresarse como:

$$K = \frac{[S_m]}{[S_w][T]} \quad (41)$$

Aquí [T] es la concentración de tensioactivo micelizado, igual a la concentración total de tensioactivo menos la concentración micelar crítica, cmc, del tensioactivo bajo las condiciones de reacción.

Según el esquema 1, la constante de velocidad observada puede ser escrita, para el caso de una reacción donde solamente uno de los reactivos está distribuido entre las dos fases como sigue:

$$k_{obs} = \frac{k_w + Kk_m[T]}{1 + K[T]} \quad (42)$$

A partir de la figura 9 es claro que los valores de k_2 se ajustan a este modelo si $k_m K \gg k_w$ y $K \ll 1$, lo que implica que $k_m \gg k_w$.

Para demostrar esto último, esto es, que la constante de velocidad correspondiente al proceso de disociación del complejo binuclear en la superficie de la micela es mayor que la correspondiente al seno de la disolución considérese el argumento siguiente: para un proceso

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

cualquiera, de primer orden, en una disolución micelar, la constante de velocidad k_{-2} es, por definición:

$$k_{-2} = \frac{-d[x]}{dt} \times \frac{1}{[x]} \quad (43)$$

siendo $[x]$ la concentración de compuesto x en la disolución. Si se aplica el modelo de pseudofase y se considera, por tanto, que la reacción tiene lugar en dos fases m (micela) y w (seno de la disolución), se cumplirá:

$$\frac{dn_x}{dt} = \frac{dn_x^m}{dt} + \frac{dn_x^w}{dt} \quad (44)$$

Siendo $[x] = n_x/V$; $n_x^m + n_x^w = n_x$ y V el volumen de la disolución. Entonces:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_x}{dt} = \frac{d[x]}{dt} = \frac{d[x_m]}{dt} + \frac{d[x_w]}{dt} \quad (45)$$

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Donde:

$$[x]_m = \frac{\text{número moles de la especie } x \text{ en la fase } m}{V} \quad (46)$$

Si se llama:

$$[x]_m = \frac{\text{número moles de la especie } x \text{ en la fase } m}{\text{volumen de la fase } m} \quad (47)$$

$$[x]_m = [x]_m \frac{V_m}{V} \quad (48)$$

y análogamente:

$$[x_w] = [x]_w \frac{V_w}{V} \quad (49)$$

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por tanto:

$$\frac{d[x]}{dt} = \frac{V_m}{V} \frac{d[x]_m}{dt} + \frac{V_w}{V} \frac{d[x]_w}{dt} \quad (50)$$

y, usando (43), se llega a:

$$k_{-2}[x] = \frac{V_m}{V} k_m [x]_m + \frac{V_w}{V} k_w [x]_w \quad (51)$$

Teniendo en cuenta que aproximadamente $[x] \approx [x]_w$ y $V_w/V \approx 1$ queda:

$$k_{-2} = \frac{V_m}{V} k_m \frac{[x]_m}{[x]} + k_w \quad (52)$$

El potencial electroquímico de la especie x debe de ser el mismo en las dos fases:

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$\mu_x^m = \mu_x^w \quad (53)$$

$$\mu_x^w = \mu^\circ + RT \ln [x]_w \approx \mu^\circ + RT \ln [x] \quad (54)$$

$$\mu_x^m = \mu^\circ + RT \ln [x]_m + \alpha z F \Delta \Phi \quad (55)$$

siendo z la carga del complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$, si se toma como referencia el potencial en agua, esto es si:

$$\Phi^w = 0 \quad (56)$$

$$\Delta \Phi = \Phi^m - \Phi^w = \Phi^m \quad (57)$$

$$\frac{[x]_m}{[x]} = \exp\left(\frac{-z\alpha F \Delta \Phi}{RT}\right) \quad (58)$$

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$RT \ln \frac{[x]_m}{[x]} = -\alpha z F \Delta \Phi \quad (59)$$

Con lo cual:

$$k_{-2} = \frac{V_m}{V} k_m \exp\left(\frac{-\alpha z F \Delta \Phi}{RT}\right) + k_w \quad (60)$$

El cociente V_m/V puede calcularse como sigue:

$$\frac{V_m}{V} = \frac{K' \cdot \text{número de moles de SDS micelizado}}{V} \quad (61)$$

Si se hace $V = 1$ litro, K' será el volumen de región interfacial por unidad de concentración de SDS micelizado. Según esto,

$$k_{-2} = K' k_m [\text{SDS}] \exp\left(\frac{-\alpha z F \Delta \Phi}{RT}\right) + k_w \quad (62)$$

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al representar los valores de k_2 frente a la concentración de [SDS] se obtiene una recta cuya pendiente viene dada por la expresión:

$$\text{Pendiente} = K/k_m \exp\left(\frac{-\alpha z F \Delta \Phi}{RT}\right) \quad (63)$$

es decir una pendiente que debería depender del potencial, esto es, de la concentración de SDS pues el potencial depende de ésta última. No obstante se observa que la pendiente de k_2 frente a la concentración de SDS es constante (véase figura 9). La aparente paradoja desaparece si se tiene en cuenta que k_m debe depender del potencial porque esa constante corresponde a la salida de un ligando negativamente cargado, un proceso que se verá favorecido por el potencial negativo existente en la superficie de las micelas. Esto es:

$$k_m = k_m^o \exp\left(\frac{\beta z F \Delta \Phi}{RT}\right) \quad (64)$$

Según esto la expresión (63) queda:

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$\text{Pend} = K' k_m^{\circ} \exp\left(\frac{-\alpha z F \Delta \Phi}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta z' F \Delta \Phi}{RT}\right) =$$

$$K' k_m^{\circ} \exp\left(\frac{(\beta z' - \alpha z) F \Delta \Phi}{RT}\right) \quad (65)$$

Que la pendiente experimental sea constante indica que los términos $\exp(-\alpha z F \Delta \Phi / RT)$ y $\exp(\beta z' F \Delta \Phi / RT)$, que decrecen y crecen respectivamente con el potencial, se compensan. En todo caso, aunque la compensación no fuera completa, como $\Delta \Phi$ varía poco, la pendiente también variaría poco. La pendiente de k_2 frente a la concentración de SDS resulta ser: $7 \times 10^{-4} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tomando un valor de $0.14 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para K'^{41} se calcula un valor de $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para k_m° . Por su parte para k_w , a partir de la ordenada en el origen, se obtiene un valor de $6.49 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Esto es, k_m° es aproximadamente diez veces mayor que k_w , lo que demuestra que la reactividad en la superficie de la micela es mayor que en la disolución como se indicó.

En consecuencia k_2 crece debido a que el proceso en la superficie micelar aumenta su importancia relativa al aumentar la concentración de SDS debido a dos factores, la mayor concentración de micelas de tensioactivo y la disminución del potencial. No obstante este segundo efecto, como acabamos de ver queda compensado por la correspondiente disminución de k_m . La mayor concentración de

2.5.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

tensioactivo aumenta la velocidad porque ésta es intrínsecamente mayor en la superficie de la micela que en agua, debido al efecto positivo que sobre la salida de un fragmento negativo ejerce la repulsión de dicho fragmento con la superficie micelar, también cargada negativamente. La disminución del potencial superficial al crecer la concentración de tensioactivo, reduce el efecto anterior, pero facilita la llegada del reactivo (esto es del complejo binuclear) que tiene carga negativa. De acuerdo con los resultados anteriores estos dos efectos parecen compensarse, por lo que, en definitiva es la mayor reactividad intrínseca en la superficie micelar (compárense k_m^o y k_w) lo que hace aumentar la velocidad de reacción.

La discusión lleva implícita la idea de que, aunque el complejo binuclear tiene carga negativa, se aproxima a la interfase micelar, al menos lo suficiente para sentir la influencia del potencial superficial. Sobre ésto volveremos a incidir en el capítulo de transferencia electrónica, cuando se discutan los valores de la energía libre de la transferencia electrónica intramolecular.

2.6-BIBLIOGRAFÍA

2.6-BIBLIOGRAFÍA

- (1) Tejera, I., Rodríguez, A., Sánchez, F., Moyá, M.L., Burgess, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 2573 (1991).
- (2) Swadle, T.W. ; *Coord. Chem. Rev.*, 14, 217 (1974).
- (3) Pearson, R. G. y Ellgen, P. C.; en "*Physical Chemistry and Advanced Treatise*", editores Eyring, H.; Academic Press, New York (1975).
- (4) Langdorf, C. H. y Parris, M.; en "*Comprehensive Chemical Kinetics*", editores Brandford, C.H. y Tipper, C.F.H., Elsevier Pub. Co. (1972).
- (5) Basolo, F. y Pearson. R. G. ; "*Mechanism of Inorganic Reactions*". John Wiley and Sons, New York (1967).
- (6) Coetzee, J. F.; en " *Solute Solvent Interactions*", editores Coetzee, J.F. y Ritchie, C.D.; Marcel Dekker Inc., New York, (1976).
- (7) Toma, H. E. y Malin, J. M.; *Inorg. Chem.* ,12, 1039 (1973).
- (8) Toma, H. E. y Malin, J. M. ; *Inorg. Chem.*, 12, 2080 (1973).
- (9) Katz, N. E., Aymonino, P. J., Blesa, M. A. y Olabe, J. A., *Inorg. Chem.*, 17, 556 (1978).
- (10) Williams, P. A. M. y Aymonino, P. J. ; *Transition Met. Chem.*, 11, 213 (1986).
- (11) Blesa, M. A., Olabe, J. A. y Aymonino, P. J. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1196 (1976).
- (12) Toma, H. E. y Malin, J. M. ; *Inorg. Chem.*, 13, 1772 (1974).
- (13) Blesa, M. A., Funai, I. A. , Morando, P. J. y Olabe, J. A. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2092 (1977).

2.6-BIBLIOGRAFÍA

- (14) Katz, N. E., Blesa, M. A., Olabe, J. A. y Aymonino, P. J.; J. Chem Soc. Dalton Trans., 1603 (1978).
- (15) Toma, H. E. , Martins, J. M. y Giesbrecht, E. ; J. Chem. Soc. Dalton Trans; 1610 (1978).
- (16) Morando, P. J. y Blesa, M. A. ; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2147 (1982).
- (17) Bradic, Z., Pribamic, M. y Asperger, S.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 353 (1975).
- (18) Murati, I., Pavlovic, D., Sustra, A. y Asperger, S. ; J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 500 (1978).
- (19) Pavlovic, D., Sustic. D. y Asperger S. ; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2406 (1976).
- (20) Pedrosa, G. C., Salas, J. A. y Katz, M. ; J. Cood. Chem.,12, 145 (1983).
- (21) Soria, D. B., Hidalgo, M. V. y Katz, N. E.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1555 (1982).
- (22) Sullivan, T.R., Stranks, D.R., Burgess, J. y Haines, R.I.; J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1460 (1977).
- (23) Blandamer, M. J., Burgess, J., Marcom, K. y Sherry, R.; Transition Met.Chem., 8 , 354 (1983).
- (24) Benko, J., Vollárová, O., Grancicová, O. y Holba, V., J. Coord. Chem., 14, 175 (1985).
- (25) Pedrosa, G. C. , Hernandez, N. C. , Katz, N. E. y Katz, M.; J. Chem. Soc.Dalton Trans., 2297 (1980).

2.6-BIBLIOGRAFÍA

- (26) Blesa, M. A., Borghi, E. y Fernández-Prini, R.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81, 3021 (1985).
- (27) S.Asperger, I. Murati, y D. Pavlovic, J. Chem Soc., 2044 (1969).
- (28) Juretic, R., Pavlovic, D. y Asperger, S.; J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 2029 (1979).
- (29) Garafalo, A.R. y Davies, G.; Inorganic Chemistry, 15, 1787, (1976).
- (30) James, A.D., Murray, R.S. y Higginson, W.; J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1273 (1974).b)F. Muriel. Tesina. (1998)
- (31) Jwo, J.J. y Haim, A.; J. Am. Chem. Soc. 1172 (1976).
- (32) Norris, P.R., Pratt, J.M.; J. Chem. Soc. Dalton.Trans., 3651 (1995).
- (33) Norris, P. R., Pratt., J. M.; J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 3643 (1995).
- (34) Muriel-Delgado, F., Jiménez, R., Gómez-Herrera C. and Sánchez F.; Langmuir, 15, 4344 (1999).
- (35) A. Rodríguez, M.M. Graciani, y M. L. Moyá; Langmuir, 12, 4090, (1996).
- (36) Toma, H.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 785, (1975).
- (37) Brauer, G.; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd edn., Academic Press, New York, vol. 2, p. 1511 (1965).
- (38) Frost, A.A. and Pearson, R.G. "Kinetics and Mechanism". John Wiley and Sons (1956).

2.6-BIBLIOGRAFÍA

- (39) Frahm, J., Dieckmann, S. y Haase, A.; *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 84, 566 (1980).
- (40) Grand, D. y Hautecloque, S.; *J. Phys. Chem*, 94, 837 (1990).
- (41) Bunton, C.A., Carrusco, N., Huang, S.K., Paik, C.A. and Romsted, L.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5420 (1978).

3. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN EL
COMPLEJO BINUCLEAR
 $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^{+}$

3.1-OBJETIVOS

3.1-OBJETIVOS

Realizado el estudio de la reacción de formación y disociación del complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]$ utilizaremos la información obtenida sobre las constantes de velocidad correspondientes a dichos procesos para poder estudiar, ahora sí, la transferencia electrónica desde el centro de hierro al centro de cobalto. Conociendo dichas constantes podemos obtener, a partir de la constante de velocidad observada, la correspondiente a la transferencia electrónica propiamente dicha, con la seguridad de que no esta mezclada con los procesos de formación y disociación.

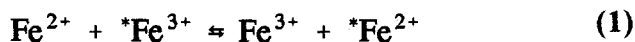
3.1-OBJETIVOS

Hemos obtenido dichas constantes de velocidad de transferencia electrónica en presencia de un tensioactivo aniónico, el SDS. (Recuérdese que el complejo binuclear tiene una carga neta negativa). También se ha llevado a cabo un estudio en presencia de cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTACl), un tensioactivo catiónico. En este caso, tal y como se detalla en la parte experimental, el complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$ se formó previamente en agua, introduciendo a continuación el tensioactivo en el medio de reacción. Nuestro objetivo principal es medir la variación de la energía libre de activación de un proceso de transferencia electrónica en este tipo de medios.

3.2-INTRODUCCIÓN

3.2-INTRODUCCIÓN

Las reacciones de transferencia electrónicas son los procesos químicos más simples posibles: en una reacción de este tipo sólo se transfiere un electrón desde un dador, D, a un aceptor, A, sin que se produzca ningún otro acontecimiento químico (rotura o formación de enlaces). Su aparente sencillez atrajo la atención, sobre todo tras la Segunda Guerra Mundial. Varias causas contribuyen a ello¹. La primera fué disponer de un gran número de isótopos de distintos elementos, lo que permitió estudiar un gran número de reacciones de autointercambio (electrónico) del tipo:



(el asterisco denota un isótopo radiactivo). Estas reacciones, además de la simplicidad que supone la ausencia de rotura de enlaces, se producen con un balance neto de energía libre nulo.

Una segunda causa que contribuye al interés por el estudio de estos procesos fué la introducción de nueva instrumentación, basada sobre todo en los avances que se produjeron en esa época en el campo de la electrónica. Esta nueva instrumentación permitió, entre otras cosas, el estudio cinético de una serie de procesos (no sólo de transferencia electrónica) que, por su rapidez, resultaban antes inabordables desde ese punto de vista. En particular, en el campo de los procesos de transferencia electrónica, esta circunstancia permitió acumular una gran cantidad de datos experimentales que propiciaron el desarrollo de los primeros



3.2-INTRODUCCIÓN

tratamientos teóricos² y, posteriormente, su comprobación.

Desde entonces el desarrollo de los estudios de los procesos de transferencia electrónica se ha extendido a muchos campos. A título de ejemplo se incluye el diagrama de la página siguiente, tomado de la referencia 1, que incluye una serie de campos en los que los procesos que nos ocupan son relevantes. Uno de esos campos, el de las transferencias electrónicas en sistemas coloidales y micelares, es el de interés para nosotros, dado el tipo de estudios que se presenta en esta memoria. Por ello nos ha parecido pertinente revisar este campo, en el que, como luego se verá, si bien existe un número considerable de estudios experimentales, no se ha desarrollado un análisis en profundidad de los datos experimentales obtenidos y, en particular del significado de los valores experimentales (formales) de los parámetros relevantes en cuanto al control de la cinética de estos procesos: la energía libre de reorganización, λ , y la energía libre del proceso de transferencia electrónica, ΔG° , cuyo significado se analizará más adelante.

Antes de entrar de lleno en esta cuestión, que es capital en relación con la revisión que sigue, parece imprescindible referirse a los tratamientos teóricos de los procesos de transferencia electrónica, aunque sólo sea para introducir la formulación básica y el significado de los parámetros que en ella aparecen. Debe indicarse, ante todo, que estos tratamientos se han desarrollado actualmente a diferentes niveles: cuántico³, semiclásico⁴ y clásico². Desde el punto de vista de nuestros estudios un tratamiento clásico

3.2-INTRODUCCIÓN

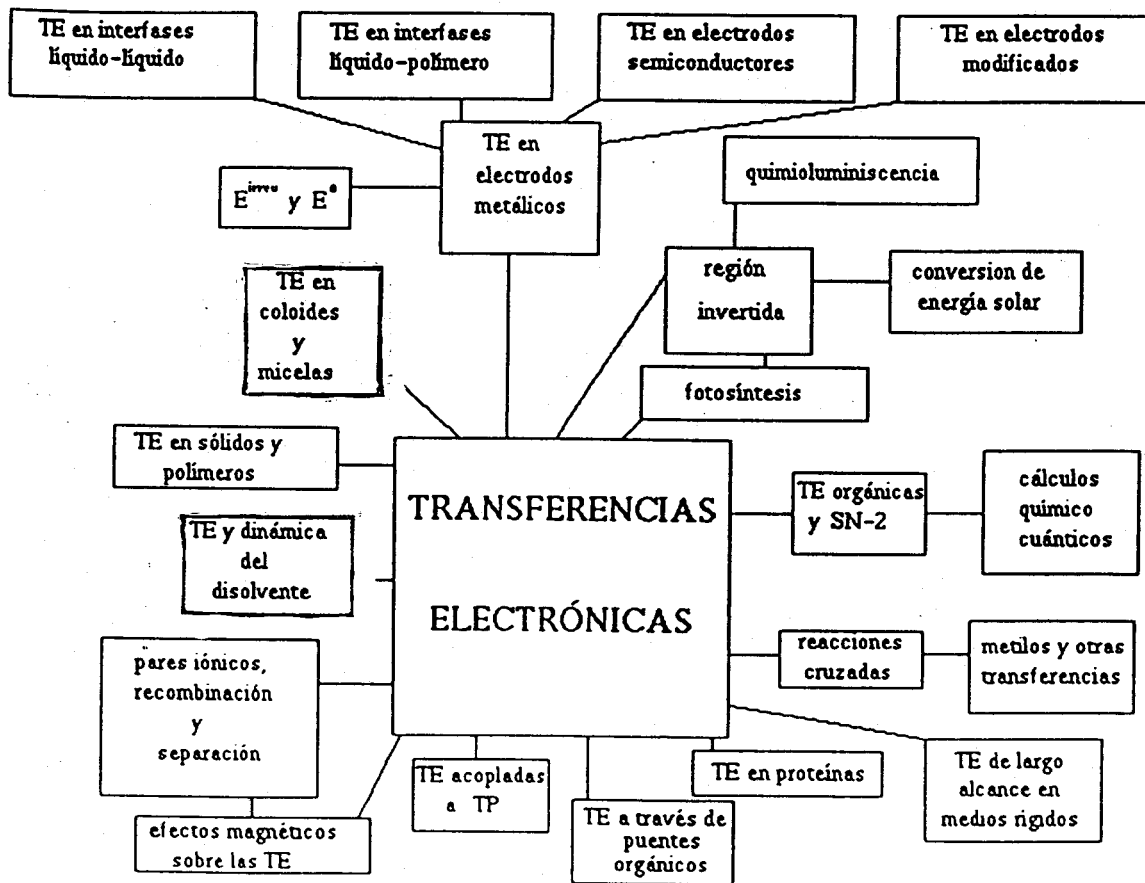


Figura 1. Campos en los que la problemática de las reacciones de transferencia electrónica es actualmente relevante..

3.2-INTRODUCCIÓN

resulta suficiente y, en consecuencia, en lo que sigue nos referiremos a los procesos de transferencia electrónica siguiendo las líneas de dicho tratamiento.

Clásicamente un proceso térmico de transferencia electrónica es una transferencia electrónica no radiativa que se produce como consecuencia de la perturbación introducida por la interacción electrónica de los reactivos. El carácter no radiativo del proceso plantea la cuestión siguiente¹: ¿cómo se comporta el sistema en la oscuridad de forma que satisfaga el principio de Franck-Condon y el de conservación de la energía?. Obviamente el cumplimiento de ambos principios requiere que:

- i) la energía del sistema (reactivos + entorno) sea la misma antes y después de la transferencia electrónica.
- ii) las coordenadas nucleares permanecen congeladas durante la transferencia electrónica propiamente dicha.

La respuesta a esta cuestión puede obtenerse considerando que, al igual que sucede en otras reacciones, en los procesos de transferencia electrónica el sistema procede a través de una serie de configuraciones (coordenadas nucleares) que parten de la configuración de equilibrio de los reactivos y terminan en la configuración de equilibrio de los productos. En el caso de las reacciones de transferencia electrónica las coordenadas nucleares de interés son las coordenadas vibracionales de los reactivos y productos, cuyos valores de equilibrio difieren en uno y otro estados, así como también las coordenadas nucleares del disolvente

3.2-INTRODUCCIÓN

que los rodea, cuyas posiciones de equilibrio (promedias) son también diferentes en los dos estados (reactivo y producto) del sistema, porque la distribución de cargas en el sistema reactivo necesariamente cambia en el transcurso de una transferencia electrónica. Las superficies de energía (de hecho unas superficies de energía libre cuando existe una contribución de la solvatación a la energía del sistema⁵) para el estado reactivo y para el estado producto dependen de un gran número de coordenadas, internas y del disolvente. En los tratamientos clásicos suele suponerse cuadrática esa dependencia, lo que supone admitir que las vibraciones internas (de los reactivos) se comportan como osciladores armónicos y que la respuesta (dieléctrica) del medio que los rodea es lineal. En estas condiciones una versión simplificada (monodimensional) de la superficie de energía libre del sistema sería la de la figura adjunta, que correspondería a los reactivos, a una distancia fija. Es de destacar que si la superficie de energía del sistema depende de N coordenadas, el punto de intersección de las superficies de reactivos y productos representa una superficie de dimensión $N-1$ en el espacio (N -dimensional) de las coordenadas del sistema.

Los requerimientos i) e ii) antes mencionados, sobre conservación de la energía y cumplimiento del principio de Franck-Condon se cumplen en la región de intersección de las superficies de energía. El paso de los reactivos desde su situación de equilibrio (el mínimo de la parábola) a la región de intersección (a

3.2-INTRODUCCIÓN

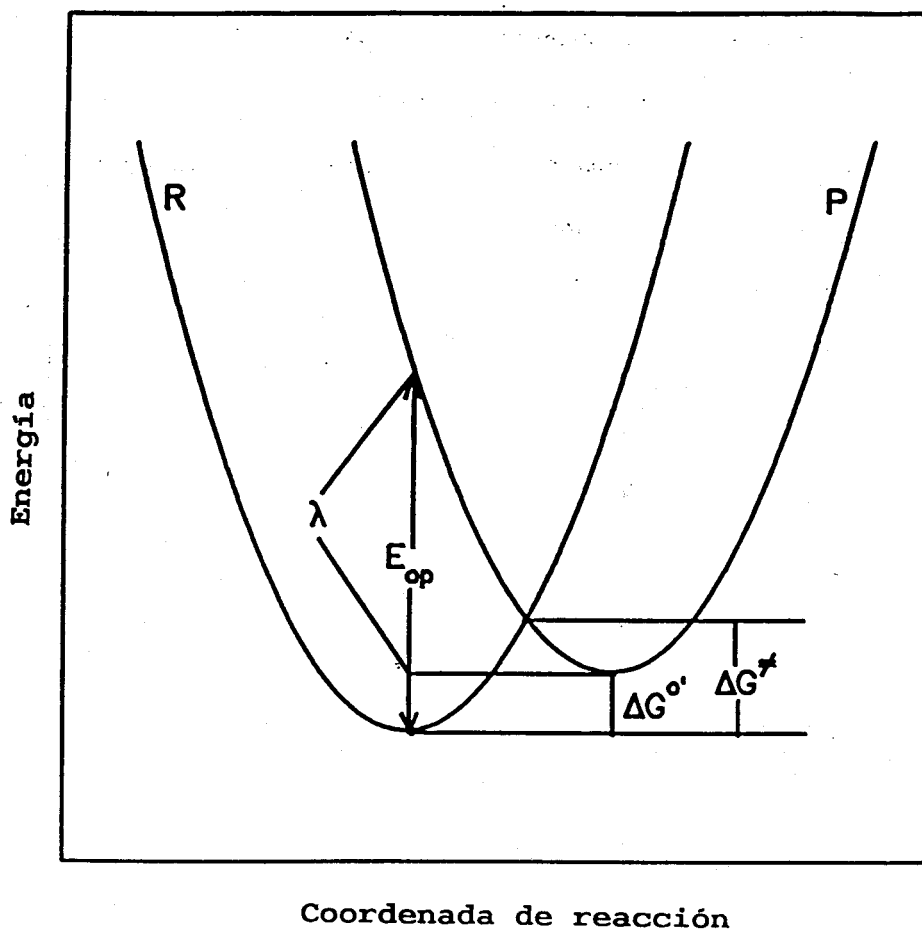
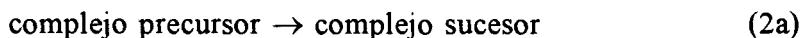


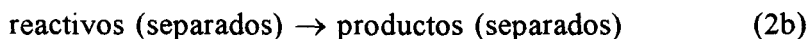
Figura 2. Superficies de energía libre mostrando las magnitudes características para las transferencias electrónicas óptica (transición vertical) y térmica (movimiento del punto representativo a lo largo de la coordenada de reacción).

3.2-INTRODUCCIÓN

la región de transición) se produce como consecuencia de las fluctuaciones de todas, (internas y del disolvente) las coordenadas nucleares. Una vez alcanzada esa región, la probabilidad de que el sistema sea transferido de una a otra superficie, depende de una serie de factores: i) el grado de solapamiento (acoplamiento electrónico) de los orbitales del dador y del aceptor⁶ y de la velocidad de relajación de los núcleos⁷. El primero de estos factores depende mucho (exponencialmente⁸) de la distancia entre el dador y el aceptor por lo que de hecho la transferencia electrónica se producirá cuando éstos estén en contacto o en un intervalo de distancias próximas a la de contacto. De acuerdo con esto, la superficie de energía del estado R corresponde a reactivos en contacto (complejo precursor) y la de los productos, puesto que la transferencia electrónica se produce en condiciones en que se cumple el principio de Franck-Condon, corresponderá a la de éstos también en contacto (complejo sucesor). Se sigue de ello que la constante de velocidad que se obtiene a partir de las superficies de energía corresponde de hecho al proceso:



y no a



Igualmente los parámetros λ , ΔG° , H_{ab} y E_{op} , de la Figura 2 corresponden al proceso (2a). Esto, como luego se verá, constituye la raíz del problema que plantea la interpretación de los datos cinéticos en disoluciones micelares.

3.2-INTRODUCCIÓN

Volviendo a la consideración del proceso de transferencia electrónica, una vez que el complejo precursor se ha formado, conviene completar la visión de éste considerando, en lugar de la superficie de energía para el movimiento nuclear, la correspondiente al movimiento electrónico (y establecer la conexión entre ambas). La Figura 3, tomada de la referencia 5, aclara esta cuestión. La curva de energía potencial efectiva para el movimiento electrónico, con dos pozos, para la configuración nuclear correspondiente a los reactivos en equilibrio se da en la parte (a) de la figura. En esa situación el orbital del dador está ocupado por el electrón que va a ser transferido (punto negro) y el del aceptor vacío (punto blanco). La configuración nuclear del sistema es la que corresponde al punto A. Las líneas de trazos horizontales dan la relación entre los dos niveles electrónicos (vacío y lleno) y las curvas de energía nuclear. Tras una fluctuación adecuada (movimiento a lo largo de la coordenada nuclear de la figura 2) se alcanza la correspondiente al punto B (parte (b) de la figura. Nótese que en ese caso no sólo son iguales las energías nucleares de reactivos y productos. También lo son las energías de los orbitales del dador y del aceptor. Esto permite una transferencia electrónica no radiativa en la que se cumplen, simultáneamente, los principios de conservación de la energía y de Franck-Condon. Finalmente, una relajación nuclear (tras la transferencia electrónica) conduce a la situación correspondiente a la parte (c) de la figura, con el electrón en el orbital del aceptor y en la configuración nuclear C, correspondiente

3.2-INTRODUCCIÓN

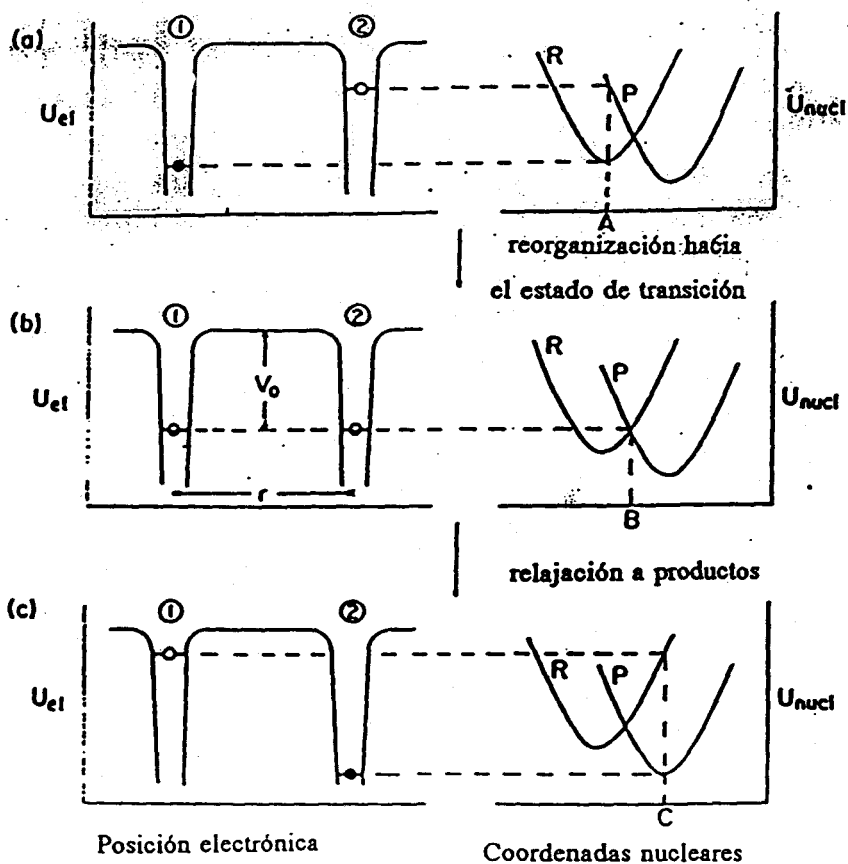


Figura 3. Curvas de energía potencial electrónica (izquierda) y las correspondientes curvas de energía potencial nuclear (derecha). La energía electrónica en los dos pozos están indicadas a la izquierda para tres configuraciones nucleares A, B, y C para la reacción $A_1 + D_2 \rightarrow D_1 + A_2$. Los niveles en los pozos son energías de ionización vertical: los círculos rellenos y vacíos denotan, respectivamente, la ionización del estado reducido en su configuración de equilibrio nuclear y la configuración de equilibrio apropiada a su estado oxidado; los círculos semivacios se refieren a la ionización del estado reducido en la configuración nuclear apropiada en la región de intersección. El nivel en el pozo 1 está inicialmente ocupado en (a) y el nivel en el pozo 2 en (c).

3.2-INTRODUCCIÓN

a los productos equilibrados. Es de destacar que en la parte (b) de la figura, aunque los niveles de energía electrónico del dador y del aceptor son iguales en energía, existe una barrera de energía, V_o , que los separa. El proceso de transferencia electrónica supone un proceso de túnel a través de esa barrera. La probabilidad de ese proceso marca la adiabaticidad de la reacción. Esa probabilidad depende, por supuesto, de la forma y altura de la barrera.

De acuerdo con lo que antecede, el cálculo de la constante de velocidad correspondiente al proceso (2a), k_{et} , supone establecer la probabilidad de alcanzar la región de transición y, una vez alcanzada ésta, la probabilidad de que el electrón sea transferido. Nótese que, para que el proceso sea efectivo, los núcleos han de relajarse hasta la configuración de equilibrio de los productos antes de que la transferencia electrónica se produzca en sentido inverso, por lo que k_{et} también dependerá (o puede depender) de la velocidad de relajación de los núcleos.

De acuerdo con lo que antecede, k_{et} viene dada por:

$$k_{et} = v_n \kappa_{el} \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (3)$$

En esta expresión v_n (el factor de frecuencia nuclear) da cuenta de la relajación nuclear, κ_{el} (el coeficiente de transmisión) representa la probabilidad de transferencia electrónica una vez que se ha alcanzado la región de transición. Finalmente, el término exponencial representa la probabilidad (Boltzmann) de alcanzar la región de intersección.

3.2-INTRODUCCIÓN

En la aproximación de superficies parabólicas, la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , viene dada por:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda} \quad (4)$$

según puede deducirse a partir de la Figura 2 por simples consideraciones geométricas (9). El parámetro λ es la llamada energía libre de reorganización. Representa la energía necesaria para pasar desde el estado de equilibrio de los reactivos a un estado en que el electrón aún está en el dador pero la configuración nuclear es la que corresponde al estado de equilibrio de los productos (véase la Figura 2). La energía libre de reorganización se considera compuesta de dos contribuciones:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_{out} \quad (5)$$

La primera de ellas, λ_i , corresponde a los cambios de las longitudes y ángulos de enlace de los reactivos, la segunda, λ_{out} , corresponde a la reorganización del disolvente que los rodea. λ_i viene dada por¹⁰:

$$\lambda_i = \sum_j \frac{f_j^r f_j^p}{f_j^r + f_j^p} \Delta q_j^2 \quad (6)$$

donde f_j^r es la constante de fuerza correspondiente al j-ésimo modo normal de los reactivos y f_j^p eso mismo para los productos. Δq_j es el cambio en el valor de equilibrio de la j-ésima coordenada normal

3.2-INTRODUCCIÓN

cuando se pasa del estado R al P (esto es del complejo precursor al sucesor). Por su parte λ_{out} , en la aproximación del modelo primitivo, está dada por² :

$$\lambda_{out} = (\Delta e)^2 \left[\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r} \right] \left[\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right] \quad (7)$$

donde Δe es la carga transferida, a_1 y a_2 los radios del dador y del aceptor, r la distancia entre sus centros en el complejo precursor y D_s y D_{op} las constantes dieléctricas estática y óptica, respectivamente, del medio en que se produce la transferencia electrónica.

Por su parte ΔG° representa la energía libre de reacción correspondiente al proceso 2a. Está relacionada con la correspondiente al proceso 2b, que es la que se determina experimentalmente, por la ecuación:

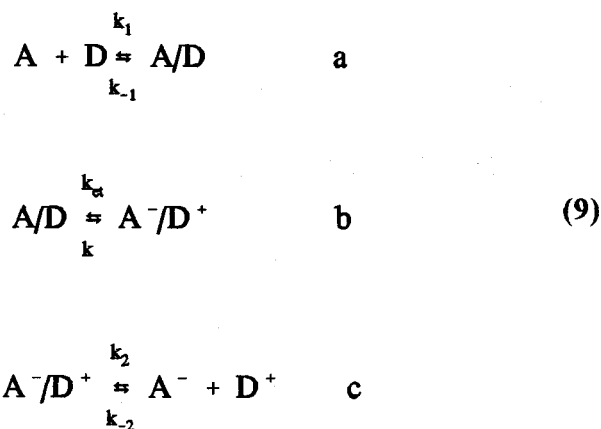
$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ + w_p - w_R \quad (8)$$

en la que w_p representa el trabajo necesario para formar el complejo sucesor a partir de los productos separados y w_R el de formación del complejo precursor a partir de los reactivos separados.

Es de destacar, porque esta cuestión es esencial, como ya se ha dicho, en relación con los estudios de procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares, que k_{et} dada por la ecuación 3 no es la constante de velocidad que se determina en un experimento cinético k_{exp} . En efecto, k_{et} corresponde al proceso (2a) y k_{exp} al

3.2-INTRODUCCIÓN

proceso (2b). La relación entre ambas constantes puede establecerse teniendo en cuenta que el proceso global (el 2b) consta de una serie de pasos, uno de los cuales es la transferencia electrónica¹¹:



El primer paso representa la formación del complejo precursor a partir de los reactivos; el segundo representa el proceso de activación de dicho complejo (que se ha descrito en los párrafos anteriores) necesario para la transferencia electrónica que conduce al complejo sucesor, el tercer paso es la formación de los productos por disociación del complejo sucesor.

La constante de velocidad obtenida experimentalmente, k_{exp} , correspondiente al proceso 2b, contiene contribuciones de las constantes correspondientes a los procesos directos e inversos de los tres pasos del esquema de reacción (9). La obtención (extracción) de k_{et} a partir de k_{exp} se facilita seleccionando los sistemas en estudio adecuadamente. Así, si la reacción global está

3.2-INTRODUCCIÓN

acompañada por una variación de energía libre, ΔG° , grande y negativa, las contribuciones de los procesos inversos de los pasos b y c, a k_{exp} , desaparecen. Pero aún así, k_{exp} contiene contribuciones de k_1 , k_{-1} y, por supuesto k_{et} . Si los procesos de formación y disociación de los complejos precursor y sucesor son muy rápidos (como sucede generalmente porque suelen ser procesos controlados por difusión) de forma que dichos procesos pueden considerarse prácticamente en equilibrio, puede demostrarse fácilmente (aplicando la condición de estado estacionario a la concentración del complejo precursor) que:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_{\text{et}}K_{\text{IP}}[x]}{1 + K_{\text{IP}}[x]} \quad (10)$$

En esta ecuación K_{IP} es la constante de equilibrio correspondiente a la formación del complejo precursor a partir de los reactivos (esto es $K_{\text{IP}} = k_1 / k_{-1}$). La ecuación anterior es válida en el supuesto de que uno de los reactivos, el dador o el aceptor esté presente a una concentración mucho mayor que la del otro (esto es, en exceso); de manera que $[x]$ representa en la ecuación (10) la concentración del reactivo en exceso.

De acuerdo con la expresión de k_{exp} cabe deducir la existencia de dos casos límites. La primera corresponde a $K_{\text{IP}}[x] \gg 1$ en cuyo caso $k_{\text{exp}} = k_{\text{et}}$. El segundo caso límite se da si $K_{\text{IP}}[x] \ll 1$ en cuyo caso:

3.2-INTRODUCCIÓN

$$k_{\text{exp}} = K_{\text{IP}}k_{\text{et}} \quad (11)$$

En situaciones intermedias k_{et} y K_{IP} pueden obtenerse trabajando en condiciones en que uno de los reactivos esté en exceso y variando la concentración de dicho reactivo. De esta forma, escribiendo la (10) como:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{1}{k_{\text{et}}} + \frac{1}{K_{\text{IP}}k_{\text{et}}[x]} \quad (12)$$

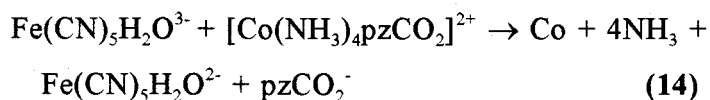
puede verse que una representación gráfica de $1 / k_{\text{exp}}$ frente a $1 / [x]$ da k_{et} (de hecho k_{et}^{-1}) como ordenada en el origen. Es evidente que lo más conveniente desde un punto de vista experimental consiste en trabajar en las condiciones del supuesto primero. Ese supuesto se da si el dador y el aceptor son iones de alta carga y signo opuesto, por ejemplo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ respectivamente¹², o si se estudia una transferencia electrónica intramolecular, como la que se da en el complejo binuclear¹³:



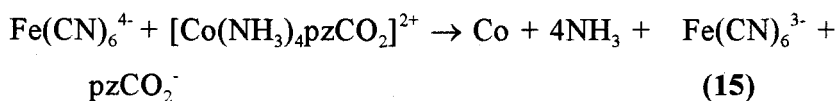
Este tipo de complejos binucleares, muy próximos al que se emplea en este trabajo, puede prepararse "in situ" a partir de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ y complejos (de cobalto en el ejemplo anterior) que contengan algún ligando con un nitrógeno coordinante terminal; esa facilidad de preparación se debe a que el agua de coordinación en

3.2-INTRODUCCIÓN

el complejo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ es lábil y la afinidad del $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ por los nitrógenos heterocíclicos alta¹⁴. Una condición (obvia) para poder preparar complejos binucleares por el procedimiento anterior es que la reacción (de esfera externa) de transferencia electrónica entre los dos complejos mononucleares ha de ser lenta en relación con la de formación del complejo binuclear. Esta situación se da, de hecho en el caso del complejo binuclear descrito. En este caso la constante de velocidad para el proceso de formación del complejo binuclear, k_1 , es del orden de $3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. La constante de velocidad para el proceso de transferencia electrónica



no es conocida. Pero sí se conoce la del proceso:



que es del orden de $10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Teniendo en cuenta que las dimensiones de los dadores $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y sus potenciales redox no son muy diferentes, es de esperar que la constante de velocidad del proceso (14) sea del mismo orden que la del proceso (15). Por tanto, no es de esperar que la transferencia electrónica de esfera externa compita con la formación del complejo binuclear. Además, la constante de velocidad, k_{et} , del

3.2-INTRODUCCIÓN

proceso de transferencia electrónica intramolecular en el complejo binuclear 13 es, en agua, $3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Por consiguiente, la formación de dicho complejo binuclear y la transferencia electrónica subsiguiente están bien separadas, esto es, la formación es prácticamente completa antes de que se produzca la reacción de transferencia electrónica y, por tanto, esos procesos pueden estudiarse separadamente por ser simple el sistema. La situación se complica cuando k_1 , k_{-1} y k_{et} (esquema 9) son del mismo orden de magnitud. En ese caso el sistema se hace complejo, desde el punto de vista cinético, debido al acoplamiento que se produce entre los procesos de formación, disociación y transferencia electrónica. Esta situación, como luego se verá se da en sistemas micelares por los que la obtención de k_{et} no resulta tan simple como en medios homogéneos. Probablemente esta circunstancia es la causa de que en tales sistemas k_{et} no suele obtenerse y, mucho menos, los parámetros que la determinan, λ e ΔG° . Una parte importante de este trabajo ha consistido en tratar de superar las dificultades que se presentan cuando se desea obtener k_{et} en sistemas micelares.

Pese a lo que acabamos de indicar son numerosos los estudios sobre procesos de transferencia electrónica en sistemas de este tipo. El interés por estos procesos en sistemas microheterogéneos proviene de los intentos de obtener sistemas adecuados para el aprovechamiento de energía solar. La necesidad de usar, con este fin sistemas heterogéneos (o microheterogéneos)

3.2-INTRODUCCIÓN

proviene de que "cualquier sistema práctico para conversión y almacenamiento de energía solar debe involucrar procesos heterogéneos en algún paso del proceso global"¹⁵. Esto se sigue de la necesidad de aislar los productos primarios de la separación de cargas (que se produce como consecuencia de una transferencia electrónica fotoinducida), para evitar su rápida recombinación. Si estos productos se producen en fases diferentes, o se trasladan rápidamente a dos fases distintas, el problema queda resuelto.

Puede indicarse, adicionalmente, que el estudio de los procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares está relacionado con el interesante problema de los "gated electron processes"¹⁶. Este tipo de procesos se produce cuando el sistema dador/aceptor, en su estado inicial, esto es, antes de la transferencia electrónica, presenta varias configuraciones estables, como sucede, por ejemplo, cuando ambos están acoplado a una proteína y es posible la interconversión de esas formas estables. El carácter "gated" del proceso se produce cuando la velocidad (o velocidades) de interconversión es (son) comparable (s) a la velocidad del proceso de transferencia electrónica. Debe señalarse que la problemática de las "gated reactions" no es específica de los procesos de transferencia electrónica. Así, la unión del monóxido de carbono a los grupos heme proteínicos está también determinada por este tipo de efectos¹⁷. En el caso de reacciones de transferencia electrónica que se producen en sistemas micelares no sería, naturalmente, un cambio conformacional de las micelas lo que sería

3.2-INTRODUCCIÓN

lugar al carácter "gated" de estos procesos, sino los procesos de formación y destrucción de las micelas. Estos procesos, como es sabido¹⁸, vienen caracterizados por dos tiempos característicos. El más corto, corresponde al intercambio de monómeros entre la micela y su entorno (es del orden de 1 μ s) y el más largo es característico de la destrucción de la micela como conjunto (correspondería, pues, a la vida media de la micela y es del orden de 1 ms). Son estos procesos los que pueden presentar tiempos de vida similares a los de la transferencia electrónica y los que pueden dar lugar a cinéticas acopladas.

El estudio de las reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares es también de interés en relación con el efecto que el alto campo eléctrico, existente en la superficie de las micelas cargadas, puede ejercer sobre este tipo de procesos. El estudio de este efecto de campos altos es de interés, a su vez, por su conexión con el problema de desarrollo de componentes electrónicos de tamaño molecular¹⁹. Debe señalarse que los campos eléctricos capaces de actuar de manera significativa sobre la cinética de las reacciones de transferencia electrónica han de ser muy intensos, del orden, como mínimo, de 10⁶ V/m. Dado que el campo eléctrico en la superficie micelar es de este orden de magnitud es de esperar que se note su influencia sobre la cinética de estos procesos de transferencia electrónica²⁰.

El origen de los efectos de los campos eléctricos sobre la cinética de las reacciones de transferencia electrónica puede ser

3.2-INTRODUCCIÓN

diverso. Así un campo eléctrico intenso provoca una fuerte polarización del disolvente y de las moléculas de los reactivos. La polarización de éstos últimos puede provocar una modificación del grado de solapamiento de los orbitales del dador y del aceptor, lo que provoca un cambio en el coeficiente de transmisión, κ_{el} (véase ecuación 3), esto es de la adiabaticidad de la reacción. Por su parte el factor de frecuencia nuclear, ν_n , depende de la estructura intermolecular del disolvente, que es la que determina la dinámica de los procesos de relajación; por otra parte, la energía relativa de reactivos y productos (que necesariamente presentan distribuciones de cargas diferentes) se altera también en presencia de campos eléctricos, esto es, varía la energía libre del proceso, ΔG° . Finalmente la polarización del disolvente altera su constante dieléctrica estática y, por consiguiente, la energía de su reorganización (ecuación 7). En otras palabras: el campo eléctrico puede afectar a todos los factores que determinan k_{et} . De ahí que el estudio en profundidad de las reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares requiera desarrollar una metodología que permita i) aislar k_{et} de otras constantes correspondientes a otros procesos acoplados a la transferencia electrónica, las cuales, por consiguiente, contribuyen a la constante de velocidad experimental, k_{exp} y ii) separar los distintos factores (κ_{el} , ν_n , λ , ΔG°) que configuran k_{et} .

El estudio de las reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares es de interés en relación con una línea de trabajo

3.2-INTRODUCCIÓN

abierta recientemente. Nos referimos a las transferencias electrónicas entre reactivos insertados en ADN²¹. Estos estudios se iniciaron como una prolongación natural de los estudios previos sobre transferencias electrónicas entre centros metálicos que forman parte de sistemas proteicos, en los que, generalmente, se pretendía estudiar la influencia que la distancia entre el dador y el aceptor ejerce sobre la velocidad del proceso de transferencia electrónica (a través de λ y, sobre todo, de κ_{el}). Posteriormente, el centro de gravedad de estos estudios se desplazó hacia la investigación que el propio medio proteico tiene sobre el proceso de transferencia electrónica. En relación con esta cuestión conviene señalar que la hélice de ADN era de interés porque suministraba un medio de reacción nuevo. En particular permite el estudio de como el electrón se transfiere a través de "apilamientos π ": la hélice de ADN puede considerarse, desde el punto de vista que ahora nos interesa adoptar, como un polímero que contiene una columna aromática, rígida y electrónicamente acoplada, de pares de bases "apiladas", incluidas en un polianión soluble en agua (constituido por los residuos azúcar / fosfato). De acuerdo con ello cabe esperar que la inserción de los reactivos en la hélice de ADN aumente la velocidad de los procesos de transferencia electrónica como consecuencia de i) producir un aumento de la concentración local del dador y del aceptor, ii) facilitar la difusión de estas especies a través de la geometría restringida impuesta por el sistema y iii) aumentar la eficacia de la transferencia electrónica debido al

3.2-INTRODUCCIÓN

carácter conductor de los "apilamientos π ". La variedad de factores, que actúan simultáneamente, hace difícil separar sus efectos. Es en este sentido en el que una comparación de las reacciones del tipo que venimos considerando en ADN y en sistemas micelares resulta de interés ya que los efectos de concentración (i) y de difusión (ii) es de esperar que sean similares en uno y otro tipo de sistemas. Por tanto la comparación de los resultados en ambos tipos de estudios es de esperar que permita analizar el efecto mediador del apilamiento π en el proceso de transferencia electrónica, ya que este efecto está presente en el caso del ADN y ausente en el caso de los sistemas micelares^{21 b}.

Una vez que se han indicado las dificultades metodológicas por un lado y el interés, por otro, que presentan los estudios de los procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares vamos a referirnos en concreto, a estudios previos en este campo. El objetivo de esta revisión de estudios previos no pretende una presentación de todo lo que se ha hecho en este campo. Se trata, simplemente, de un comentario sobre una serie de artículos que nos han parecido especialmente interesantes porque permiten en conjunto, hacerse una idea del "estado del arte" en este campo. Como se deduce de lo que antecede, los estudios de los procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares se han realizado con objetivos muy diversos, tales como la comprobación de los modelos normalmente usados para la interpretación de datos cinéticos en micelas, los intentos de imitar la situación en ciertos

3.2-INTRODUCCIÓN

sistemas biológicos, determinaciones estructurales etc.

En relación con el último de estos objetivos que acabamos de señalar cabe indicar, ante todo, que uno de los métodos más empleados para la determinación de un importante parámetro estructural de las micelas, el número de agregación (que se define como el número medio de moléculas de tensioactivo por micela), tiene su fundamento en un proceso de transferencia electrónica. Así, el método de Turro et al²² se basa en el "quenching" de una sustancia que muestra fluorescencia por un "quencher" hidrófobo. Si el "quencher", Q, es lo bastante hidrófobo, puede suponerse, razonablemente, que residirá exclusivamente en la fase (o pseudofase) micelar. Si una molécula luminiscente D, también asociada completamente a las micelas, se añade, además, a la disolución, se distribuirá también entre las micelas, algunas de las cuales contendrán previamente una molécula de quencher y otras no. Las características de los procesos de "quenching" que se observen dependerán, naturalmente, del tipo de distribución de las moléculas luminiscentes y del quencher en las micelas. En el caso del método propuesto por Turro se supone que es una distribución de Poisson (tanto para D como para Q). Aceptando que, una vez excitadas, las moléculas D* sólo emiten si ocupan una micela que no contiene "quencher", la relación de intensidades de emisión, en la disolución micelar, en ausencia y en presencia de quencher, I_0 e I , respectivamente, viene dada por:

3.2-INTRODUCCIÓN

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{[Q]}{[M]}\right) \quad (16)$$

La ecuación anterior permite determinar la concentración de micelas en la disolución y, a partir de ésta, si se conoce la concentración micelar crítica (c.m.c.), se obtiene fácilmente el número de agregación n :

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{[Q] n}{[\text{tensioactivo}] - \text{c.m.c.}} \quad (17)$$

En el trabajo original de Turro el dador empleado fué el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y como quencher se empleó 9-metilantraceno, pero existen otras variantes del método.

El estudio de las reacciones de transferencia electrónica se ha empleado también para establecer otro importante parámetro micelar, muy relacionado con los efectos cinéticos micelares, el potencial interfacial. Grand y colaboradores^{23,24} han usado el decaimiento del catión de la N.N.N'N'-tetrametilbencidina (TMB^+) en disoluciones micelares, como consecuencia de una transferencia de carga, con este propósito en disoluciones micelares de tensioactivos catiónicos aniónicos y neutros, en presencia y ausencia de electrolitos (la adición de estos tiene como objetivo la modificación del potencial interfacial). Debe señalarse que dicho decaimiento es muy sensible a la presencia de micelas: el tiempo de vida media del catión aumenta desde 1.5 ms en una disolución 50/50 de etanol en agua hasta varias horas en presencia de SDS. El

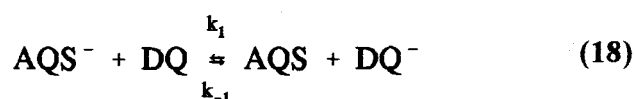
3.2-INTRODUCCIÓN

decaimiento es más rápido en presencia de micelas neutras (Brij₃₅) y aún más en presencia de micelas catiónicas (DTAC y CTAB). La diferencia entre los distintos tipos de tensioactivos no se reduce, sólo, a los tiempos de decaimiento, ya que este es un proceso de primer orden en micelas catiónicas, de orden dos en micelas neutras y biexponencial en micelas aniónicas. La presencia de sales acelera el decaimiento debido al apantallamiento que produce del potencial en la interfase micelar. Los resultados obtenidos ponen de relieve la existencia de una relación exponencial entre las constantes de decaimiento y la diferencia de potencial en la interfase. Naturalmente en el caso de micelas neutras la modificación de los tiempos de decaimiento no se debe al potencial superficial. Según los autores debe achacarse al hecho de que el catión se sitúa en una fase (micelar) distinta de la fase (acuosa) en la que está presente el nucleófilo²³. Por su parte, el decaimiento bifásico se atribuye a la coexistencia de dos procesos simultáneos de decaimiento, uno que se produce en el interior micelar y otro en la fase que rodea a las micelas.

En relación con los estudios de procesos de transferencia electrónica realizados con el objetivo de imitar los sistemas naturales y/o el aprovechamiento de la energía solar en sistemas micelares y análogos (por ejemplo vesículas) puede indicarse que este tipo de estudios se inició hace un cuarto de siglo²⁵. Uno de los sustratos más empleados en este tipo de estudios han sido las quinonas, debido, probablemente, al papel que estos compuestos

3.2-INTRODUCCIÓN

desempeñan en muchos procesos de transferencia electrónica de interés biológico. Entre estos estudios en los que participan quinonas es de interés el de Almagren y colaboradores²⁶, debido a que en dicho estudio se intenta relacionar la cinética de los procesos estudiados con los potenciales redox de los reactivos, lo que, en cierto modo, puede considerarse como un intento, cualitativo, de aplicación del tratamiento de Marcus a estos procesos. Además, el trabajo presenta el interés adicional de ser el primero en el que se determina el potencial redox de especies solubilizadas en micelas. En concreto el trabajo que venimos considerando se ocupó del estudio de la transferencia electrónica entre 9,10-antraquinona-2-sulfonato (AQS⁻) y duroquinona (DQ) o menadiona (MD), disoluciones micelares de SDS

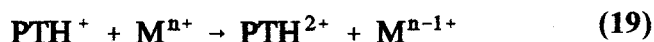


En las condiciones de trabajo empleadas en este estudio sólo DQ está apreciablemente ligada a las micelas (aniónicas). De acuerdo con ello el proceso inverso, y su correspondiente constante de velocidad k_{-1} , deberían estar poco afectados por la presencia de micelas en el medio de reacción. Por el contrario el proceso directo, y por tanto k_1 , deberían estar afectados por la concentración micelar. Los resultados obtenidos fueron justamente los contrarios, lo que llevó a los autores a postular caminos de reacción paralelos entre especies adsorbidas (o absorbidas) en las micelas y especies

3.2-INTRODUCCIÓN

que, esencialmente permanecen en la fase acuosa. Otra importante conclusión de este trabajo tiene que ver con la profunda influencia que la adsorción (o absorción) de los reactivos ejerce sobre sus potenciales redox. De hecho, el inesperado resultado sobre la influencia de la concentración micelar sobre k_{-1} se atribuyó a los cambios en los potenciales redox de los participantes en el proceso inverso como consecuencia de su interacción con las micelas. Finalmente, es de interés señalar el establecimiento por parte de los autores de que los cambios en los potenciales redox de un reactivo dado pueden establecerse si se conocen las constantes de reparto (micela/fase acuosa) para los dos componentes del par redox.

Entre los estudios de tipo que estamos considerando puede citarse también el de Gratzel y colaboradores^{25a}, correspondiente al estudio de la transferencia electrónica entre el estado triplete de la fenotiazina (PTH^+) y los iones Cu^{2+} , Eu^{2+} y Mn^{2+} en presencia de micelas de SDS:



En estos casos, sin embargo, la cinética del proceso global no está controlada por la del proceso de transferencia electrónica. De hecho, el "quenching" oxidativo del PTH^+ se produce a prácticamente la misma velocidad en presencia de Cu^{2+} y Eu^{2+} , a pesar de las grandes diferencias existentes entre los potenciales redox de los pares $\text{Cu}^{2+/+}$ y $\text{Eu}^{2+/+}$ (0.55V). Por su parte el quenching por parte del Mn^{2+} se produce por procesos de transferencia no

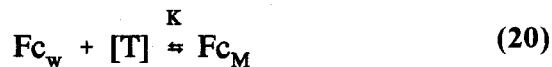
3.2-INTRODUCCIÓN

radiativa de energía entre el triplete y el ión . No obstante el sistema es de interés en relación con el aprovechamiento de energía solar ya que la fenotiazina se sitúa en el interior de las micelas y el aceptor (Eu^{2+} o Cu^{2+}) en la superficie micelar. Debido a ello, los productos del proceso de transferencia electrónica están bien separados espacialmente por lo que se obtiene un alto rendimiento cuántico (próximo a la unidad). Otros estudios que toman como base la oxidación de la fenotiazina han sido realizados por Pelizzetti y colaboradores²⁷. A estos trabajos nos referiremos posteriormente.

Una interesante aplicación de los estudios de procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares es la descrita en el trabajo de Bunton et al²⁸, en el que se estudió la oxidación del ferroceno, Fc, (y del n-butylferroceno) por ferricianuro. El interés del trabajo reside en que la velocidad de esos procesos no puede medirse directamente en agua, debido a su alta velocidad. No obstante, si es medible en disoluciones micelares (aniónicas) debido al efecto inhibitor que las micelas ejercen sobre este proceso. La inhibición tiene su origen en los procesos de adsorción (o absorción) del ferroceno en las micelas y a la baja concentración local del oxidante (un anión de carga -3) en zonas próximas a éstas. Según esto, uno de los reactivos, Fc, se distribuye entre la fase acuosa y la fase micelar, en tanto que el otro, el ferricianuro, permanece fundamentalmente en la fase acuosa. De acuerdo con el modelo de pseudofase²⁹, si se designa K la constante de reparto del

3.2-INTRODUCCIÓN

reactivo (F_c en este caso) presente en ambas fases:



puede demostrarse fácilmente que, en presencia de un exceso del reactivo que sólo está presente en la fase acuosa, la constante de velocidad (de pseudoprimer orden) determinada experimentalmente, k_{obs} viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m K[T]}{1 + K[T]} \quad (21)$$

Si se supone que, en este caso, la reacción en la pseudofase micelar no tiene lugar ($k_m = 0$) la ecuación 21 puede escribirse:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_w} + \frac{K[T]}{k_w} \quad (22)$$

lo que permite obtener k_w a partir de una representación de $1/k_{obs}$ frente a $[T]$. Una dificultad intrínseca de este método es que el valor de k_w obtenido depende en forma muy sensible de la c.m.c.

Desde otro punto de vista, del que también participa el trabajo de Bunton al que acabamos de referirnos, las reacciones de transferencia electrónica se han estudiado en presencia de micelas para sondear, en términos generales, la influencia de estos sistemas en la reactividad química. En relación, con esta cuestión, es de interés resaltar el carácter dinámico de las estructura micelares, ya mencionado anteriormente, carácter que implica, entre otras cosas, procesos de formación y destrucción de micelas y/o de intercambio

3.2-INTRODUCCIÓN

de monómeros que pueden acoplarse con procesos reactivos, si éstos son lo bastante rápidos. En relación con esta cuestión, Bruhn y Holzwarth³⁰ estudiaron una serie de procesos de transferencia electrónica rápidos (de hecho controlados por difusión) entre complejos metálicos, en disoluciones de SDS. Los procesos estudiados fueron seleccionados de forma que uno, o ambos, participantes interaccionasen con las micelas y/o con los monómeros del tensioactivo. La consideración de la influencia de los monómeros en la reactividad química que se observa en disoluciones micelares es importante, sobre todo en relación con la aplicación de modelos como el de pseudofase, al que nos hemos referido más arriba. Así, es frecuente encontrar en la bibliografía que a k_w (en las fórmulas 21 y 22) se la identifica con la constante de velocidad en agua. No obstante, dado que en disoluciones de tensioactivo, incluso cuando se forman micelas, existe una cierta concentración de monómeros (\approx c.m.c.), k_w debe identificarse, más correctamente, con la constante de velocidad correspondiente a una disolución acuosa de tensioactivo con una concentración (iónica, si el tensioactivo lleva carga) del orden de la c.m.c. Como esta concentración suele ser baja, sus efectos cinéticos no suelen considerarse importantes, pero pueden serlo si los reactivos son iónicos o si existen interacciones específicas (por ejemplo hidrofóbicas) entre éstos y los monómeros³¹. Naturalmente, la influencia de los monómeros depende del tipo de reacción. Así, en el trabajo que venimos considerando, se da una influencia marcada

3.2-INTRODUCCIÓN

de esos monómeros cuando la carga de los reactivos es alta, como sucede si el dador es $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ y el aceptor $\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+}$, pero no parecen ejercer efectos apreciables si la carga es baja, como sucede en el caso de la oxidación del complejo $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2^0$ con IrCl_6^{2-} .

En la misma línea que el trabajo anterior está el de Bhalekar y Engberts³² en el que se estudiaron los procesos de reducción de $[\text{Mn cydta}]$ por $\text{Co}(\text{edta})^{2-}$ y $\text{Co}(\text{cydta})^{2-}$ en presencia de micelas formada por (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) CTAB; (cydta es el trans 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N' tetraacetato). Nótese que en este caso los reactivos son de signo contrario al de las micelas y, por consiguiente la reactividad es de esperar que esté controlada por la interacción micela/reactivo. Por ello los autores determinaron la constante de equilibrio correspondiente a esta interacción (esto es, la constante de asociación reactivo/micela) por un procedimiento no cinético. Una interesante conclusión es que las interacciones puramente electrostáticas no determinan, por sí solas, esas constantes. La importancia de otras interacciones depende, por supuesto, de la naturaleza de los ligandos y de la carga del ión (la contribución relativa de las interacciones no electrostáticas disminuye, como era de esperar, al crecer la carga iónica). Pero, como ya se ha indicado el objetivo del presente trabajo era comprobar los factores que controlan la reactividad en sistemas micelares y, en particular la aplicabilidad del modelo de Berzin³³, que es una extensión del modelo de pseudofase (ecuación 21) para una situación en que los dos participantes en la reacción se

3.2-INTRODUCCIÓN

absorben (o adsorben) en las micelas. De acuerdo con ese modelo, para un proceso bimolecular:



la constante de velocidad viene dada por:

$$k_{\text{exp}} = \frac{(k'_m K_A K_B + k_m^1 K_A + k_m^2 K_B)[T]V' + k_w(1 - [T]V)}{[1 + (K_A - 1)V'[T]][1 + (K_B - 1)V'[T]]} \quad (24)$$

En esta ecuación V' es el volumen molar parcial de los monómeros micelizados. La K tiene el mismo significado que en la ecuación 22, k_m^1 y k_m^2 corresponden a las reacciones entre un reactivo acuoso y otro absorbido (o adsorbido) y k_m a la reacción entre dos reactivos absorbidos (o adsorbidos). La ecuación 24 predice un máximo en la reactividad (k_{exp}) al crecer $[T]$, que, de hecho se observa. Dado que K_A y K_B se determinaron por un procedimiento independiente de la cinética, es posible determinar las constantes de velocidad para los distintos caminos de reacción. La conclusión obtenida a partir de estos datos es que los procesos de transferencia electrónica se ven favorablemente influidos por la presencia de la micela, esto es, la reactividad en zonas próximas a las micelas es mayor que en el seno de la disolución acuosa. No obstante, aunque esta conclusión es indudablemente cierta para los sistemas reactivos estudiados por Bhalekar y Engberts, no es de carácter general. En

3.2-INTRODUCCIÓN

efecto, aunque la menor polaridad del entorno micelar favorecería una disminución de la energía de reorganización, λ , el otro factor determinante de la energía libre de activación, ΔG° , podría aumentar, de tal manera que la velocidad de reacción se viera reducida.

Entre los estudios de procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares planteados con el objetivo de comprobar la aplicabilidad de distintos modelos para dar cuenta de la reactividad en sistemas micelares, pueden citarse algunos de los realizados por nuestro propio grupo³⁴. La idea subyacente en estos estudios proviene de la similaridad formal entre la ecuación propuesta por el modelo de pseudofase (ecuación 21) y la de Olson-Simonson³⁵, que se ha empleado frecuentemente para explicar los efectos cinéticos salinos. Teniendo en cuenta que, como Scatchard demostró³⁶, la ecuación de Olson y Simonson puede derivarse de la, más general, de Brönsted³⁷, es de esperar que esta última sea aplicable a la interpretación de la reactividad. En estos trabajos se puso de relieve que la ecuación de Brönsted da cuenta de la reactividad en sistemas micelares con el mismo nivel de precisión que lo hace el modelo de pseudofase (o el de intercambio iónico³⁸), con la ventaja de que resulta aplicable en casos en los que el significado físico del modelo de pseudofase sería difícilmente sostenible: cuando los dos reactivos tienen el mismo signo, que a su vez coincide con el de la carga micelar^{34 b}.

Como es sabido, el modelo de Brönsted establece que para

3.2-INTRODUCCIÓN

una reacción como la que aparece en la ecuación 23, el efecto del medio de reacción viene dado por la ecuación:

$$k_{\text{exp}} = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \quad (25)$$

en la que γ_A , γ_B y γ_{\ddagger} son los coeficientes de actividad de los reactivos y del estado de transición, respectivamente, y k_o es la constante de velocidad correspondiente al medio de reacción que se toma como estado de referencia.

La principal dificultad que plantea el modelo de Brønsted en sistemas micelares tiene que ver con el cálculo de los coeficientes de actividad de los reactivos y, sobre todo del estado de transición³⁹. En los casos estudiados por nosotros, no obstante, que corresponden siempre a procesos entre reactivos iónicos, una expresión de los coeficientes de actividad tipo Debye-Hückel extendida⁴⁰:

$$\log \gamma_i = \frac{-A' z_i^2 \sqrt{[T]}}{1 + B' \sqrt{[T]}} + \Phi([T]) \quad (26)$$

es adecuada. En la ecuación anterior A' y B' tienen un significado similar (pero no un valor idéntico) al de los coeficientes A y B que figuran en la ecuación clásica de Debye-Hückel y $\Phi([T])$ es un término que da cuenta de los efectos de volumen excluido.

En relación con la aplicabilidad del modelo de Brønsted a la explicación de datos correspondientes a cinéticas de reacciones

3.2-INTRODUCCIÓN

en sistemas micelares es de señalar que fué sugerida hace tiempo por Bunton⁴¹, que ha publicado, además, recientemente una revisión sobre reactividad en sistemas micelares en la que se insiste sobre esta posibilidad⁴². Por otra parte Hall desarrolló un modelo que parte de la ecuación de Brönsted para dar cuenta de los efectos micelares sobre reacciones orgánicas⁴⁴. Sin embargo, dicho modelo no ha sido empleado por otros autores en la interpretación de datos cinéticos. Entre los autores que han apoyado la posibilidad de usar el modelo de Brönsted para la interpretación de datos cinéticos en sistemas micelares pueden citarse Ise y colaboradores⁴⁴. Este trabajo ha sido especialmente interesante para nosotros ya que en él se sugiere la conveniencia de tomar como estado de referencia (vide supra) la fase acuosa en contacto con las micelas (que contiene monómeros y/o agregados premicelares) en lugar del estado de referencia convencional (la disolución infinitamente diluida). Tomando como base esa sugerencia, hemos conseguido establecer el nexo entre el modelo de pseudofase (o el de intercambio iónico) y el modelo de Brönsted. En efecto, hemos demostrado⁴⁵, a partir de consideraciones termodinámicas rigurosas que para un soluto *i* (incluyendo el complejo activado) el coeficiente de actividad, γ_i , viene dado por:

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + K_i[T]} \quad (27)$$

donde K_i es la constante de reparto de soluto *i* entre las pseudofase

3.2-INTRODUCCIÓN

acuosa y micelar (véase ecuación 20). Nótese que a partir de la ecuación 27 (y teniendo en cuenta la 25) se llega a la conclusión de que si los reactivos son más preferencialmente absorbidos (o adsorbidos) por la micela que el estado de transición, las micelas provocarán una disminución de la velocidad de reacción, y viceversa.

Por otra parte es de destacar que la ecuación anterior justifica la afirmación de Almagren y colaboradores²⁶ sobre la posibilidad de determinar los cambios de potenciales redox de los reactivos a partir del conocimiento de sus constantes de reparto (p. 134). En efecto, para unas concentraciones dadas de los componentes de un par redox, se cumple:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Red]} + R \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{Red}} \quad (28)$$

Si las concentraciones de los dos componentes del par (o su relación se mantienen constantes) E puede expresarse en la forma:

$$E = E_c + RT \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{Red}} \quad (29)$$

que, de acuerdo con la 27 queda en la forma:

$$E = E_c + RT \ln \left[\frac{1 + K_{Red}[T]}{1 + K_{ox}[T]} \right] \quad (30)$$

Debe señalarse que, de acuerdo con la expresión anterior, es preciso

3.2-INTRODUCCIÓN

conocer las constantes de reparto de las dos formas, oxidada y reducida, del par redox para determinar las variaciones de su potencial. Por otra parte, teniendo en cuenta el estado de referencia (inhabitual) de los coeficientes de actividad de la ecuación 27, debe recordarse que E_c representa el potencial redox del par, a las concentraciones de ox y Red fijadas en un medio de la misma composición que la fase acuosa en contacto con las micelas. Es de destacar que, de acuerdo con la ecuación 30, si la forma reducida del par redox tiene una mayor tendencia a unirse con las micelas que la forma oxidada, esto es, si $K_{Red} > K_{ox}$, la presencia de micelas aumentará el potencial redox del par, y viceversa. De acuerdo con ello, además, puede adelantarse que si los dos componentes del par son iones de alta carga y del mismo signo que las micelas (lo que hará pequeñas a K_{ox} y K_{Red}) el potencial redox del par debe ser poco sensible a la presencia de micelas. Tal sucede por ejemplo con el potencial redox del sistema $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, que ha sido medido en disoluciones de SDS y que, efectivamente, resulta ser constante e independiente de la concentración de tensioactivo⁴⁶. Sin embargo, la predicción de los cambios del potencial redox cuando los componentes del par son de signo opuesto al de las micelas no es tan directa. En efecto, teniendo en cuenta sólo las interacciones electrostáticas, para un par redox en el que ambos componentes del par fueran cationes, sería de esperar que en presencia de micelas negativamente cargadas el potencial redox se redujera. Pero no siempre sucede así, dado que la proximidad de la

3.2-INTRODUCCIÓN

micela da lugar a consecuencias más allá de la simple interacción electrostática ión-micela. Así la hidrofobicidad de los componentes del par redox y los efectos de las micelas sobre las constantes dieléctricas en su entorno, pueden afectar al valor del potencial redox⁴⁷. De hecho los potenciales redox del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Py}^{3+/2+}$ (Py = piridina) crecen, en disoluciones micelares de SDS, al aumentar la concentración de tensioactivo⁴⁶. Resultados similares, esto es, variaciones del potencial redox en un sentido contrario al esperado, considerando sólo las interacciones electrostáticas, han sido establecidos también por otros autores^{20, 48, 49}. Se conocen, no obstante, casos en los que el potencial redox varía de conformidad con lo esperado considerando sólo las interacciones electrostáticas ión/micela⁵⁰. Una evidente conclusión que se sigue de lo anterior es la de que cualquier intento de predicción sobre las variaciones del potencial redox de un par, sobre la base, sólo, de la consideración de las interacciones electrostáticas de los componentes del par con las micelas puede conducir a error. En todo caso, es de destacar que los potenciales redox obtenidos en los casos anteriores para concentraciones de tensioactivos en torno a la c.m.c. son siempre muy diferentes de los potenciales estándar en agua. Eso revela la importancia que tiene el tener en cuenta el estado de referencia al que se refieren los coeficientes de actividad en la ecuación 27, en la que ya se ha insistido anteriormente.

Un comentario final parece pertinente en relación con esta cuestión: de acuerdo con la ecuación 30 es posible en principio

3.2-INTRODUCCIÓN

determinar las constantes de reparto (K_{ox} y K_{Red} en la fórmula) a partir de medidas de potenciales redox. Esta posibilidad es interesante cuando se pretenden aplicar modelos como el de pseudofase al problema de la reactividad en sistemas micelares. En esos casos es importante conocer las constantes de reparto de los reactivos obtenidas por un procedimiento que no involucra los datos cinéticos. Esta necesidad proviene de que un ajuste de estos datos a ecuaciones como la 21 ó la 24, sin un conocimiento previo e independiente de las constantes de equilibrio que en ellas figuran conduce generalmente a la conclusión de que más de un juego de parámetros (muy diferentes) permite hacerlo con lo que es difícil especular con los valores obtenidos para dichos parámetros y con su significado. El ajuste, pues, se transforma en un ejercicio de dudoso valor⁵¹. Un trabajo relacionado con lo que acabamos de indicar es el de Pelizzetti y colaboradores⁵², referente a la oxidación de ferroceno $[Fe(Cp)_2]$ con complejos de cobalto, CoL_3^{3+} . Las variaciones de las constantes de velocidad en sistemas micelares se interpretan a partir del modelo de pseudofase. Pero no es ésta la cuestión principal que aquí nos interesa. Lo es que los autores determinaron la constante de equilibrio para la reacción:



en presencia de distintas concentraciones de tensioactivo. El resultado obtenido por los autores para esa constante de equilibrio es :

3.2-INTRODUCCIÓN

$$K_{\text{dis.micelar}} = \frac{[1 + K_{\text{Fe}^+}[\text{T}]][1 + K_{\text{Co}^{2+}}[\text{T}]}{[1 + K_{\text{Fe}^L}[\text{T}]][1 + K_{\text{Co}^{3+}}[\text{T}]} \quad (32)$$

que es la que corresponde al empleo de la ecuación de Brönsted cuando los coeficientes de actividad de reactivos y productos se expresan como en la ecuación 27. Hasta cierto punto es sorprendente que, no obstante, los autores no se refieran a la mencionada ecuación de Bronsted.

Otros trabajos de este grupo en los que se ha empleado el modelo de pseudofase para interpretar los resultados de procesos de transferencia electrónica en sistemas micelares aparecen en la referencia 27. En particular, en la referencia 27b se alcanzaron conclusiones análogas a las que acabamos de considerar, estableciéndose también ecuaciones análogas a la 32, para la relación entre la constante de equilibrio en la fase acuosa y en disoluciones micelares. Vale la pena resaltar que, en el trabajo que venimos considerando, que se refiere al estudio de los procesos de transferencia electrónica entre N-metilfenotiazina (D) y Fe^{3+} ó $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ (A), se plantea la cuestión de la importancia relativa de los efectos electrostáticos y otros, no electrostáticos, en relación con los efectos de las micelas en las cinéticas (y equilibrios) (aunque por supuesto la separación absoluta de estos efectos es imposible porque interfieren). No obstante los autores no alcanzaron una conclusión cuantitativa a este respecto. En relación con procesos de transferencia electrónica entre fenotiazina y aceptores electrónicos véanse también las referencias 27c y 53.

3.2-INTRODUCCIÓN

Como ya se ha indicado, el número de estudios en que se ha hecho aplicación del tratamiento de Marcus en sistemas micelares es relativamente escaso, debido a la dificultad que presenta la obtención de los parámetros que controlan la cinética (λ e ΔG°) en tales sistemas⁵⁴. En efecto, la determinación de esos parámetros exige, primero, separar k_{et} de k_{exp} (un punto parcialmente resuelto) y a continuación obtener λ e ΔG° . De hecho la forma normal de proceder es determinar ΔG° a partir de medidas termodinámicas (potenciales redox del dador y del aceptor) tras corregir los términos de trabajo (correspondientes a la formación del complejo precursor y sucesor a partir de los reactivos y productos separados, véase ecuación 8). Estos términos en disoluciones convencionales pueden medirse, o calcularse, con facilidad. Así el cálculo, si la fuerza iónica del medio no es elevada, puede hacerse siguiendo la aproximación de Eigen-Fuoss^{55,56}, que da el potencial (medio) de interacción de dos iones i y j en disolución:

$$w_{ij} = \frac{z_i z_j e^2 N_A}{D_s r (1 + \kappa r)} \quad (33)$$

donde $z_i e$ y $z_j e$ son las cargas de los iones, r la distancia de máxima aproximación (en el "encounter complex") y κ la inversa de la longitud de Debye.

Parte del problema de obtener λ e ΔG° en disoluciones micelares está relacionado con la dificultad de determinar w_{ij} , por

3.2-INTRODUCCIÓN

la asimetría que introducen las micelas, cuando uno de los reactivos está próximo a ellas.

Pese a lo que acabamos de indicar, existen intentos de aplicación del tratamiento de Marcus a procesos de transferencia electrónica que transcurren en disoluciones micelares. Así, Dressik y colaboradores estudiaron procesos de "quenching" (por transferencia electrónica) de complejos de rutenio fotoexcitado en disoluciones de SDS⁵⁷. Calcularon los términos de trabajo usando la ecuación anterior aunque, como los autores reconocen, la consideración de una micela como una carga puntual no es estrictamente válida. Además subsiste el problema de la estimación de la carga micelar, que es necesaria para calcular κ (los autores usaron un valor de $z_{micela} = 35$). Con ello los valores de w_p y w_r resultantes son muy pequeños con lo que de acuerdo con los autores los errores de la diferencia $w_p - w_r$ han de ser pequeños. Quizás la principal conclusión obtenida por los autores es que la energía libre de activación intrínseca ($\lambda/4$) es considerablemente mayor en medios micelares que en agua, lo que se achaca al hecho de un aumento de la energía de reorganización externa, λ_{out} , (ecuación 5). Sin embargo su explicación del aumento de λ_{out} (no el hecho) podría ser cuestionable ya que según los autores el aumento de λ al pasar de la disolución acuosa a la micelar "can be understood from the local environment of the electron transfer. Large ΔG^{ox} (= $\lambda/4$) are expected when charge is changed in a hydrophobic environment and in the presence of large electrostatic

3.2-INTRODUCCIÓN

gradients". La posible cuestionabilidad de esta conclusión proviene del hecho de que λ_{out} decrece al disminuir el factor de Pekar (el término $1/D_{\text{op}} - 1/D_{\text{s}}$ en la ecuación 7) y dicho factor es menor para medios hidrófobos. No obstante la alusión a la influencia del gradiente de potencial eléctrico es de interés, pues está relacionada con la posible influencia de los campos eléctricos micelares en los procesos de transferencia electrónica. En nuestra opinión esos campos, si afectan a la energía de reorganización, darían lugar, más bien, a una disminución de ésta ya que sería de esperar que se produjera, como consecuencia de los fenómenos de saturación dieléctrica, una disminución del factor de Pekar. En consecuencia, parece más probable que la influencia observada se deba, más bien, al efecto que dicho campo local produce en los potenciales redox de los participantes.

Los resultados de Dressik y colaboradores han sido recientemente confirmados a partir de medidas espectroscópicas (visible) correspondientes a la banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) en el complejo binuclear $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{-NC-Ru}(\text{CN})_5]^-$ ⁵⁷. La energética de esa banda está relacionada con la energía libre de activación del correspondiente proceso de transferencia electrónica térmica (ΔG^\ddagger). En efecto, puede demostrarse⁵⁸ que la energía correspondiente a la transición óptica se puede expresar en función de los parámetros que determinan ΔG^\ddagger , esto es λ e ΔG° (véase figura 2 de la página 113):



3.2-INTRODUCCIÓN

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^{\circ} \quad (34)$$

con lo que

$$\Delta G^{\circ} = \frac{E_{op}^2}{4\lambda} \quad (35)$$

Es de destacar que, en principio, λ puede obtenerse a partir de la banda, ya que, de acuerdo con Hush, se cumple:

$$\lambda(\text{cm}^{-1}) = \frac{(\Delta v_{1/2})^2}{2295} \quad (\text{a } 25.2 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (36)$$

con lo que la banda MMCT en disoluciones micelares sería posible, en principio obtener λ , a partir de la ecuación 34, y, una vez obtenida ésta, sería posible calcular ΔG° a partir de E_{op} (que es un dato experimental) y λ . Sin embargo, esta forma de proceder no funciona, en la práctica, debido al problema del ensanchamiento inhomogéneo de la banda⁵⁹⁻⁶². Los autores, en consecuencia, usaron un procedimiento alternativo, consistente en obtener, directamente, ΔG° a partir de los potenciales redox de los dos centros de rutenio en el complejo binuclear, y a partir de ΔG° obtuvieron λ a partir de la ecuación (36). Debe señalarse que esta forma de proceder implica ciertas aproximaciones que se discuten en el original²⁰.

En todo caso, como ya se ha dicho, los resultados obtenidos por este procedimiento confirman los de Dressik et al: la energía de reorganización, en disoluciones micelares, crece al crecer la concentración de tensioactivo. La magnitud de la variación de λ con la concentración de tensioactivo (iónico) depende, como era de

3.2-INTRODUCCIÓN

esperar de la carga del tensioactivo. Así dado que el complejo binuclear es un anión, sería de esperar, y así sucede en efecto, que las variaciones de λ fuesen más marcadas en presencia de tensioactivo catiónico, CTACl, que en presencia de un tensioactivo que produce micelas negativamente cargadas, SDS. Así, en presencia de éste último, λ varía 2 kJ/mol en un intervalo de concentraciones de tensioactivo desde 10^{-2} a 0.2 mol dm^{-3} . Esta variación es prácticamente la misma que se observa en una disolución convencional de LiNO_3 en un intervalo de concentraciones desde 0.2 a 5.0 mol dm^{-3} . En cambio, para un intervalo de concentraciones de CTACl idéntico al de SDS, la variación de λ es de 10 kJ/mol. En ambos casos λ crece. En cuanto a ΔG° , su magnitud permanece prácticamente constante en SDS y decrece en unos 10 kJ/mol en CTACl, lo que también coincide con lo esperado. Es de destacar que estas variaciones de λ e ΔG° producen una pequeña variación de ΔG^\ddagger en disoluciones de SDS, pero dan lugar a una disminución de más de 10kJ/mol en disoluciones de CTACl, disminución que se correspondería con un notable incremento de k_{et} en esas disoluciones, esto es se produciría una notable catálisis del proceso de transferencia electrónica por parte de las micelas, que recuerda a los de catálisis bifásica⁶³ y a los fenómenos de reconocimiento molecular^{64, 65}. Nótese que la transferencia electrónica en el complejo binuclear es un proceso unimolecular, que se produce con velocidad específica independiente de la concentración. Eso quiere decir que la catálisis

3.2-INTRODUCCIÓN

no tendría su causa, en este caso, en un efecto de concentración de los reactivos cerca del entorno micelar como sucede, por ejemplo, cuando estos tienen cargas del mismo signo que, a su vez, es contraria a la de la carga micelar⁴⁵. Estos resultados han sido confirmados recientemente en un trabajo realizado en nuestro grupo⁶⁶.

Una aplicación (en términos cualitativos) del tratamiento de Marcus a procesos de transferencia electrónica en disoluciones micelares ha sido realizada también por Balahura et al⁶⁷, que estudiaron la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ (L = N-cyanopiperidina) en disoluciones de SDS, que contenían también ClNa, y de tensioactivos no iónicos (estos últimos, como era previsible, no modifican prácticamente k_{et}). En presencia de SDS se observa que, la velocidad de reacción decrece, pasa por un mínimo, para una concentración del orden de 0.2 mol dm^{-3} , y vuelve a crecer para concentraciones superiores. Si la disolución contiene, además del tensioactivo, ClNa 0.2 mol dm^{-3} se encuentra un decrecimiento monótono de k_{et} . Esta situación es análoga a la que se observa en otros procesos de transferencia electrónica entre dadores y aceptores de signo opuesto, como la oxidación de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}^{2+}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y con $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ con y sin ClNa^{34a, 46}. De acuerdo con los autores, no serían de esperar grandes variaciones de λ (nótese que en este caso el complejo precursor en el que se produce la transferencia electrónica es del mismo signo que las micelas y, en consecuencia, se encontrará, por término medio lejos de éstas) por lo que las

3.2-INTRODUCCIÓN

variaciones de k_{et} se achacan a los cambios de ΔG° , una conclusión que parece esencialmente correcta si se tienen en cuenta los datos experimentales de este parámetro correspondientes al complejo binuclear al que antes nos referimos. No obstante los autores achacan las variaciones de ΔG° a un aumento del potencial redox del dador y a una disminución del potencial redox del aceptor. Debe señalarse sin embargo que esas propuestas se basan en la consideración cualitativa de, sólo, las interacciones electrostáticas ión-micela que, de acuerdo con lo indicado más arriba pueden ser insuficientes. Así, aunque las conclusiones sobre las variaciones del potencial redox del aceptor son probablemente correctas, el potencial redox del dador no varía en disoluciones de SDS, según se deduce de las medidas experimentales de este dato⁴⁶.

Nos referiremos, finalmente algunos modelos teóricos desarrollados específicamente para sistemas micelares. Entre estos, algunos han sido considerados de pasada anteriormente. Entre estos modelos es de interés el propuesto recientemente por Weidemaier y col.⁶⁸. El modelo tiene en cuenta la posibilidad de que sobre la misma micela se situen varios dadores y aceptores, la posibilidad de difusión superficial, la dependencia de k_{et} de la distancia entre los reactivos (el dador y el aceptor electrónicos), la influencia de la estructura micelar, etc. En el modelo el dador y el aceptor se encuentran ambos en la superficie micelar y experimentan difusión superficial sobre ésta. La micela se imita por una esfera de radio R sobre la que existen un dador electrónico y

3.2-INTRODUCCIÓN

N aceptores. Sus posiciones relativas se describen estableciendo el ángulo azimutal de uno con respecto a otro, θ , y su distancia en línea recta, r . El modelo conduce a una expresión, tipo Marcus, en la que la constante de velocidad depende del ángulo azimutal y del radio de la micela:

$$k_{et}(R, \theta) = \frac{2\pi}{h} H_{ab}(R, \theta) FC \quad (37)$$

en la que FC representa el factor de Franck-Condon, relacionado con la energía de reorganización y con la energía libre de reacción:

$$FC = \frac{1}{(4\pi\lambda k_B T)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\Delta G^{\circ'} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (38)$$

con, en este caso, $\lambda = \lambda(R, \theta, r_d, r_a, \epsilon_{op}, \epsilon_s)$ (r_a y r_d son los radios del dador y del aceptor).

El modelo ha sido aplicado a la reacción de transferencia electrónica (fotoinducida) entre N, N-dimetilanilina y octadecilrodamina B situadas en la superficie de micelas de DTAB, TTAB y CTAB^{68-b}. Pese a que la superficie micelar es análoga en las distintas micelas se observan profundas diferencias en la cinética de estos procesos. Las diferencias, se atribuyen, de acuerdo con el modelo a las diferencias de energía de reorganización originadas por las distintas longitudes de las cadenas de tensioactivo (nótese que λ es función de R) y a las diferentes

3.2-INTRODUCCIÓN

propiedades dieléctricas de las superficies micelares, causadas por el distinto grado de penetración del disolvente (agua) en las micelas. Naturalmente las diferencias en las propiedades dieléctricas locales también afectan a la energía libre de reacción. La interpretación dada es, según los autores, consistente con datos (espectroscópicos y de dispersión neutrónica) previos.

Puede concluirse este apartado indicando que las reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares han sido muy estudiadas. Sin embargo con excepción de los datos que se dan en la referencia 12 no se han determinado experimentalmente las influencias que las micelas ejercen sobre los parámetros determinantes de la velocidad de las reacciones del tipo considerado aquí. Como ya se ha repetido esta situación tiene su origen en la dificultad de "desmontar" k_{obs} y k_{et} . En este trabajo se presenta un intento de hacerlo.

3.3-PARTE EXPERIMENTAL

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

3.3.1.REACTIVOS

Los complejos utilizados ya han sido descritos en la sección 2.3. En el caso de los estudios en disoluciones de SDS, las condiciones experimentales fueron las mismas que las del apartado 2.3. Las concentraciones del complejo de hierro y del complejo de cobalto fueron 2×10^{-3} y 7.5×10^{-5} mol dm^{-3} respectivamente. La concentración de hierro elegida ha sido la más alta de todas las empleadas en el estudio del capítulo anterior, puesto que así se consigue que la diferencia de velocidad de los procesos de formación del complejo binuclear y de transferencia electrónica sea la mayor posible.

Por lo que respecta al estudio en disoluciones del tensioactivo cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTACl), el utilizado fue de la marca Fluka, en forma de disolución de aproximadamente 25% en peso. Para conocer con exactitud la concentración de dicha disolución, se procedió a realizar una titulación de Mohr⁶⁹: se prepara una disolución de 25 ml de CTACl 1.87×10^{-2} y K_2CrO_4 de la misma concentración. Los iones cloruro del tensioactivo son valorados, con agitación, con una disolución de AgNO_3 7×10^{-2} mol dm^{-3} . El punto de equivalencia corresponde a la aparición de un precipitado rojo debido al Ag_2CrO_4 , que se forma cuando no hay ningún ión cloruro libre en la disolución. Es importante controlar el pH ya que el Ag_2CrO_4 se disuelve en medio ácido.

La disolución de $(\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2)(\text{ClO}_4)_2$ en presencia de

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

CTACl no es estable, precipita con el tiempo. Dicha precipitación se debe a los iones perclorato, con carga de signo opuesto al CTACl. Se comprobó que disoluciones de perclorato sódico 10^{-4} mol dm^{-3} en presencia de CTACl a concentraciones del orden de 0.02 mol dm^{-3} no son estables. Para evitar este problema se llevó a cabo la sustitución de los percloratos por iones cloruro en el complejo de cobalto. Dicha sustitución se realizó mediante el empleo de una resina de intercambio iónico. Concretamente se utilizó la resina de intercambio aniónico Amberlite CG-400. En todas las experiencias se utilizó el complejo de cobalto en exceso con respecto al complejo de hierro.

3.3.2.MEDIDAS CINÉTICAS

Tanto en presencia de CTACl como en presencia de SDS se siguió la desaparición del complejo binuclear $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]$. Para las experiencias cinéticas se utilizaron indistintamente un espectrofotómetro Hitachi modelo 150-20 uv-vis y otro modelo U-2000 uv-vis. La cubeta de medida disponía de una doble termostatación: la del portacubetas del espectrofotómetro y la circulación de agua de la doble pared de la propia cubeta. Para hacer circular el agua se utilizaron dos termostatos de circulación Julabo U-3. De esta manera, la temperatura quedaba fijada en 298.2 ± 0.1 K.

Las concentraciones de SDS estudiadas estaban comprendidas entre 1.1×10^{-2} mol dm^{-3} y 30×10^{-2} mol dm^{-3} . Por su

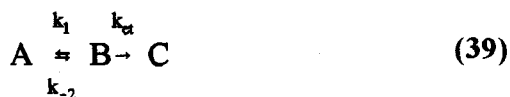
3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

parte, para el CTACl, las concentraciones de tensioactivo se variaron entre 10^{-2} mol dm⁻³ y 25×10^{-2} mol dm⁻³.

Las constantes de velocidad fueron obtenidas a partir de las pendientes de $\ln(A_t - A_\infty)$ frente al tiempo, siendo A_∞ la absorbancia final y A_t la absorbancia a tiempo t . En presencia del CTACl, en el transcurso de la cinética, se observó que tenía lugar la formación del complejo binuclear Co(III)-Fe(III) lo cual provocaba una absorbancia residual. Es por ello que, en el caso de las reacciones estudiadas en presencia del tensioactivo catiónico, la absorbancia final, A_∞ , se tomó como cero que es la que corresponde a la mezcla de los productos de reacción, siguiéndose sólo el 20% de ésta.

Determinación de k_{et} en presencia de SDS.

Nuestro sistema es una reacción consecutiva con un escalón reversible:



En este esquema, B representa el complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$ (I), k_{et} es la que pretendemos determinar y k_1 es la constante de velocidad de pseudoprimer orden que incluye la

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

concentración del reactivo en exceso.

Para el esquema (39), las ecuaciones diferenciales de velocidad son:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_{-2}c_B \quad (40)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - zc_B \quad (41)$$

$$\text{donde } z = k_{-2} + k_{et}$$

Con objeto de obtener la expresión correspondiente a la concentración del complejo binuclear B en cada instante, considérese una ecuación simple de primer orden cuya ecuación diferencial de velocidad es :

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A \quad (42)$$

Para una función $y = F(t)$, la transformada de Laplace se define como⁷⁰:

$$f(s) = \int_0^{\infty} F(t) \exp(-st) dt \quad (43)$$

La transformada de Laplace es un operador lineal, esto es:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

$$L[F_1(t) + F_2(t)] = L[F_1(t)] + L[F_2(t)] \quad (44)$$

$$L[aF(t)] = aL[F(t)] \quad (45)$$

Aplicando la ecuación 44 a la ecuación 42 se tiene que:

$$s\bar{c}_A - c_A^o = -k\bar{c}_A \quad (46)$$

despejando c_A :

$$\bar{c}_A = \frac{c_A^o}{s + k} \quad (47)$$

Haciendo la inversa de la transformada se llega a:

$$c_A = c_A^o \exp(-kt) \quad (48)$$

Si se aplica la transformada de Laplace a las ecuaciones 40 y 41:

$$s\bar{c}_A + k_1\bar{c}_A - k_{-2}\bar{c}_B = c_A^o \quad (49)$$

$$s\bar{c}_B - k_1\bar{c}_A + z\bar{c}_B = 0 \quad (50)$$

despejando c_A de la ecuación 49 se tiene que:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

$$\bar{c}_A = \frac{c_A^0 + k_{-1}c_B}{s + k_1} \quad (51)$$

sustituyendo 51 en la ecuación 50:

$$\bar{c}_B = \frac{k_1 c_A^0}{s^2 + (k_1 + k_{-2} + k_{et})s + k_1 k_{et}} \quad (52)$$

Esta ecuación 52 puede también ser escrita de la forma:

$$\bar{c}_B = \frac{k_1 c_A^0}{(s + \lambda_3)(s + \lambda_2)} \quad (53)$$

donde:

$$\lambda_2 \lambda_3 = k_1 k_{et} \quad (54)$$

$$\lambda_2 + \lambda_3 = k_1 + k_{et} + k_{-2} \quad (55)$$

Haciendo la inversa de la transformada se llega a:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{\lambda_2 - \lambda_3} [\exp(-\lambda_3 t) - \exp(-\lambda_2 t)] \quad (56)$$

donde:

$$\lambda_2 = 1/2(p + q) \quad (57)$$

$$\lambda_3 = 1/2(p - q) \quad (58)$$

siendo:

$$p = k_1 + k_{-2} + k_{et} \quad (59)$$

$$q = (p^2 - 4k_1 k_{et})^{1/2} \quad (60)$$

Despejando λ_3 se llega a:

$$\lambda_3 = 1/2[p - (p^2 - 4k_1 k_{et})^{1/2}] \quad (61)$$

$$2\lambda_3 = p - (p^2 - 4k_1 k_{et})^{1/2} \quad (62)$$

elevando ambos miembros de esta ecuación al cuadrado :

$$4\lambda_3^2 - 4(k_1 + k_{et} + k_{-2})\lambda_3 = -4k_1 k_{et} \quad (63)$$

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

de donde :

$$k_{et} = \frac{\lambda_3(k_1 + k_{-2}) - \lambda_3^2}{k_1 - \lambda_3} \quad (64-a)$$

k_{et} se obtuvo a partir de k_1 y k_{-2} (obtenidas como se indicó en el capítulo anterior) y λ_3 que se obtuvo como se indica a continuación. En nuestras condiciones, λ_3 es la constante de velocidad observada para la desaparición del complejo binuclear (véase tabla 1a de la página 183).

Por otra parte, k_{et} puede expresarse en la forma:

$$k_{et} = \left(\frac{k_{-2}}{k_1} + 1 \right) \lambda_3 \quad (64-b)$$

si $k_1, k_{-2} \gg k_{et}$, de acuerdo con la ecuación 39, y si se indentifica λ_3 con la constante de velocidad observada correspondiente a la desaparición del complejo binuclear. A partir de esta ecuación se obtuvieron los valores de k_{et} , para cada concentración de SDS, que aparecen en la tabla 1-b de la página 185. Estas k_{et} , como se observa en dicha tabla, son del orden de 10^{-4} s^{-1} , es decir cumplen con la condición $k_1, k_{-2} \gg k_{et}$. Sólo queda, pues, comprobar que λ_3 corresponde a la constante de velocidad observada para la desaparición del complejo binuclear.

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

Para llevar a cabo dicha comprobación se hizo una simulación a partir de la ecuación 56:

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{\lambda_2 - \lambda_3} [\exp(-\lambda_3 t) - \exp(-\lambda_2 t)]$$

Se ha tomado un valor de $c_A = 7.5 \times 10^{-5}$, que corresponde a la concentración del reactivo de cobalto en nuestras experiencias. Los valores de k_1 y k_2 elegidos son valores característicos del presente sistema, mientras que para k_{et} hemos considerado un valor del orden de la constante de velocidad de transferencia electrónica determinada a partir de la expresión 64-b, esto es, 10^{-4} s^{-1} . En resumen:

$$k_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$k_2 = 7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{et} = k_2 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Con estas constantes se calculan unos valores de λ_2 y λ_3 de:

$$\lambda_2 = 2.726 \times 10^{-3}$$

$$\lambda_3 = 7.35 \times 10^{-5}$$

Considerando un coeficiente de extinción molar de $8500 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ se han generado, a partir de la ecuación 56, los siguientes datos de absorbancia frente a tiempo:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

<u>tiempo</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>tiempo</u>	<u>Absorbancia</u>
6	0.00759	3000	0.38544
20	0.02480	4000	0.35825
30	0.03669	5000	0.33287
40	0.04825	6000	0.30928
50	0.05949	7000	0.28736
60	0.07041	8000	0.26700
100	0.11118	9000	0.24808
200	0.19501	10000	0.23050
300	0.25803	11000	0.21416
400	0.305221	12000	0.19899
500	0.34035	13000	0.18489
600	0.36630	14000	0.17178
1000	0.41516	15000	0.15961
1500	0.42247	16000	0.14830
2000	0.41292	17000	0.13779
2500	0.39948	18000	0.12803

En la figura 4 de la página 169 aparecen representados los valores de la absorbancia de la simulación frente al tiempo. Si se toman los datos correspondientes al decaimiento del complejo binuclear a partir de, aproximadamente, el 20% después de alcanzarse la máxima absorbancia, se calcula un valor de $k_{\text{obs}} = 7.34 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ que coincide prácticamente con el valor de λ_3 . Si se utilizan datos correspondientes al decaimiento, justo a partir del máximo, esto es,

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

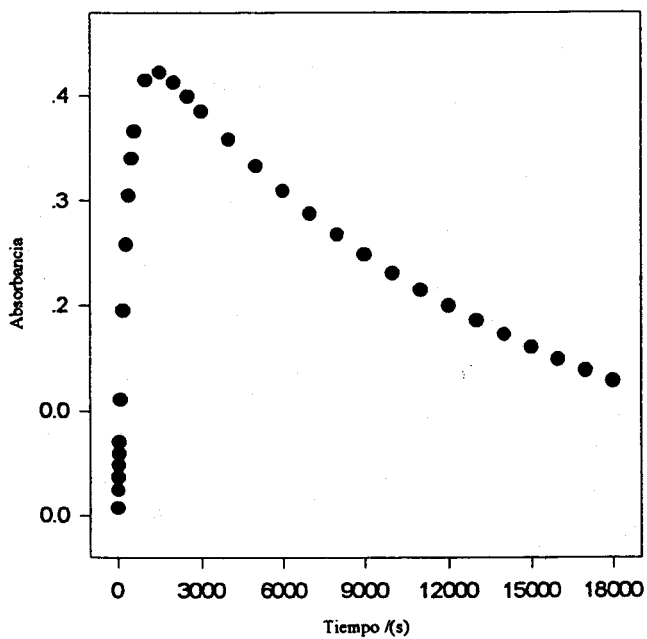


Figura 4. Simulación conseguida empleando la ecuación 56.

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

para $t = 1500$ s, resulta un valor de λ_3 de $7.25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, que también es muy próximo a $7.35 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Por otro lado, a partir de la ecuación 64-a se calcula un valor de 10^{-4} s^{-1} para k_{et} , mientras que a partir de la expresión 64-b, se obtiene un valor de k_{et} de $9.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, es decir, prácticamente coinciden. De hecho, los valores de k_{et} para el sistema real, no simulado, obtenidos a partir de la expresión 64-a que aparecen en la tabla 2 de la página 187, son muy similares a los de la tabla 1-b de la página 185 obtenidos mediante la ecuación 64-b.

En definitiva: k_{et} en disoluciones de SDS se obtuvo a partir de los datos de decaimiento del complejo binuclear, tras el máximo, una vez que este decaimiento superó el 20%. Esos datos suministraron λ_3 y, a partir de este parámetro se obtuvo k_{et} con las ecuaciones 64-a y 64-b.

Por otra parte, para asegurarnos más en nuestra forma de proceder, calculamos, a partir de k_1 , k_2 y k_{et} , determinadas como acabamos de indicar, el tiempo para el cual debe aparecer la máxima absorbancia. Efectivamente, cuando la absorbancia sea máxima se cumplirá que:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 c_A}{\lambda_2 - \lambda_3} [-\lambda_3 \exp(-\lambda_3 t) + \lambda_2 \exp(-\lambda_2 t)] = 0 \quad (65)$$

de donde:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

$$\lambda_3 \exp(-\lambda_3 t) = \lambda_2 \exp(-\lambda_2 t) \quad (66)$$

$$-\lambda_3 t + \ln \lambda_3 = -\lambda_2 t + \ln \lambda_2 \quad (67)$$

$$t(\lambda_2 - \lambda_3) = \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \quad (68)$$

con lo que el tiempo teórico de máxima absorbancia viene dado por la siguiente ecuación:

$$t_{\max} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_3} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \quad (69)$$

Así por ejemplo para una concentración de SDS = 1.15×10^{-2} mol dm³ las constantes k_1 , k_{-2} , y k_2 valen:

$$k_1 = 4.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$k_{-2} = 6.47 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

En esta experiencia el tiempo experimental para el que aparece la máxima absorbancia fue de 600 segundos. A este tiempo hay que sumarle un tiempo de desfase, que es el período que transcurre desde el momento en que se mezclan los reactivos hasta que el espectrofotómetro registra el primer dato de absorbancia. Este tiempo de desfase resultó ser de 48 segundos en la experiencia. Según eso, el tiempo de máxima absorbancia corresponde a 648 segundos.

Por otra parte, usando los valores experimentales de las constantes de velocidad se calculan unos valores de p y q que

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

resultan ser:

$$p = 5.167 \times 10^{-3}$$

$$q = 4.651 \times 10^{-3}$$

y partir de p y q se calculan los valores de λ_2 y λ_3 siguientes:

$$\lambda_2 = 1/2 (p + q) = 4.909 \times 10^{-3}$$

$$\lambda_3 = 1/2 (p - q) = 2.58 \times 10^{-4}$$

Finalmente, con estos valores y a partir de la ecuación 69 se calcula un tiempo correspondiente al máximo de absorbancia de 633 segundos, que está en buena concordancia con el valor experimental.

Determinación de k_{et} en presencia de CTACl

El estudio de la reacción en presencia de este tensioactivo se llevó a cabo formando previamente el complejo binuclear en H_2O e introduciendo a continuación el tensioactivo en el medio de reacción. La formación del complejo binuclear en agua es prácticamente completa. Una vez añadido el tensioactivo se observa un decaimiento del complejo binuclear que, en principio, se debe a la transferencia electrónica y a la disociación. Para minimizar el efecto de la disociación en el decaimiento se empleó una concentración de complejo de cobalto lo más elevada posible que se determinó como se indica posteriormente.

Considérese de nuevo el esquema 39 y las ecuaciones 40 y 41 con las siguientes condiciones de contorno:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

$$t = 0$$

$$c_A^0 = 0$$

$$c_B = c_B^0$$

aplicando de nuevo la transformada de Laplace a las ecuaciones (40) y (41), y considerando estas condiciones de contorno se llega a:

$$s\bar{c}_A = -k_1\bar{c}_A + k_{-2}\bar{c}_B \quad (70)$$

$$s\bar{c}_B - c_B^0 = k_1\bar{c}_A + z\bar{c}_B \quad (71)$$

$$\text{siendo } z = k_{-2} + k_2$$

Despejando c_B en la ecuación (71) y sustituyendo en la (70) se tiene:

$$\bar{c}_B = \frac{k_1 c_A + c_B^0}{(s + z)} \quad (72)$$

$$s\bar{c}_A = -k_1\bar{c}_A + k_{-2}\left(\frac{k_1\bar{c}_A + c_B^0}{(s + z)}\right) \quad (73)$$

$$\bar{c}_A\left[s + k_1 - \frac{k_1 k_{-2}}{(s + z)}\right] = \frac{k_{-2}}{(s + z)} c_B^0 \quad (74)$$

$$\bar{c}_A = \frac{k_{-2} c_B^0}{s^2 + (k_1 + k_{et} + k_{-2})s + k_1 k_{et}} \quad (75)$$

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

Llamando :

$$\alpha\beta = k_1k_{ct} \quad (76)$$

$$\alpha + \beta = k_1 + k_{-2} + k_{ct} \quad (77)$$

se tiene que:

$$\bar{c}_A = \frac{k_{-2}c_B^o}{s^2 + (\alpha + \beta)s + \alpha\beta} \quad (78)$$

Descomponiendo en factores el denominador de la ecuación (78) obtenemos una solución sencilla de la transformada de Laplace:

$$\bar{c}_A = \frac{k_{-2}c_B^o}{(s + \alpha)(s + \beta)} \quad (79)$$

$$c_A = \frac{k_{-2}c_B^o}{(\beta - \alpha)} [e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}] \quad (80)$$

El siguiente paso es sustituir c_A en la expresión de la transformada de Laplace con lo que se obtiene:

$$s\left(\frac{k_{-2}c_B^o}{(s + \alpha)(s + \beta)}\right) = -k_1\frac{k_{-2}c_B^o}{(s + \alpha)(s + \beta)} + k_{-2}\bar{c}_B \quad (81)$$

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

Esta ecuación puede escribirse también:

$$\frac{(sk_{-2} + k_1k_{-2})c_B^0}{(s + \alpha)(s + \beta)} = k_{-2}\bar{c}_B \quad (82)$$

empleando el Teorema General de la Fracción Parcial (descomposición en factores) se llega a:

$$\bar{c}_B = \frac{(s + k_1)c_B^0}{(s + \alpha)(s + \beta)} \quad (83)$$

$$\bar{c}_B = \frac{(k_1 - \alpha)c_B^0}{(\beta - \alpha)(s + \alpha)} + \frac{(k_1 - \beta)c_B^0}{(\alpha - \beta)(s + \beta)} \quad (84)$$

Haciendo la inversa de la transformada se llega a las siguientes soluciones particulares:

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

$$c_B = \frac{c_B^0}{(\beta - \alpha)} [(k_1 - \alpha)e^{-\alpha t} - (k_1 - \beta)e^{-\beta t}] \quad (85)$$

$$c_A = \frac{c_B^0 k_{-2}}{(\beta - \alpha)} [e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}] \quad (86)$$

Una vez obtenida la expresión de la concentración de B en función del tiempo, se puede tener la de la constante de velocidad observada para el decaimiento de B definida como:

$$k_{\text{obs}} = -\frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (87)$$

con lo que según la ecuación (85) k_{obs} viene dada por:

$$k_{\text{obs}} = -\frac{-\alpha(k_1 - \alpha)e^{-\alpha t} + (k_1 - \beta)\beta e^{-\beta t}}{(k_1 - \alpha)e^{-\alpha t} - (k_1 - \beta)e^{-\beta t}} \quad (88)$$

Si la concentración de complejo de cobalto se hace lo bastante grande como para que: $k_{-2} \lll k_1$ (téngase en cuenta que en k_1 va incluida la concentración del reactivo en exceso) se tiene según las ecuaciones (76) y (77):

$$\alpha\beta = k_1 k_{\text{et}}$$

$$\alpha + \beta = k_1 + k_{\text{et}}$$

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

esto es, $\alpha = k_1$ y $\beta = k_2$ (o viceversa). Nótese, además que si $\alpha \gg \beta$, $k_{\text{obs}} = \beta = k_{\text{et}}$, que es la constante de velocidad de transferencia electrónica deseada.

La concentración de complejo de cobalto necesaria para que se cumplan las condiciones anteriores se determinó trabajando a diferentes concentraciones del reactivo hasta alcanzar un "plató" en la representación de k_{obs} frente a la concentración del complejo de cobalto. Estas experiencias se realizaron a las concentraciones más diluidas y más concentradas de CTACl, como puede verse en las tablas 3 y 4 (páginas 189 y 190). Una vez obtenidos los "platós" y fijada la concentración del complejo de cobalto necesaria para evitar que el proceso de disociación influya de manera importante en la desaparición del complejo binuclear, se realizó el estudio de la variación de k_{et} con la concentración de CTACl. Los resultados aparecen en la tabla 5 de la página 191.

Determinación de k_{et} para la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+}$ en agua.

Por las razones que luego se verán, cuando nos ocupemos del tema de potenciales redox, fue de interés estudiar esta reacción en agua. Dado que en esta reacción participan dos iones de alta carga y signo opuesto, es posible separar la constante de equilibrio de formación del complejo precursor, K_{IP} , de k_{et} , por lo que es posible obtener la constante de velocidad de la reacción de transferencia electrónica a partir de la constante de velocidad

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

observada, k_{obs} .

La cinética de esta reacción se siguió midiendo la absorbancia a 420 nm, que corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción del ión hexacianoferrato (III) formado durante la misma. Las disoluciones de los reactivos fueron preparadas justo antes de cada una de las experiencias cinéticas y se burbujeó nitrógeno a través de ellas para evitar la oxidación de ferrocianuro por el oxígeno del aire disuelto. Para la obtención de k_{et} se obtuvieron datos para concentraciones (en exceso) de $Fe(CN)_6^{4-}$, manteniendo constante la concentración de complejo de cobalto ($3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) y ajustando en todas las experiencias la fuerza iónica con $NaClO_4$ a un valor de $0.106 \text{ mol dm}^{-3}$. Las concentraciones de ferrocianuro oscilaron entre 2×10^{-3} y $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (véase Tabla 6 de la página 193).

Las disoluciones de reactivos contenían AEDT (sal disódica) para evitar la precipitación del $Co_3[Fe(CN)_6]_2$. La concentración de AEDT utilizada fue de $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Las constantes de pseudoprimer orden, k_{obs} , dependen de la concentración de $Fe(CN)_6^{4-}$, de acuerdo con la ecuación:

$$k_{obs} = \frac{k_{et} K_{IP} [Fe(CN)_6^{4-}]}{1 + K_{IP} [Fe(CN)_6^{4-}]} \quad (89)$$

cuando $[Fe(CN)_6^{4-}] \gg [Co(en)_2pzCO_2^{2+}]$ donde :

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

K_{IP} = constante de equilibrio de formación del complejo precursor.

k_{et} = constante de velocidad de transferencia electrónica.

La ecuación anterior se puede escribir como:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{et}} + \frac{1}{k_{et}K_{IP}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (90)$$

Por tanto, si se representa k_{obs}^{-1} frente $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ se obtiene el valor de k_{et} de la ordenada en el origen. El valor obtenido es de : $k_{et} = 3.97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La representación de k_{obs} frente a $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ aparece en la figura 5 (página 180). Los datos estan recogidos en la Tabla 6 de la página 193.

3.3.-PARTE EXPERIMENTAL CINÉTICA

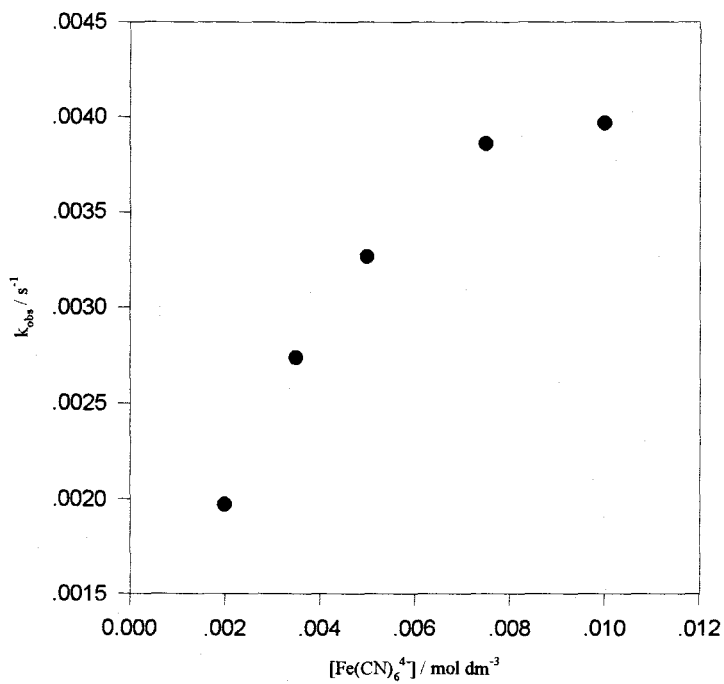


Figura 5. Representación de k_{obs} (s^{-1}) frente a la concentración de $[Fe(CN)_6^{4-}] / (mol\ dm^{-3})$.

3.4-RESULTADOS

3.4-RESULTADOS

Tabla 1-a. Valores de $\lambda_3(s^{-1})$ para diferentes concentraciones de SDS(mol dm⁻³).

SDS	λ_3
1.1×10^{-2}	2.66×10^{-4}
1.15×10^{-2}	2.57×10^{-4}
1.2×10^{-2}	2.41×10^{-4}
1.5×10^{-2}	2.15×10^{-4}
2×10^{-2}	1.91×10^{-4}
3×10^{-2}	1.62×10^{-4}
4×10^{-2}	1.32×10^{-4}
5×10^{-2}	1.25×10^{-4}
6×10^{-2}	1.21×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 1a. Continuación.

8×10^{-2}	1.18×10^{-4}
10×10^{-2}	1.24×10^{-4}
12×10^{-2}	1.23×10^{-4}
14×10^{-2}	1.26×10^{-4}
16×10^{-2}	1.32×10^{-4}
18×10^{-2}	1.35×10^{-4}
20×10^{-2}	1.40×10^{-4}
22×10^{-2}	1.45×10^{-4}
25×10^{-2}	1.47×10^{-4}
30×10^{-2}	1.54×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 1-b. Valores de k_a (s^{-1}) para diferentes concentraciones de SDS($mol\ dm^{-3}$) obtenidos a partir de la expresión 64-b.

SDS	k_{et}
1.1×10^{-2}	3.05×10^{-4}
1.15×10^{-2}	2.96×10^{-4}
1.2×10^{-2}	2.80×10^{-4}
1.5×10^{-2}	2.58×10^{-4}
2×10^{-2}	2.36×10^{-4}
3×10^{-2}	2.12×10^{-4}
4×10^{-2}	1.72×10^{-4}
5×10^{-2}	1.64×10^{-4}
6×10^{-2}	1.61×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 1b. Continuación.

8×10^{-2}	1.59×10^{-4}
10×10^{-2}	1.63×10^{-4}
12×10^{-2}	1.65×10^{-4}
14×10^{-2}	1.70×10^{-4}
16×10^{-2}	1.79×10^{-4}
18×10^{-2}	1.82×10^{-4}
20×10^{-2}	1.89×10^{-4}
22×10^{-2}	1.96×10^{-4}
25×10^{-2}	1.98×10^{-4}
30×10^{-2}	2.08×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla2. Valores de $k_a(s^{-1})$ obtenidos a partir de la expresión 64a para diferentes concentraciones de SDS($mol\ dm^{-3}$).

SDS	k_{et}
1.1×10^{-2}	3.07×10^{-4}
1.15×10^{-2}	3.01×10^{-4}
1.2×10^{-2}	2.86×10^{-4}
1.5×10^{-2}	2.63×10^{-4}
2×10^{-2}	2.42×10^{-4}
3×10^{-2}	2.16×10^{-4}
4×10^{-2}	1.75×10^{-4}
5×10^{-2}	1.67×10^{-4}
6×10^{-2}	1.64×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 2. Continuación.

8×10^{-2}	1.63×10^{-4}
10×10^{-2}	1.67×10^{-4}
12×10^{-2}	1.69×10^{-4}
14×10^{-2}	1.74×10^{-4}
16×10^{-2}	1.82×10^{-4}
18×10^{-2}	1.87×10^{-4}
20×10^{-2}	1.93×10^{-4}
22×10^{-2}	2.01×10^{-4}
25×10^{-2}	2.02×10^{-4}
30×10^{-2}	2.11×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 3. Plató en CTACl 10^{-2} mol dm^{-3} . Las constantes de velocidad observadas aparecen en s^{-1} frente a las distintas concentraciones de complejo de cobalto en mol dm^{-3} .

[Co(en) ₂]	k _{obs}
15×10^{-5}	7.6×10^{-4}
25×10^{-5}	6.66×10^{-4}
35×10^{-5}	6.39×10^{-4}
50×10^{-5}	5.63×10^{-4}
70×10^{-5}	5.78×10^{-4}

5.3-RESULTADOS

Tabla 4. Plató en CTACl 20×10^{-2} mol dm^{-3} . Las constantes de velocidad observadas aparecen en s^{-1} frente a las distintas concentraciones de complejo de cobalto en mol dm^{-3} .

[Co(en) ₂]	k _{obs}
5×10^{-5}	5.86×10^{-4}
8×10^{-5}	3.8×10^{-4}
15×10^{-5}	2.63×10^{-4}
40×10^{-5}	1.32×10^{-4}
50×10^{-5}	1.15×10^{-4}
60×10^{-5}	1.02×10^{-4}
80×10^{-5}	1.04×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 5. Valores de $k_{et}(s^{-1})$ para diferentes concentraciones de CTACl ($mol\ dm^{-3}$).

CTACl	k_{et}
1×10^{-2}	5.78×10^{-4}
2×10^{-2}	5.07×10^{-4}
3×10^{-2}	4.45×10^{-4}
4×10^{-2}	3.65×10^{-4}
5×10^{-2}	3.16×10^{-4}
6×10^{-2}	2.60×10^{-4}
7×10^{-2}	2.44×10^{-4}
8×10^{-2}	2.18×10^{-4}
10×10^{-2}	1.64×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 5. Continuación.

12×10^{-2}	1.50×10^{-4}
14×10^{-2}	1.34×10^{-4}
16×10^{-2}	1.15×10^{-4}
18×10^{-2}	1.07×10^{-4}
20×10^{-2}	1.03×10^{-4}
22×10^{-2}	1.09×10^{-4}
25×10^{-2}	1.02×10^{-4}

3.4-RESULTADOS

Tabla 6. Valores de k_{obs} / (s^{-1}) para cada concentración de $Fe(CN)_6^{4-}$ ($mol\ dm^{-3}$).

k_{obs}	$[Fe(CN)_6^{4-}]$
1.97×10^{-3}	2×10^{-3}
2.74×10^{-3}	3.5×10^{-3}
3.27×10^{-3}	5×10^{-3}
3.86×10^{-3}	7.5×10^{-3}
3.97×10^{-3}	10^{-2}

3.5-POTENCIALES

3.5-POTENCIALES

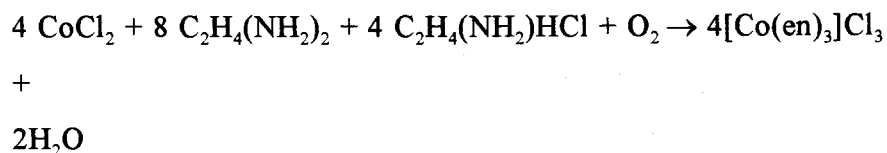
3.5.1-PARTE EXPERIMENTAL

3.5.1.a)Reactivos



Síntesis del $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ ⁷¹

Se toman 61 gr de etilendiamina al 30% y se neutralizan con 17 ml de HCl 6N; la mezcla resultante se añade a una disolución que contiene 24 gr de $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 75 ml de H_2O . El cobalto es oxidado por una corriente de aire a través de la disolución durante 3 horas. La disolución se evapora en un baño de vapor hasta que comienza a formarse una costra en la superficie (el volumen será de 15-20 ml); entonces se añaden 15 ml de HCl concentrado y 30 ml de alcohol etílico. Después de enfriar los cristales se filtran y se lavan con alcohol hasta que el líquido resultante es incoloro. Luego se lava con éter y se seca en una estufa. Rendimiento: 89%.



El espectro uv-visible del complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ en agua, muestra un máximo a 465 nm ($\epsilon = 85 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}$) en buena concordancia con los valores de la bibliografía⁷¹: $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ ($\epsilon = 86.5 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}$).

3.5.1b)Espectros.

El espectro del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ en

3.5-POTENCIALES

agua se obtuvo en un espectrofotómetro Hitachi, modelo U-2000 uv-visible.

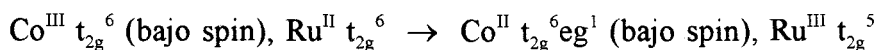
Las disoluciones que contenían este par iónico se prepararon mezclando volúmenes iguales de las disoluciones de $K_4[Ru^{II}(CN)_6]$ (de la marca Alfa) y $[Co^{III}(en)_2pzCO_2](ClO_4)_2$. Las disoluciones de $Ru^{II}(CN)_6^{4-}$ y la que contenía la mezcla de reactivos se aislaron de la luz, antes de registrar los espectros, debido a su fotosensibilidad⁷². La banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) del par iónico $Co^{III}(en)_2pzCO_2^{2+}/Ru(CN)_6^{4-}$ fue obtenida mediante la sustracción de los espectros de los reactivos del correspondiente a la mezcla de éstos. Esta banda MMCT presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de $\lambda_{max} = 377$ nm con un coeficiente de absorción molar de $\epsilon_{max} = 91 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ (Figura 6 de la página 199).

Para comprobar si la formación del par iónico es completa en las condiciones de trabajo usadas aquí, se efectuaron una serie de experiencias manteniendo constante la concentración del complejo de cobalto, $6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, y usando diferentes concentraciones (5×10^{-3} y $6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) del complejo $Ru^{II}(CN)_6^{4-}$. De estos experimentos se dedujo que la formación del par iónico era completa para las concentraciones anteriores, dada la reproducibilidad del máximo de la banda (± 2 nm), de su anchura ($\pm 300 \text{ cm}^{-1}$) y del valor de la absorbancia del máximo de la banda (± 0.007).

La banda MMCT a que nos venimos refiriendo corresponde

3.5-POTENCIALES

al proceso:



El espectro del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ en agua se obtuvo por el mismo procedimiento utilizando un exceso del complejo $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$. Las concentraciones de ambos complejos fueron las mismas que en el caso anterior. La banda MMCT de este par iónico en agua presenta un máximo de absorción a una longitud de onda $\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm}$ con un coeficiente de absorción molar de $\epsilon_{\text{max}} = 117 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.1.c) Medidas electroquímicas.

Además de los potenciales del centro de hierro en el complejo binuclear $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$, por razones que se verán en el apartado de Discusión de Resultados, fue preciso medir los potenciales redox de los dos centros metálicos del complejo binuclear $\text{Na}[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{66}$.

-Sistema electroquímico:

Para la obtención de los datos de potenciales redox se utilizó un sistema electroquímico PDC 1212 de INELECSA. Este sistema está diseñado para el empleo de distintas técnicas electroquímicas, en las cuales se mide la intensidad de corriente continua en función del potencial, tales como: voltametría cíclica lineal (VCL),

3.5-POTENCIALES

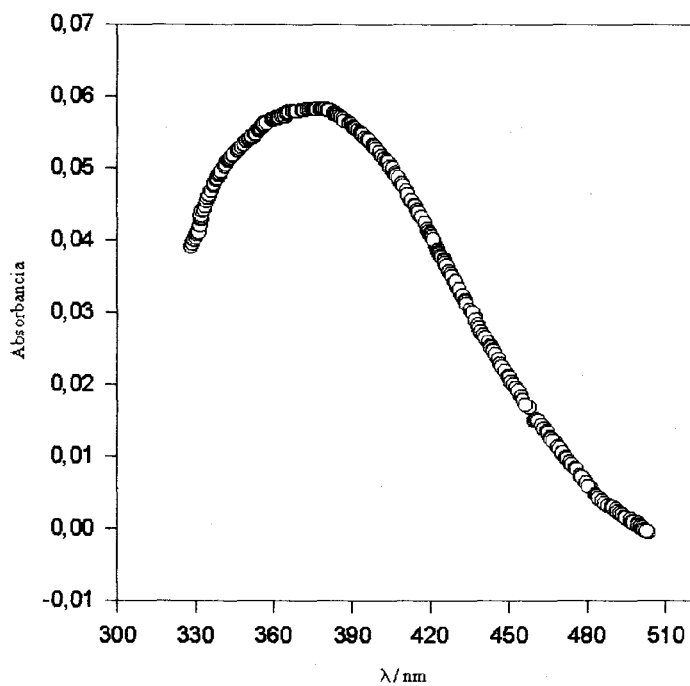


Figura 6. Banda MMCT del par iónico $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+}/\text{Ru(CN)}_6^{3-}$ en agua.

3.5-POTENCIALES

voltimetría de pulso diferencial (VPD), voltimetría de onda cuadrada (VOPC), polarografía Tast, etc.

-Célula:

La célula de medida, Metrohm de 25 cm³, se termostatóizó mediante una camisa por la que circula el agua procedente de un termostato Julabo U3, manteniéndose así la temperatura a 298.2 ± 0.1 K. El cierre de la célula se consigue con un tapón de cinco bocas con aberturas estándares, que permiten la entrada simultánea de los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, así como de la entrada y salida de nitrógeno, para mantener las disoluciones desoxigenadas.

-Electrodos:

Se ha utilizado un conjunto de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (SCE), Metrohm 6.0724.140. Éste se introduce en la célula de medida usando una camisa que contiene una disolución de KCl 3 mol dm^{-3} , a fin de evitar alteraciones en el electrodo y minimizar el potencial de unión líquida. El electrodo auxiliar es un electrodo de platino, Metrohm 6.0332.000. Por último, el electrodo indicador o de trabajo empleado ha sido un electrodo de carbón vitrificado, también Metrohm, salvo a la hora de obtener la onda de ida del voltagrama del centro de cobalto en agua. En este caso el electrodo de trabajo ha sido un electrodo de gota de mercurio.

3.5-POTENCIALES

-Determinación de Potenciales Rédox:

Cuando se utiliza la técnica de voltametría cíclica lineal, los datos de intensidad de corriente y potencial se someten a un análisis convolutivo. La convolución de los datos de intensidad de corriente frente al potencial (i-E) rinden datos (I-E), donde I es la intensidad convolutiva. A partir de éstos, el potencial de onda media, $E_{1/2}$, se calcula mediante la expresión general correspondiente a un proceso monoelectrónico:

1.- Proceso anódico:

$$E_{1/2} = E_{i=0} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{I_L - I_{i=0}}{I_{i=0}}\right) \quad (90)$$

2.- Proceso catódico:

$$E_{1/2} = E_{i=0} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{I_L - I_{i=0}}{I_{i=0}}\right) \quad (91)$$

donde:

$E_{1/2}$ = potencial de onda media

$E_{i=0}$ = potencial al que se igualan las componentes anódica y catódica de la intensidad.

I_L = intensidad convolucionada límite.

$I_{i=0}$ = intensidad convolucionada a $E_{i=0}$.

3.5-POTENCIALES

El potencial estándar formal se obtiene de la siguiente ecuación:

$$E^{\circ'} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}\right) \quad (92)$$

donde D_{red} y D_{ox} son los coeficientes de difusión de las especies reducida y oxidada, respectivamente. En nuestro caso, $D_{\text{red}} \approx D_{\text{ox}}$. Por consiguiente, $E^{\circ'} \approx E_{1/2}$.

Si lo que se utiliza es la técnica de voltametría de pulso diferencial (VPD), se obtiene directamente el potencial de pico, E_p . La relación entre E_p y $E_{1/2}$ para un proceso reversible es⁷³:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2} \quad (93)$$

En la expresión anterior, el signo \pm alude a la posibilidad de que el proceso sea anódico o catódico, y ΔE es la amplitud del potencial en el pulso. Como este último es muy pequeño (2 mV), puede hacerse la siguiente aproximación:

$$E_p \approx E_{1/2} \quad (94)$$

3.5-POTENCIALES

3.5.2-POTENCIALES DEL CENTRO DE HIERRO

Determinación del potencial del centro de hierro en el complejo binuclear [(en)₂Co(μ-pzCO₂)Fe(CN)₅]⁻

Para la determinación del potencial redox del centro de hierro se ha empleado la voltametría cíclica y la voltametría de pulso diferencial en el caso de las disoluciones micelares debido a la baja intensidad encontrada cuando se utilizó la técnica de voltametría cíclica. La concentración del complejo binuclear fue de $5-7 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ y la reproducibilidad fue mayor que ± 5 mV. En las Tablas 7 y 8 de las páginas 204 y 205 se recogen los potenciales redox para este centro de hierro en el complejo binuclear [(en)₂Co(μ-pzCO₂)Fe(CN)₅]⁻ en presencia de SDS y CTACl.

Determinación del potencial redox de los centros Fe^{II} y Ru^{III} en el complejo binuclear [(NH₃)₅Ru-NC-Fe(CN)₅]⁻ ⁶⁶.

En las Tablas 9 y 10 de las páginas 206 y 207 se recogen los potenciales estándar formales, E^o, frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los centros de Ru^{III} y Fe^{II} en el complejo binuclear [(NH₃)₅Ru-NC-Fe(CN)₅]⁻ en presencia de SDS y CTACl.

3.5-POTENCIALES

Tabla 7. Potenciales redox frente al electrodo normal de hidrógeno, $E_{1/2}$ del centro de hierro en el complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]$ en $NaClO_4$ 0.2 mol dm^{-3} y en disoluciones de SDS a 208.2 K.

SDS / mol dm^{-3}	$E_{1/2}$ / V
1.1×10^{-2}	0.714
2×10^{-2}	0.706
6×10^{-2}	0.695
0.10	0.690
0.14	0.687
0.20	0.679
0.25	0.679
0.30	0.680
$NaClO_4$	0.739

3.5-POTENCIALES

Tabla 8. Potenciales redox frente al electrodo normal de hidrógeno, $E_{1/2}$ del centro de hierro en el complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]$ en disoluciones de CTACl a 208.2 K.

CTACl / mol dm ⁻³	$E_{1/2}$ / V
10 ⁻²	0.819
5x10 ⁻²	0.805
8x10 ⁻²	0.775
0.12	0.767
0.18	0.764
0.20	0.769
0.25	0.756
0.30	0.753

3.5-POTENCIALES

Tabla 9. Potenciales estándar formales de los centros de Ru^{III} y Fe^{II} en el complejo binuclear [(NH₃)₃Ru-NC-Fe(CN)₅]⁶⁺ expresados en V respecto al ENH, en NaClO₄ 0.2 mol dm⁻³ y en disoluciones de SDS a 298.2 K.

[mol dm ⁻³]	E ^o _{Ru} SDS	E ^o _{Fe} SDS
7x10 ⁻³	-0.018	0.654
10 ⁻²	-0.029	0.644
5x10 ⁻²	-0.049	0.625
0.1	-0.055	0.620
0.2	-0.070	0.619
0.25	-0.076	0.616
0.3	-0.082	0.612
NaClO ₄	-0.047	0.639

3.5-POTENCIALES

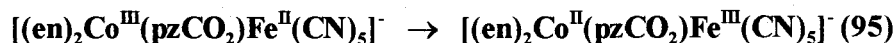
Tabla 10. Potenciales estándar formales de los centros de Ru^{III} y Fe^{II} en el complejo binuclear [(NH₃)₅Ru-NC-Fe(CN)₅]⁶⁺ expresados en V respecto al ENH, en disoluciones de CTACl a 298.2 K.

[mol dm ⁻³]	E ^o _{Ru} CTACl	E ^o _{Fe} CTACl
7x10 ⁻³	-0.025	0.652
10 ⁻²	-0.019	0.651
5x10 ⁻²	-0.017	0.636
0.1	-0.026	0.616
0.2	-0.007	0.618
0.25	-0.024	0.604
0.3	-0.003	0.615

3.5-POTENCIALES

3.5.3.POTENCIALES DEL CENTRO DE COBALTO.

Como se ha indicado anteriormente la variación de energía libre de la reacción de transferencia electrónica:



puede obtenerse en principio, a partir de los potenciales redox de los dos centros metálicos (dador y aceptor) del complejo binuclear:

$$\Delta G^\circ = -nF[E_{Co}^\circ - E_{Fe}^\circ] \quad (96)$$

Sin embargo, el potencial redox del centro de cobalto, E_{Co}° , no se puede determinar experimentalmente mediante ninguna técnica electroquímica convencional, ya que es químicamente (y electroquímicamente) irreversible. Por esta razón, para obtener la variación de energía libre del proceso (95) se ha utilizado un método indirecto cuyo primer paso es el cálculo del potencial redox del par $Co(en)_2pzCO_2^{2+/+}$ en agua mediante tres procedimientos:

- a) Método de Saveant⁷⁴.
- b) Estimación del potencial redox a partir de datos espectroscópicos (método óptico)⁷⁵.
- c) Parametrización electroquímica de potenciales redox de complejos metálicos (método de Lever)⁷⁶.

El segundo paso consistió en la estimación del potencial redox del centro de cobalto, E_{Co}° , del complejo binuclear $[(en)_2Co^{III}(pzCO_2)Fe^{II}(CN)_5]^-$ en agua. Por último, utilizando los

3.5-POTENCIALES

datos correspondientes al complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{-NC-Fe}(\text{CN})_5]^-$ ⁶⁶ se determinó la variación de energía libre, ΔG° , de la transferencia electrónica intramolecular objeto de estudio, en agua y en las disoluciones micelares de SDS y CTACl utilizadas.

Un desarrollo con más detalle de estos tres puntos se da a continuación:

1.-DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL REDOX DEL PAR $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ EN AGUA

1-a. Método de Saveant

El problema a la hora de medir los potenciales del centro de cobalto proviene de que su reducción no es reversible electroquímicamente ya que la reducción de dicho centro provoca su descomposición:



Esto es, se trata de un proceso de transferencia electrónica disociativo. Pese a ello, se puede intentar estimar su potencial estándar formal usando la voltamperometría de barrido lineal y aplicando posteriormente la técnica de convolución (método de Saveant).

Para una transferencia electrónica disociativa, en un electrodo la relación entre la energía libre de activación (ΔG^\ddagger) y

3.5-POTENCIALES

ΔG° viene dada por⁷⁷:

$$\Delta G^* = \Delta G_o^* \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{4\Delta G_o^*}\right)^2 \quad (98)$$

$$\alpha = \frac{d\Delta G^*}{d\Delta G^\circ} = 0.5 + \frac{\Delta G^\circ}{8\Delta G_o^*} \quad (99)$$

$$\frac{d\alpha}{d\Delta G^\circ} = \frac{d^2\Delta G^*}{d(\Delta G^\circ)^2} = \frac{1}{8\Delta G_o^*} \quad (100)$$

siendo α el coeficiente de transferencia.

El análisis de convolución tiene la ventaja de permitir analizar las curvas voltamperométricas experimentales sin la necesidad de definir una ley de velocidad de transferencia electrónica. Naturalmente, al ser irreversible el proceso, el voltamperograma consta sólo de la onda de ida (reducción). Se trata de calcular, una vez obtenido el correspondiente voltamperograma, la intensidad convolucionada mediante la expresión:

3.5-POTENCIALES

$$I(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(v)}{(t-v)^{1/2}} \cdot dv \quad (101)$$

siendo i la intensidad de corriente experimental, t el tiempo de adquisición de cada punto y v la variable de integración.

Por su parte, la corriente convolucionada límite debe de ser, por definición, independiente de la velocidad de barrido:

$$I_L = nFAD^{1/2}c^* \quad (102)$$

donde n es el número total de electrones de la especie electroactiva, A el área del electrodo, D el coeficiente de difusión y c^* la concentración de ésta en el seno de la disolución. Para un proceso irreversible, la constante de velocidad de transferencia electrónica heterogénea k , viene dada por :

$$\ln k = \ln D^{1/2} - \ln \left(\frac{I_L - I(t)}{i(t)} \right) \quad (103)$$

ecuación que combina intensidad de corriente real y convolucionada. De las representaciones del $\ln k$ frente al potencial, E , puede obtenerse el coeficiente de transferencia α_{app} de acuerdo con la ecuación:

$$\alpha_{app} = -\frac{RT}{F} \frac{d \ln k}{dE} \quad (104)$$

Esta ecuación está escrita en términos de un valor aparente del coeficiente de transferencia puesto que el valor real de α_{app} sólo se obtiene tras hacer correcciones de los efectos de la doble capa.

3.5-POTENCIALES

Tomando pequeños intervalos de potencial se calculan diferentes valores de α_{app} . Esos valores varían linealmente con E, según:

$$\alpha_{app} = a + bE \quad (105)$$

siendo a y b conocidas (ordenada en el origen y pendiente respectivamente de la representación). Teniendo en cuenta que cuando $\alpha = 0.5$, el potencial E coincide con el estándar E° , este método permite estimar el potencial estándar de un centro irreversible electroquímicamente tratando únicamente la onda de ida del voltograma. El cálculo anterior implica no tener en cuenta la corrección de doble capa que puede estar justificada cuando sólo es necesaria una estimación aproximada del potencial estándar.

Determinación del potencial redox:

El sistema electroquímico utilizado ya ha sido descrito en la sección 3.5.1c. La única diferencia radica en el electrodo de trabajo. En este caso se utilizó un electrodo de gota de mercurio pendiente.

Las experiencias electroquímicas para determinar el potencial redox del $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+}$ se realizaron mediante voltamperometría de barrido lineal. La concentración de reactivo empleada fue $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Se utilizó NaClO_4 como electrolito de fondo a la concentración de 0.2 mol dm^{-3} . El área del electrodo de trabajo fue de 0.019 cm^2 . Se trabajó a diferentes velocidades de barrido (0.08, 0.1, y 0.2 V/s), y a partir del área del electrodo y de

3.5-POTENCIALES

la intensidad convolucionada límite se obtuvo el valor del coeficiente de difusión.

En la figura 7 de la página 214 aparece el voltograma correspondiente a la reducción del $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+}$ a una velocidad de barrido de 0.08 V/s. A partir de la ecuación 101 se calculan las intensidades convolucionadas (véase figura 8 de la página 215) y a partir de la intensidad convolucionada límite, y conociendo el área del electrodo se obtiene un valor para el coeficiente de difusión de $3.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (ecuación 102). A partir de la ecuación 103 se obtienen los diferentes valores del $\ln k$. En la figura 9 de la página 216 aparece una representación del potencial frente al $\ln k$ correspondiente al voltamperograma de la figura 7. A continuación se realizan regresiones lineales para pequeños tramos de la curva $\ln k$ frente E. En el ejemplo, los tramos escogidos y los correspondientes resultados fueron:

a) -10 mv a -31 mV	$y = -7.75 - 22.42 x$
b) -35 mv a -50 mV	$y = -7.72 - 22.16 x$
c) -38 mv a -50 mV	$y = -7.72 - 22.22 x$
d) -50 mv a -66 mV	$y = -7.64 - 21.49 x$
e) -53 mv a -70 mV	$y = -7.59 - 20.67 x$
f) -68 mv a -87 mV	$y = -7.83 - 24.56 x$
g) -91 mv a -106 mV	$y = -8.43 - 31.42 x$
h) -96 mv a -117 mV	$y = -8.32 - 30.27 x$
i) -120 mv a -146 mV	$y = -9.09 - 36.54 x$

3.5-POTENCIALES

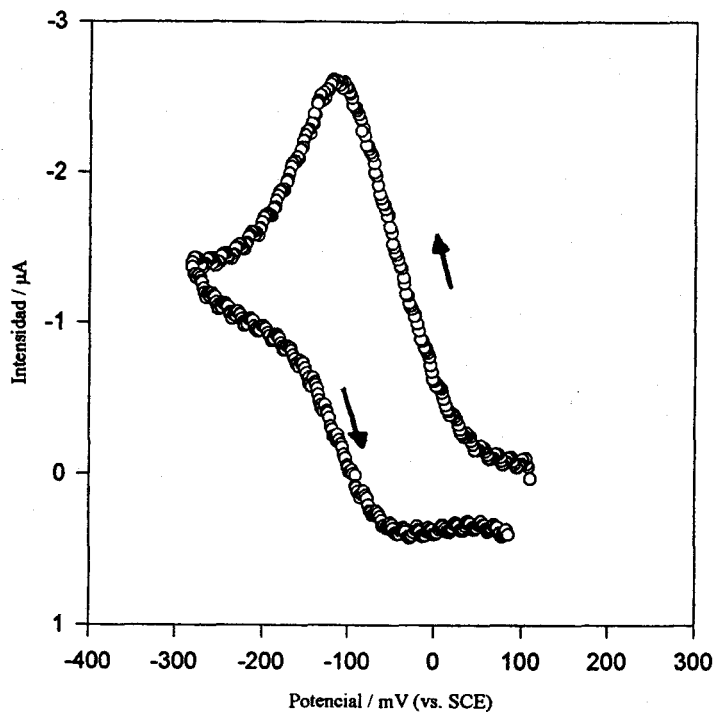


Figura7. Voltamperograma en disolución acuosa del complejo de cobalto $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+}$ a 298.2 K.

3.5-POTENCIALES

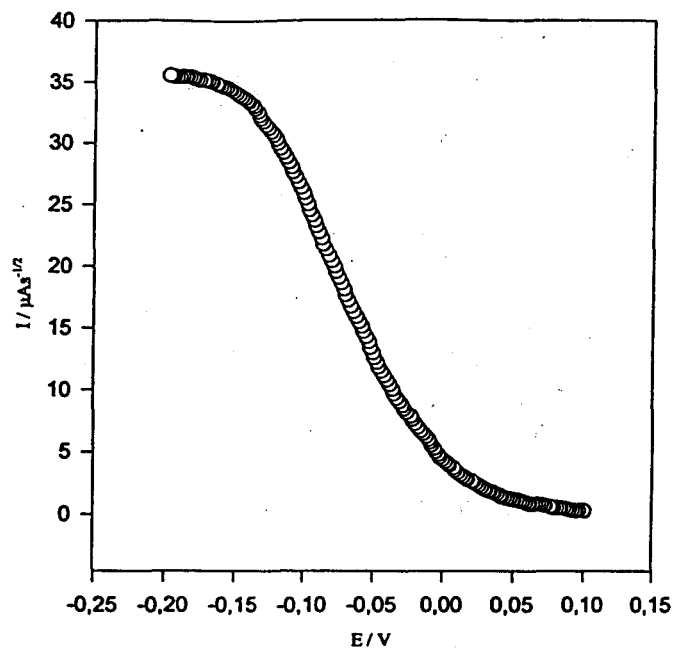


Figura 8. Intensidad convolucionada I ($\mu\text{A s}^{-1/2}$) frente al potencial E (V)

3.5-POTENCIALES

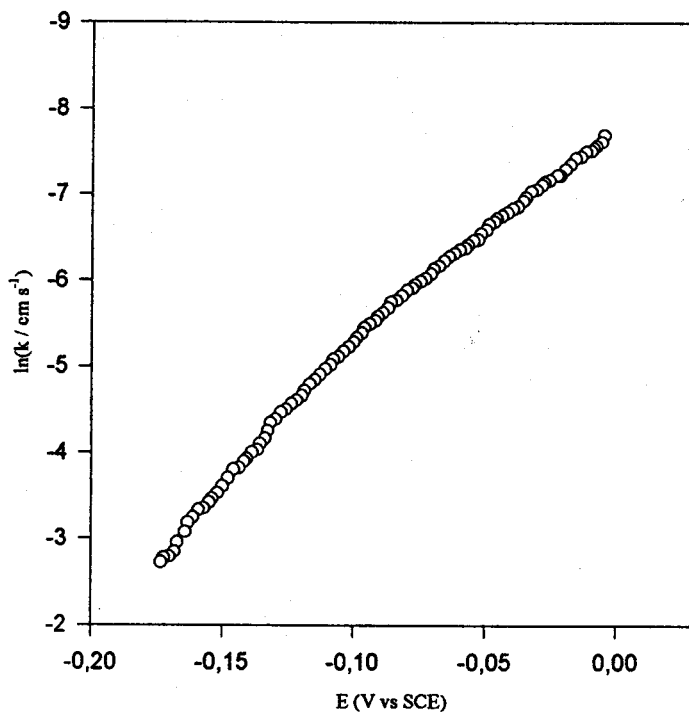


Figura 9. Representación del $\ln k$ frente al potencial E / V .

3.5-POTENCIALES

Teniendo en cuenta que según la expresión (104):

$$\alpha_{app} = -\frac{RT}{F} \frac{d \ln k}{dE}$$

se obtiene una tabla con diferentes valores de α_{app} para cada potencial E:

α_{app}	<u>E</u>
0.187	-0.020
0.173	-0.043
0.172	-0.045
0.164	-0.058
0.161	-0.062
0.151	-0.078
0.137	-0.099
0.130	-0.107
0.108	-0.133

Una regresión lineal de estos valores permite obtener la siguiente ecuación:

$$\alpha_{app} = 0.203 + 0.692E \quad (106)$$

3.5-POTENCIALES

Para $\alpha_{app} = 0.5$ se tiene que $E = E^\circ$, calculándose un valor de $E^\circ = 0.671 \text{ mV}$ frente al electrodo normal de hidrógeno.

Esto mismo se ha hecho a otras velocidades de barrido incluyéndose los diferentes intervalos de las distintas experiencias en una misma representación (ver figura 10 de la página 219). El valor del potencial así calculado para el $\text{Co(en)}_2\text{pZCO}_2^{2+}$ es de $E^\circ = 0.688 \text{ mV}$ frente al electrodo normal de hidrógeno.

Como se verá más adelante este potencial no coincide con el obtenido mediante el método óptico y el método de Lever. Una posible causa del fallo del procedimiento de Saveant en el caso que nos ocupa es la existencia de una complicación mecanística que no hayamos tenido en cuenta, tal como una adsorción del complejo en el electrodo o simplemente la existencia de un paso químico determinante.

3.5-POTENCIALES

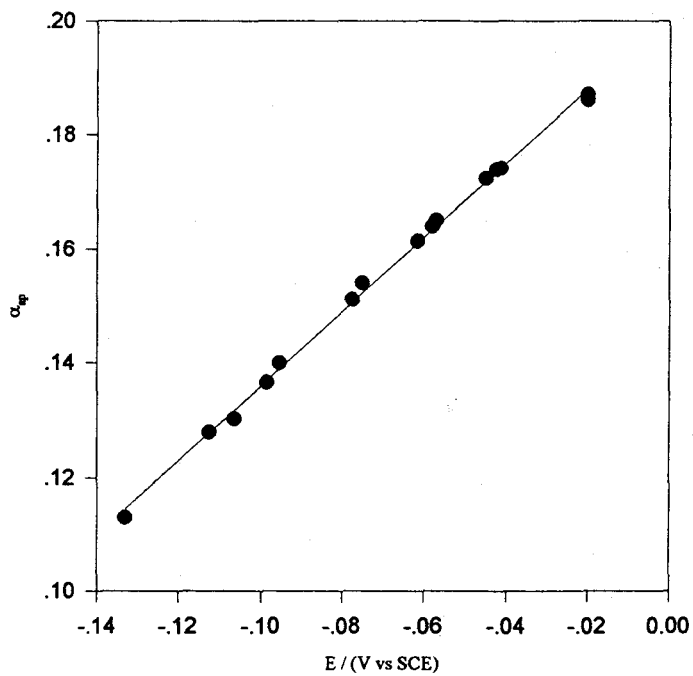


Figura 10. Representación de α_{sp} frente al potencial E / (V vs SCE)

3.5-POTENCIALES

1-bMétodo óptico

Este procedimiento para la estimación de potenciales redox de pares químicamente (y electroquímicamente) irreversible está basado en la relación que existe entre los datos ópticos correspondiente a las bandas de transferencia de carga metal-metal (MMCT) y la variación de energía libre de estos procesos. Esta relación fue desarrollada por Hush⁵⁸, quien obtuvo las ecuaciones para la energía de reorganización, λ , y la energía libre de reacción, ΔG° , en función de la energía del máximo de la banda MMCT, E_{op} , y la anchura de banda a la semialtura de la misma, $\Delta\nu_{1/2}$. Estas relaciones se pueden ver considerando la Figura 11 de la página 221 donde se representa esquemáticamente las superficies de energía libre para un proceso de transferencia electrónica. Si la respuesta del medio es lineal, las superficies de energía libre son parabólicas. De hecho, frecuentemente se considera que las parábolas de los estados de reactivos y productos tienen la misma curvatura^{2a}. En esta aproximación, se cumple que:

$$E_{op} = \lambda + (\Delta G_{op}^{\circ})$$

Esta ecuación pone de manifiesto la posibilidad de calcular la energía de la reacción, ΔG° , utilizando parámetros espectroscópicos puesto que, E_{op} se puede medir directamente y λ se puede obtener a partir de la anchura de banda a la semialtura de la misma, $\Delta\nu_{1/2}$, mediante⁵⁸:

3.5-POTENCIALES

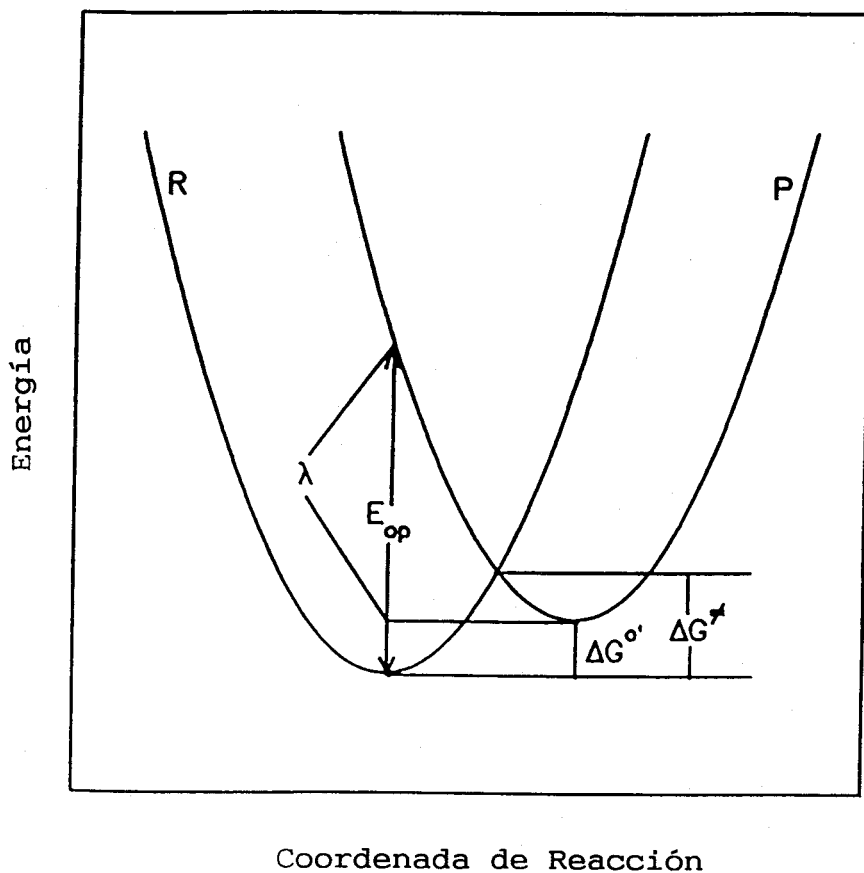


Figura 11. Superficies de energía libre mostrando las magnitudes características para la transferencia electrónica óptica (transición vertical) y térmica (movimiento del punto representativo a lo largo de la coordenada de reacción).

3.5-POTENCIALES

$$\lambda(\text{cm}^{-1}) = \frac{(\Delta v_{1/2})^2}{2295} \quad (\text{a } 298.2\text{K})$$

En la práctica, sin embargo, los resultados de ΔG^0 que se obtienen usando las fórmulas de Hush, aunque cualitativamente correctos, no son completamente satisfactorios. La causa principal de ello es el fenómeno de ensanchamiento no homogéneo⁵⁹⁻⁶² de la banda, que tiene su origen en el hecho de que, en un líquido, las especies que absorben forman un conjunto con entornos locales muy diversos, de manera que la banda que se registra es, en realidad, la envolvente de una serie de ellas. Eso implica que su anchura es mayor de lo previsto por las fórmulas de Hush, que parten del supuesto de la existencia de una sola clase de especie que absorbe la radiación. La mayor anchura de la banda experimental implica una sobreestimación de la energía de reorganización λ .

En el método que estamos describiendo, por las razones antes indicadas, la variación de energía libre del proceso de transferencia electrónica (ecuación 95), ΔG^0 , y por tanto, el potencial del centro de cobalto del complejo binuclear, E°_{Co} , se obtienen utilizando sólo la ecuación (34) que es cierta en toda hipótesis. No obstante, en relación con esta ecuación hay cierta controversia, ya que está descrita en términos de energía (E_{op}) y de energía libre (ΔG^0 y λ). Por esta razón ha sido puntualizado que en el segundo miembro de la ecuación (34), las magnitudes ΔG^0 y λ deberían ser sustituidas por los correspondientes términos energéticos. Sin embargo, Marcus y Sutin^{5,78} han sugerido

3.5-POTENCIALES

convincientemente que los parámetros ΔG^0 y λ pueden ser considerados como energías libres, tal y como aparecen en la ecuación 34. En este sentido puede argumentarse que λ depende de las constantes dieléctricas ópticas y estáticas. En el caso del agua, los coeficientes de temperatura de estas constantes dieléctricas son pequeños, compensándose además, por lo que los términos entrópicos que contribuyen a ΔG^0 y λ , deberán ser pequeños. Desde luego, en una transferencia electrónica óptica los núcleos están congelados de ahí que el cambio de entropía correspondiente sería:

$$\Delta S = R \ln \frac{\Omega^{\text{exc}}}{\Omega^g} \quad (107)$$

donde Ω representa la multiplicidad de spin de los estados excitados y fundamental. Consecuentemente, el término de energía libre correspondiente al proceso óptico sería aproximadamente igual al producto RT que es pequeño en comparación con los valores comunes de E_{op} . Por tanto, puede tomarse ΔG^0 y λ como energías libres de acuerdo con Marcus y Sutin^{5,78}.

De acuerdo con la ecuación (34) para dos transferencias electrónicas ópticas I y II, se cumple:

$$(\Delta G_{\text{op}}^0)_I - (\Delta G_{\text{op}}^0)_{II} = [E_{\text{op}}^I - E_{\text{op}}^{II}] - [\lambda_I - \lambda_{II}] \quad (108)$$

Esta ecuación permite calcular $(\Delta G_{\text{op}}^0)_I$ si los demás términos de la ecuación anterior son conocidos. De hecho, las energías del

3.5-POTENCIALES

máximo de las bandas MMCT I y II⁷⁹, como se ha indicado anteriormente, se pueden medir experimentalmente.

Por otro lado, si los procesos de transferencia electrónica elegidos son tales que cumplen las siguientes condiciones:

- a) El dador (o aceptor) de electrones es el mismo en ambos procesos.
- b) Los centros aceptores (o donadores) de electrones de las dos reacciones son de tamaños similares.
- c) La distancia de máxima aproximación entre los dos centros entre los que se produce la transferencia electrónica es la misma para las dos transiciones ópticas.

es de esperar que la energía de reorganización del disolvente, λ_{out} , sea la misma para las transferencias electrónicas I y II. Sin embargo, los valores de la energía de reorganización interna, λ_i , pueden ser diferentes para estos procesos y , por tanto, se cumple que:

$$\lambda_I - \lambda_{II} = (\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II} \quad (109)$$

De acuerdo con lo anterior la ecuación (108) puede escribirse:

$$(\Delta G_{op}^{\sigma})_I = [E_{op}^I - E_{op}^{II}] - [(\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II}] + (\Delta G_{op}^{\sigma})_{II} \quad (110)$$

Los valores de λ_i pueden calcularse mediante la ecuación clásica dada para este parámetro^{2a,5}:

3.5-POTENCIALES

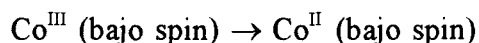
$$\lambda_i = 1/2 \sum_i f_i (\Delta d_i)^2 \quad (111)$$

$$f_i = \frac{2f_i^r f_i^p}{f_i^r + f_i^p} \quad (112)$$

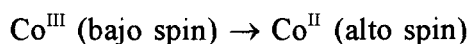
aunque si es necesario se pueden utilizar ecuaciones exactas⁸⁰. En la ecuación 112, f_i^r y f_i^p son las constantes de fuerza del i -ésimo enlace entre metal-ligando en reactivos y productos, respectivamente. Δd_i es el cambio de longitud del i -ésimo enlace como consecuencia de la transferencia electrónica. El sumatorio se extiende a todos los enlaces metal-ligando.

Por otra parte, en el caso de los complejos de cobalto, que es el caso que nos ocupa, existe una dificultad adicional debida a la diferencia de spin de los complejos de cobalto (II) producidos en las transferencias electrónicas óptica y térmica, ya que uno y otro proceso vendrían dados por las ecuaciones:

Proceso óptico:



Proceso térmico:



Esto es, el complejo de Co^{II} que se produce en la transferencia electrónica térmica es una especie de alto spin⁸¹ mientras que en el proceso óptico el complejo de Co^{II} es bajo spin. Por tanto las transferencias electrónicas térmica y óptica corresponden a distintos procesos (véase Figura 12 de la página 226).

3.5-POTENCIALES

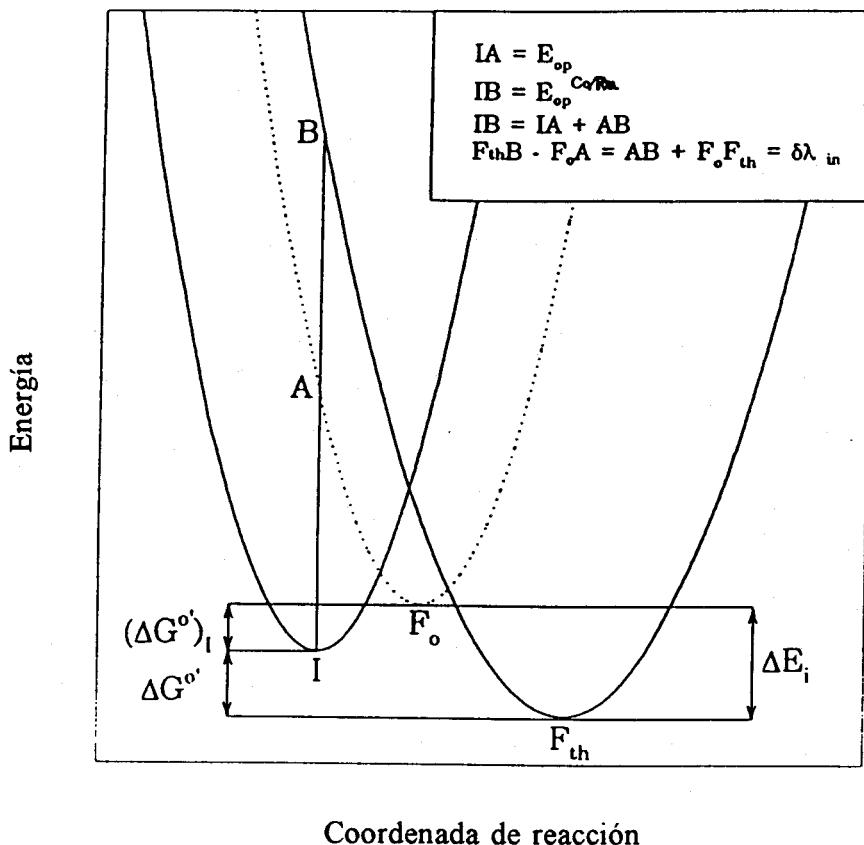
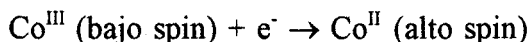


Figura 12. Representación esquemática de los parámetros de los procesos de transferencia electrónica térmica (-) y óptica (...) en el par iónico $Co(en)_2pzCO_2^{2+}/Ru(CN)_6^{4-}$. I es el estado inicial en el equilibrio para tanto la transferencia electrónica óptica como para la térmica, F_o es el estado final en el equilibrio para la transferencia electrónica óptica, $Co(en)_2pzCO_2^{2+}$ (bajo spin)/ $Ru(CN)_6^{4-}$, y F_{th} es para la transferencia electrónica térmica $Co(en)_2pzCO_2^{2+}$ (alto spin)/ $Ru(CN)_6^{4-}$. Como se indica en la figura, las energías de las transiciones verticales correspondientes a los procesos de transferencias electrónicas óptica y térmica, $E_{op}^{Co/Ru}$ y E_{op} , están dadas por las distancias entre IA e IB, respectivamente. Los cambios de energía libre para las reacciones de transferencia electrónica óptica y térmica también aparecen en la figura, $(\Delta G^o)_i$ y ΔG^o respectivamente. Finalmente, ΔE_i representa la diferencia entre las energías libres de los complejos de Co^{II} de alto y bajo spin.

3.5-POTENCIALES

Como puede observarse en la figura, el estado de productos para la transferencia electrónica térmica es energéticamente más favorable que el del proceso óptico. Esto proviene del hecho de que el complejo de Co^{II} (alto spin) es termodinámicamente más favorable que el complejo de Co^{II} (bajo spin), de tal modo que el potencial redox de los pares $\text{Co}^{\text{III/II}}$ que se mide experimentalmente corresponde al proceso redox:



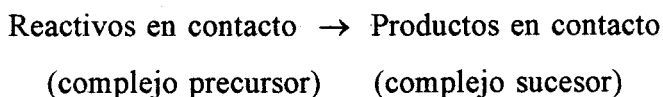
La variación de energía libre para los procesos de transferencia electrónica óptica y térmica están relacionadas mediante la siguiente ecuación (ver Figura 12 de la página 226):

$$\Delta G_{\text{op}}^{\circ'} = \Delta G^{\circ'} + \Delta E_i \quad (113)$$

donde ΔE_i representa la diferencia de las energías libres de los complejos Co^{II} (alto spin) y Co^{II} (bajo spin), de modo que la ecuación (110) puede escribirse:

$$\begin{aligned} (\Delta G_{\text{op}}^{\circ'})_{\text{I}} &= [E_{\text{op}}^{\text{I}} - E_{\text{op}}^{\text{II}}] - [(\lambda_i)_{\text{I}} - (\lambda_i)_{\text{II}}] + (\Delta G_{\text{op}}^{\circ'})_{\text{II}} \\ &\quad - [\Delta E_{\text{I}} - \Delta E_{\text{II}}] \end{aligned} \quad (114)$$

Por otra parte, la variación de energía libre $\Delta G^{\circ'}$ que corresponde al proceso:



3.5-POTENCIALES

está relacionada con la variación de energía libre ΔG° de la reacción:

Reactivos separados \rightarrow Productos separados
mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ + (w_p - w_r) \quad (8)$$

siendo, w_r el trabajo de formación del complejo precursor a partir de los reactivos separados y w_p es el equivalente para la formación del complejo sucesor a partir de los productos separados. Los términos de trabajo se pueden calcular de acuerdo al tratamiento de Eigen-Fuoss^{55,56} :

$$w = \frac{z_i z_j e^2 N_A}{D_s r (1 + \kappa r)} \quad (33)$$

donde z_i y z_j son las cargas de los dos reactivos, considerando sus signos, e es la carga del electrón, N_A es el número de Avogadro, r es la distancia de máxima aproximación y κ es la inversa de la longitud de Debye.

Sustituyendo ΔG° por su expresión (en función de ΔG°) (ecuación (8)) en la expresión (114) resulta:

3.5-POTENCIALES

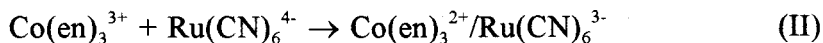
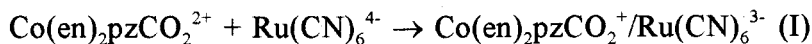
$$\Delta G_I^{\circ} = [E_{op}^I - E_{op}^{II}] - [(\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II}] + \Delta G_{II}^{\circ} - [\Delta E_I - \Delta E_{II}] - [(w_p - w_r)_I - (w_p - w_r)_{II}] \quad (115)$$

Teniendo en cuenta que la transferencia electrónica II se elige de tal forma que tanto el dador como el aceptor son electroquímicamente reversibles podemos medir su potencial y calcular el valor de ΔG_{II}° mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nF[E^{\circ}(\text{par aceptor}) - E^{\circ}(\text{par donador})] \quad (116)$$

de tal forma que la ecuación (115) nos permite conocer el valor de ΔG_I° y, por tanto, el valor del potencial redox del par que nos interesa.

Las transferencias electrónicas ópticas I y II elegidas han sido:



Siguiendo este procedimiento (que se recoge en forma resumida en el Esquema 1) se ha determinado el potencial redox del par $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ en agua. Los valores de las magnitudes necesarias se recogen en las Tablas 11 y 12 de las páginas . El valor obtenido es de $E^{\circ}_{\text{Co}} = 0.16 \text{ V}$. Este valor es muy diferente del que se obtuvo por el método de Saveant. Por ello se utilizó un tercer método que se describe a continuación.

3.5-POTENCIALES

Tabla 11. Valores de los parámetros necesarios para el cálculo del potencial redox del par $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ a partir de datos ópticos.

Transferencia electrónica óptica I: $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+}/\text{Ru(CN)}_6^{4-}$					
$E_{\text{op}}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E^\circ_{\text{Ru}}/\text{V}$	$r/\text{Å}^\circ$	$\Delta E_r/\text{KJ mol}^{-1}$	$(w_p-w_r)/\text{KJ mol}^{-1}$	
317	0.919	8.9 ¹	60 ²	5.7	
Transferencia electrónica óptica II: $\text{Co(en)}_3^{3+}/\text{Ru(CN)}_6^{4-}$					
$E_{\text{op}}/\text{KJmol}^{-1}$	$E^\circ_{\text{Ru}}/\text{V}$	$E^\circ_{\text{Co}}/\text{V}$	$r/\text{Å}^\circ$	$\Delta E_r/\text{KJmol}^{-1}$	$(w_p-w_r)/\text{KJmol}^{-1}$
340	0.919	-0.205 ³	8.9 ¹	50.6 ²	6.9

1. Tomado de la referencia 82. Este valor de la distancia de máxima aproximación corresponde a la suposición de que los complejos de cobalto de ambas transferencias electrónicas se aproximan al complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ por el lado de los ligandos etilendiamina.

2. Tomado de la referencia 82. El valor de esta magnitud para el complejo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^+$ se ha calculado suponiendo que el ligando pzCO_2^- contribuye a esta energía igual que dos ligandos NH_3 como se hizo en la referencia 75, de tal forma que:

$$\Delta E_{\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^+} = \frac{\Delta E_{\text{Co(NH}_3)_6^{2+}} + 2\Delta E_{\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3^{2+}}}{3}$$

3. Tomado de la referencia 83.

3.5-POTENCIALES

Tabla 12. Datos de constantes de fuerza (dina cm^{-1}) y $\Delta d_{\kappa}(\text{A}^{\circ})$ de los enlaces metal-ligando para los reactivos y productos de las transferencias electrónicas ópticas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$

Enlaces	$10^{-5}f_{\kappa}/\text{dina cm}^{-1}$	$\Delta d_{\kappa}/\text{A}^{\circ}$
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{en}$	1.85 ^a	0.12 ^a
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{pz}$	2.10 ^b	0.15 ^b
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{OCO}$	2.14 ^b	0.09 ^b
$\text{Ru}^{\text{III/II}}-\text{CN}$	2.00 ^a	0.01 ^a

^a Valores tomados de la referencia 82. ^b Valores tomados de la referencia 75 y de las referencias de este artículo.

3.5-POTENCIALES

1.c Método de Lever.

Como ya se ha indicado anteriormente, el potencial redox del par $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ se estimó también utilizando el método desarrollado por Lever⁷⁶.

Este método se basa en la parametrización electroquímica de los potenciales redox de complejos metálicos; concretamente en la definición de un parámetro electroquímico, E_L , que permite, mediante la suposición de que las contribuciones de los ligandos al potencial redox de un complejo formado por un ión dado son aditivas, predecir los potenciales redox de pares $\text{M}(n)\text{L}_6/\text{M}(n-1)\text{L}_6$.

El parámetro E_L debe cumplir una serie de condiciones:

- a) Basarse en un proceso redox de un centro metálico
- b) E_L debe ser válido para un amplio rango de compuestos, esto es, todos los ligandos deben comportarse aproximadamente igual para distintos pares redox.
- c) El proceso redox que sirve para establecer E_L debe ser electroquímicamente reversible o cuasi-reversible.
- d) El valor de E_L debe ser relativamente independiente del disolvente y del electrolito soporte.
- e) El valor de E_L debe ser independiente de la isomería del complejo metálico (cis/trans, mer/fac, etc).

El parámetro E_L en definitiva representa la contribución de cada ligando al potencial redox de un complejo metálico $\text{M}^{n/n-1}\text{X}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$. Para obtener el valor de este parámetro para distintos

3.5-POTENCIALES

ligandos Lever eligió complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_n\text{L}_{6-2n}]^{m+}$ ($n = 0-3$) debido a que existe un gran número de ellos y que han sido muy estudiados desde el punto de vista electroquímico⁸⁴⁻⁸⁶. Tomando como referencia el potencial redox del par $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ ($E^\circ = 1.53\text{V}$) en acetonitrilo, y por tanto el valor del parámetro $E_L(\text{bpy}) = 1.53/6 = 0.255\text{V}$, obtuvo el valor de E_L para los distintos ligandos mediante la ecuación:

$$E_{\text{obs}}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) = 2nE_L(\text{bpy}) + (6-2n)E_L(\text{L}) \quad (117)$$

De este modo para complejos de rutenio del tipo $\text{RuX}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$ en acetonitrilo, el potencial redox de este par se puede calcular mediante la contribución de los distintos ligandos:

$$E_{\text{calc}}^\circ = xE_L(\text{X}) + yE_L(\text{Y}) + zE_L(\text{Z}) \quad (118)$$

$$E_{\text{calc}}^\circ = \sum_0^i a_L E_L(\text{L}_i) = [\sum E_L] \quad (119)$$

Por tanto, si se cumple que los potenciales redox son aditivos con respecto a la variación del ligando la representación gráfica del potencial redox experimental frente a $\sum E_L$ para distintos complejos de rutenio ($\text{RuX}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$) en acetonitrilo debe ser una línea recta de pendiente la unidad y de ordenada en el origen cero. De hecho con los datos de Lever se obtiene (en acetonitrilo):

3.5-POTENCIALES

$$E_{\text{obs}}(\text{V}) = 0.97[\sum E_L] + 0.04 \quad r = 0.99 \quad (120)$$

Si se consideran los potenciales de complejos de rutenio en agua y se representa E_{obs} frente a $\sum E_L$ también se obtiene una buena regresión lineal:

$$E_{\text{obs}}(\text{Ru}_{\text{aq}}(\text{V})) = 1.14[\sum E_L] - 0.35 \quad (121)$$

La linealidad observada confirma parcialmente la validez del método. Sin embargo, la pendiente es distinta a la unidad y la ordenada en el origen no es cero. Posteriormente, se discutirán estos hechos.

Para que el procedimiento tenga aplicación general es necesario demostrar que estos parámetros E_L pueden ser usados para otros iones metálicos, esto es, que el procedimiento no está restringido al rutenio. Así, al representar los potenciales observados para cualquier par $M(n)L_6/M(n-1)L_6$ de las especies generales $\text{MX}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$ frente a $\sum E_L$, también deben obtenerse regresiones lineales del tipo:

$$E_{\text{obs}} = S_M \left[\sum_0^i a_i E_L(L_i) \right] + I_M \quad (122)$$

$$E_{\text{obs}} = S_M [\sum E_L] + I_M \quad (123)$$

y, de hecho, es lo que se observa⁷⁶. Estas representaciones sirven para obtener los valores de S_M e I_M para un par redox $M(n)L_6/M(n-1)L_6$ determinado en las especies $\text{MX}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$.

3.5-POTENCIALES

Los valores de S_M e I_M que están tabulados para varios centros metálicos, dependen del metal del par redox y del disolvente, así como del estado de spin y de la estereoquímica. Por tanto, para cada par $M(n)/M(n-1)$ puede existir una serie de correlaciones si hay diferencias en la estereoquímica y/o en el estado de spin, y por supuesto en el disolvente. Esto se debe a que el potencial redox observado es una medida de la fuerza selectiva del enlace de los ligandos con $M(n)$ y $M(n-1)$, y tales fuerzas de enlace, generalmente, dependerán tanto del disolvente como del estado de spin así como de la estereoquímica.

Como se puede deducir de lo anterior, el método de Lever permite:

- 1.-Obtener el potencial redox de un complejo determinado mediante las regresiones anteriores (ecuación (123)) si son conocidos los valores de $E_L(L)$ para todos sus ligandos.
- 2.-Obtener el valor de $E_L(L)$ para un ligando específico a partir del potencial redox del complejo metálico que lo contenga en su esfera de coordinación.

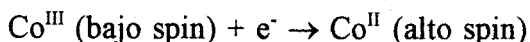
La aplicación del método permite el cálculo del potencial redox del par $Co(en)_2pzCO_2^{2+}$ (bajo spin)/ $Co(en)_2pzCO_2^{2+}$ (alto spin). Para ello, en primer lugar, es necesario obtener el valor de la pendiente (S_M) y de la ordenada en el origen (I_M) de la ecuación (123) para el caso de los complejos de cobalto. Esto se consigue representando los potenciales redox de complejos de cobalto frente a la suma del parámetro electroquímico E_L para todos los ligandos.

3.5-POTENCIALES

En nuestro caso hemos usado los valores de E_L y los potenciales redox de los complejos que aparecen en la Tabla 13 de la página 238. Así se obtiene la siguiente ecuación:

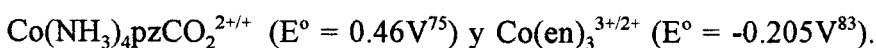
$$E_{\text{obs}}(\text{Co}_{\text{aq}}) = 0.77[\sum E_L] - 0.13 \quad r = 0.997 \quad (124)$$

Es importante hacer notar que todos los procesos redox de los complejos de cobalto que aparecen en la Tabla 13, son idénticos al del complejo de interés en cuanto al estado de spin se refiere:



Por tanto, el potencial redox del par $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ puede obtenerse mediante la ecuación (124), si se conocen los valores de E_L para los ligandos pzCO_2 y etilendiamina.

Para obtener el valor de E_L para estos ligandos se utilizaron los potenciales redox de dos complejos de cobalto en agua:



Los valores obtenidos para estos parámetros fueron $E_L(\text{en}) = -0.016\text{V}$ y $E_L(\text{pzCO}_2) = 0.48\text{V}$. Utilizando los valores de E_L para los ligandos anteriores y la ecuación (124), se ha obtenido el potencial redox del par $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ en agua. El valor obtenido es de $E^\circ = 0.19\text{V}$, que está en buena concordancia, con el valor obtenido mediante el método óptico. Por tanto se puede descartar el valor de E°_{Co} que se obtuvo mediante el método de Saveant.

El valor del potencial redox del par $\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$

3.5-POTENCIALES

utilizado en los cálculos que se describen a continuación es el valor medio del potencial redox obtenido mediante ambos métodos, $E^\circ_{\text{Co}} = 0.175\text{V}$.

Tabla 13. Potenciales redox de pares $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ (bajo spin) / $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$ (alto spin) en agua a 298.2 K y suma de los parámetros electroquímicos, E_L , para todos los ligandos.

Par redox	E°/V^a	$\Sigma E_L/\text{V}^b$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$	0.50	0.82
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+/2+}$	0.35	0.60
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	0.19	0.42

a) Referencia (75).

b) Referencia (76).

3.5-POTENCIALES

2.-Estimación del potencial redox del centro de cobalto en el complejo binuclear $[(en)_2Co^{III}(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$ en agua.

Para obtener la variación de energía libre en agua, ΔG° , de la transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(en)_2Co^{III}(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$ (ecuación (95)), es necesario conocer el potencial redox del centro de cobalto en dicho complejo binuclear. El valor de esta magnitud se obtuvo a partir del potencial redox del par $Co(en)_2pzCO_2^{2+/+}$ en agua, utilizando el método de Lever, que como ya se ha indicado está basado en la suposición de que los potenciales redox son aditivos con respecto a la variación del ligando.

De acuerdo con la ecuación (124) y considerando a $-pzCO_2Fe(CN)_5$ como un ligando del centro de cobalto en el complejo binuclear, se deduce que:

$$E^\circ(Co^{III/II}(en)_2pzCO_2Fe(CN)_5) - E^\circ(Co(en)_2pzCO_2^{2+/+}) = 0.77(E_L(pzCO_2Fe(CN)_5) - E_L(pzCO_2)) \quad (125)$$

La expresión anterior permite la estimación del potencial redox del centro de cobalto en el complejo binuclear si se conoce el valor del parámetro electroquímico E_L para el ligando $-pzCO_2Fe(CN)_5$.

Este parámetro puede estimarse mediante la siguiente ecuación:

3.5-POTENCIALES

$$E_L(\text{pzCO}_2\text{Fe}(\text{CN})_5) - E_L(\text{pzCO}_2) = E_L(\text{pzFe}(\text{CN})_5) - E_L(\text{pz}) \quad (126)$$

que está basada en la aditividad de los efectos de los ligandos. Esta ecuación lleva implícita la suposición de que el parámetro E_L de los ligandos pzCO_2 y pz se ve influido de la misma forma por el centro $-\text{Fe}(\text{CN})_5$. Es de esperar que sea así, ya que en ambos casos el centro de hierro está unido a estos ligandos por un nitrógeno pirazínico.

El parámetro electroquímico de la pirazina se ha tomado de la bibliografía ($E_L(\text{pz}) = 0.30\text{V}$)⁷⁶, mientras que el valor de éste para el ligando $\text{pzFe}(\text{CN})_5$ se ha obtenido haciendo uso de la ecuación:

$$E_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pzFe}(\text{CN})_5}^{\circ} - E_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}}^{\circ} = 1.14(E_L(\text{pzFe}(\text{CN})_5) - E_L(\text{pz})) \quad (127)$$

que es análoga a la ecuación (125). Para llegar a la ecuación (127) se ha utiliza la ecuación (121). Los valores de los potenciales redox de los pares $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+/2+}$ y $\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{pzFe}(\text{CN})_5$ en agua se han tomado de la bibliografía (0.52 y 0.49, respectivamente)⁸⁷.

De esta forma, mediante la ecuación (127) se estima el valor de $E_L(\text{pzCO}_2\text{Fe}(\text{CN})_5) - E_L(\text{pzCO}_2) = -0.03 \text{ V}$, que junto con la ecuación (125) proporcionan el valor del potencial redox del centro de cobalto en el complejo binuclear cuando éste se encuentra en disolución acuosa:

3.5-POTENCIALES

$$E^{\circ}(\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2\text{Fe}(\text{CN})_5) = 0.152 \text{ V}$$

Como puede observarse el centro de cobalto cuando está unido al centro de hierro en el complejo binuclear se hace algo menos oxidante que cuando está libre. Este efecto ya ha sido observado en otros complejos binucleares similares^{20,66,87}. Así, de acuerdo con Moore y colaboradores⁸⁸, las variaciones del potencial redox de un centro metálico cuando se une a través de un ligando puente con otro globalmente negativo (por ejemplo $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$) baja el potencial redox. Por el contrario, la unión con un centro positivamente cargado ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$) aumenta el potencial redox con respecto al que presenta cuando sólo está el ligando puente.

3.- Determinación de la variación de energía libre ΔG° del proceso de transferencia electrónica intramolecular (ecuación (95)) en agua.

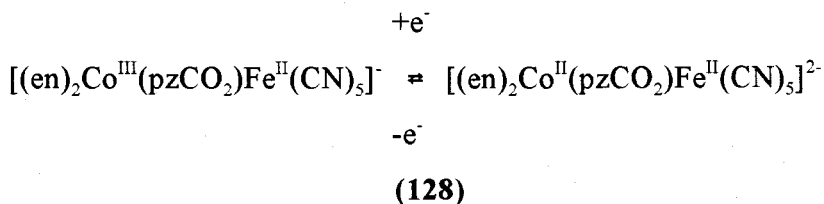
Al disponer de los potenciales redox en agua de los dos centros metálicos del complejo binuclear ($E^{\circ}_{\text{Co}} = 0.152$ y $E^{\circ}_{\text{Fe}} = 0.739\text{V}$) ya se está en condiciones de calcular la variación de energía libre mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nF[E^{\circ}_{\text{Co}} - E^{\circ}_{\text{Fe}}] \quad (96)$$

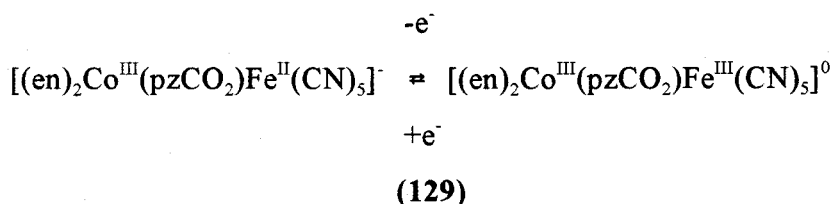
obteniéndose un valor de $\Delta G^{\circ} = 56.6 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Hay que puntualizar que el potencial redox obtenido para el centro de cobalto mediante el método que se ha descrito anteriormente corresponde al proceso:

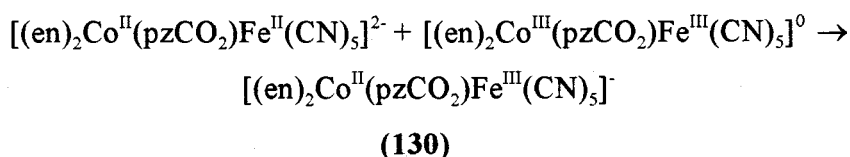
3.5-POTENCIALES



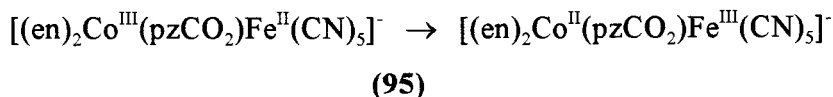
mientras que el obtenido experimentalmente para el centro de hierro corresponde a:



Por tanto, el cálculo de ΔG° a partir de la ecuación (96) lleva implícita la suposición de que el potencial rédox de cada centro metálico no está influido por el estado de oxidación del otro centro. Estrictamente hablando, los valores de ΔG° obtenidos corresponden más bien a los de la reacción de dismutación:



que a los del proceso redox:



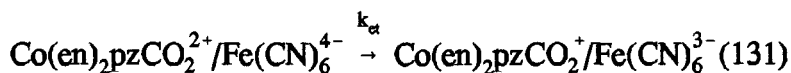
Sin embargo, algunos autores⁸⁹ han establecido que las diferencias entre las energías libres correspondiente a ambos procesos (ecuación (95) y (130)) dependen de las propiedades del medio de reacción. Esta diferencia es mínima para disolventes cuyos números

3.5-POTENCIALES

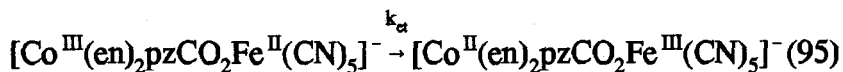
dadores (DN) son aproximadamente⁸⁹ 15. Como para el agua el número dador (DN) es 14,⁹⁰ las diferencias entre las energías libres de ambas reacciones debe ser muy pequeña.

Llegados a este punto conviene hacer una comprobación de los cálculos de ΔG° . Para ello se van a calcular las constantes de velocidad de los procesos:

a)



b)



La constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , viene dada por la siguiente ecuación:

$$k_{et} = \kappa_{el} v_n \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3)$$

donde, como se indicó en la introducción, κ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónico, v_n el factor de frecuencia nuclear y ΔG^\ddagger la

3.5-POTENCIALES

energía libre de reacción. Esta energía está dada por:

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

Para la reacción indicada en la ecuación (131), la variación de la energía libre del proceso, $\Delta G^{\circ'}$, se puede obtener mediante la ecuación (8), a partir de los potenciales redox de los pares $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ y $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ ($E^{\circ}_{\text{Co}} = 0.175\text{V}$ y $E^{\circ}_{\text{Fe}} = 0.449\text{V}$) y de los trabajos de acercamiento de reactivos y productos, obtenidos mediante la ecuación (33) ($w_p - w_r = 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Por su parte, la energía de reorganización, λ , del proceso (131) se ha estimado teniendo en cuenta que las contribuciones del disolvente a este parámetro son análogas para reacciones con ligando etilendiamina (en) y amoníaco (NH_3) y que la contribución interna es menor en unos 21 kJ/mol ^{82,91} para los ligandos etilendiamina. Dado que λ para los procesos análogos al (131) en que participan complejos de cobalto con ligandos NH_3 es de unos 300 kJ mol^{-1} (véase referencia 91), la energía de reorganización total para la transferencia electrónica ha de ser del orden de 280 kJ mol^{-1} .

Los valores de λ y $\Delta G^{\circ'}$ conducen a un valor para la constante de velocidad de transferencia electrónica, $k_{\text{et}}^{\text{calc}} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (el factor preexponencial de la ecuación (3) fue tomado igual a $k_B T/h = 6.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ a 298 K). Este valor está en concordancia con

3.5-POTENCIALES

el valor obtenido experimentalmente $k_{et} = 3.97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

El cálculo de la transferencia electrónica intramolecular (ecuación (95)) se realizó siguiendo el mismo procedimiento y se obtuvo un valor de $k_{et} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\circ = 56.6 \text{ KJ/mol}$ y $\lambda = 280 \text{ KJ/mol}$); este valor está en buena concordancia con los valores de la bibliografía $k_{et} = 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ⁹² y $k_{et} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ⁹³.

3.5-POTENCIALES

Determinación de ΔG° para la reacción de transferencia electrónica entre el centro de cobalto y el centro de hierro en el complejo binuclear $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-CO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ en disoluciones micelares

Para la determinación de ΔG° en las disoluciones micelares, se han utilizado los datos correspondientes al centro de rutenio en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$. Obsérvese que la carga neta de este complejo binuclear es la misma que la del complejo $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$. Los potenciales redox del par $\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5$ en presencia de SDS y CTACl, así como los potenciales del centro de hierro en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ aparecen en la Tablas 9 y 10 de las páginas 206 y 207. En el caso del centro de hierro, la única diferencia con respecto al par $\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5$ en el complejo binuclear objeto de estudio radica en el ligando puente. Puede observarse, comparando las Tablas 7 y 8 de las páginas 204 y 205 con las Tablas 9 y 10 que, en ambos casos el potencial del par $\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5$ decrece al aumentar la concentración de tensioactivo (tanto de SDS como de CTACl). Naturalmente, el potencial del par $\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5$ no será igual que el potencial del par correspondiente al centro de cobalto. Sin embargo, sí puede suponerse que la variación del potencial en ambos pares, como consecuencia de la adición de SDS y de CTACl será la misma. Esto es, se cumplirá:

3.5-POTENCIALES

$$\delta E_{Ru}^{\circ} = E_{Ru}^{\text{omicela}} - E_{Ru}^{\text{oagua}} \quad (132)$$

$$E_{Co}^{\text{omicela}} = E_{Co}^{\text{oagua}} + \delta E_{Ru}^{\circ} \quad (133)$$

A partir de los valores de E_{Co}^{omicela} podemos calcular la variación de energía libre para la reacción en estudio mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -F(E_{Co}^{\text{omicela}} - E_{Fe}^{\text{omicela}}) \quad (96)$$

Los valores de ΔG° así obtenidos aparecen en las Tablas 14 y 15 de las páginas 248 y 249 para las distintas concentraciones de SDS y CTACl.

3.5-POTENCIALES

Tabla 14. Valores de ΔG° (kJ mol^{-1}) en disoluciones de SDS (mol dm^{-3}) considerando las ecuaciones 132 y 133.

SDS / mol dm^{-3}	ΔG° / kJ mol^{-1}
1.1×10^{-2}	52.5
2×10^{-2}	52.4
5×10^{-2}	52.6
10×10^{-2}	52.7
14×10^{-2}	52.9
20×10^{-2}	53.1
25×10^{-2}	53.7
30×10^{-2}	54.3

3.5-POTENCIALES

Tabla 15. Valores de ΔG° (kJ mol^{-1}) en disoluciones de CTACI (mol dm^{-3}) considerando las ecuaciones 132 y 133.

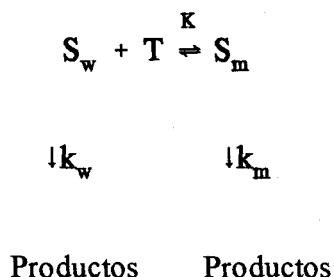
CTACI / mol dm^{-3}	ΔG° / kJ mol^{-1}
10^{-2}	61.6
5×10^{-2}	60.1
8×10^{-2}	57.7
10×10^{-2}	57.7
20×10^{-2}	55.7
25×10^{-2}	56.1
30×10^{-2}	53.9

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.6-DISCUSSION DE RESULTADOS

Aplicación del modelo de Pseudofase.

Para interpretar los datos cinéticos en medios micelares, se utiliza frecuentemente el modelo de la pseudofase micelar, propuesto por Menger y Portnoy⁹⁴. De acuerdo con estos autores, una reacción puede tener lugar en las dos pseudofases del sistema micelar, la acuosa y la micelar. Esta doble alternativa se corresponde con la posibilidad de distribución de los reactivos entre las dos pseudofases antes aludidas. El esquema de reacción propuesto para un proceso unimolecular o bimolecular en el que sólo uno de los reactivos se reparte en forma apreciable entre las pseudofases es el siguiente:



Los subíndices w y m se refieren a las pseudofases acuosa y micelar respectivamente, S es el reactivo y T el tensioactivo micelizado; k_w y k_m son las constantes de velocidad de los procesos para las dos pseudofases. Asimismo se define una constante de equilibrio, K, para la asociación de la especie S a las micelas, como:

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$K = \frac{[S]_m}{[S]_w[T]} \quad (134)$$

En esta expresión, $[T]$ es la concentración de tensioactivo micelizado, igual a la concentración total de tensioactivo menos la c.m.c. De acuerdo con el esquema anterior, la velocidad de reacción vendrá dada por la suma de las velocidades en las dos pseudofases, y dependerá de la constante de distribución del sustrato en ambas pseudofases, K . La velocidad de reacción (en nuestro caso de transferencia electrónica) global es:

$$v = k_{et}[S]_T = k_w[S]_w + k_m[S]_m \quad (135)$$

despejando k_{et} de la expresión anterior:

$$k_{et} = \frac{k_w[S]_w + k_m[S]_m}{[S]_T} \quad (136)$$

Sustituyendo $[S]_w$ y $[S]_m$ por su valor de acuerdo con la expresión (134), se obtiene:

$$k_{et} = \frac{k_w + k_m K[T]}{1 + K[T]} \quad (21)$$

Esta ecuación predice la variación de k_{et} en función de la concentración de tensioactivo para el caso de una reacción donde sólo uno de los reactivos se distribuye entre las dos pseudofases.

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con ella, si la concentración de tensioactivo micelizado es suficientemente alta, debe observarse un valor constante e independiente de dicha concentración para la constante de velocidad experimental. Es decir, esta ecuación predice un valor límite de $k_{obs} = k_m$ cuando la concentración de tensioactivo micelizado se hace suficientemente grande.

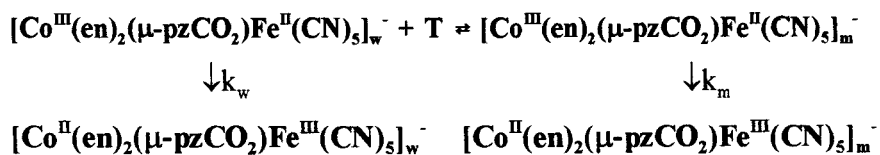
Una hipótesis básica del modelo es que k_m , k_w y K son constantes independientes de la concentración de tensioactivo micelizado⁹⁴. En este sentido, la ecuación (21) es una simplificación de la realidad. Sin embargo, esta ecuación predice bien las tendencias observadas de la constante de velocidad frente a la concentración de tensioactivo micelizado para muchos procesos cinéticos.

En el caso de una reacción bimolecular, si los dos reactivos se reparten en las pseudofases acuosa y micelar, para comparar la reactividad en ambas pseudofases es necesario conocer la constante de velocidad de segundo orden en las dos pseudofases. Para ello es preciso determinar las concentraciones locales de los reactivos en estas pseudofases⁹⁵. El cálculo de la concentración de una especie en la pseudofase micelar presenta varias dificultades: 1) la función de distribución de la especie en la interfase no es constante. 2) El grosor de la interfase no está bien definido. En los cálculos que se realizan con este modelo dicho grosor es, en realidad, un parámetro ajustable, lo cual introduce cierta ambigüedad en los resultados obtenidos^{96,97}.

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para especies iónicas, el perfil de la concentración de reactivos cerca de la micela se puede obtener mediante la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann no linealizada^{98,99,100} considerando simetría esférica. Este tratamiento se basa en un modelo puramente electrostático donde las micelas se consideran iones esféricos de un determinado tamaño y los reactivos son cargas puntuales. Se realiza también la hipótesis de que la reacción, cuando ocurre en la interfase, tiene lugar en una capa esférica de grosor Δ , siendo este grosor, como ya se indicó, un parámetro ajustable. En los casos en los que el valor de Δ que se necesita para poder ajustar los datos experimentales es ilógico, se considera la existencia de otro tipo de interacciones, de naturaleza distinta a las fuerzas electrostáticas, y que se introducen en los cálculos como nuevos parámetros ajustables.

En el caso de las transferencias electrónicas estudiadas, tanto en presencia de SDS como en presencia de CTACl, el esquema correspondiente es:



donde, K es la constante de reparto del complejo binuclear $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ entre las dos pseudofases, que es igual a:

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$K = \frac{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]_{\text{m}}^-}{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]_{\text{w}}^- [\text{T}]} \quad (137)$$



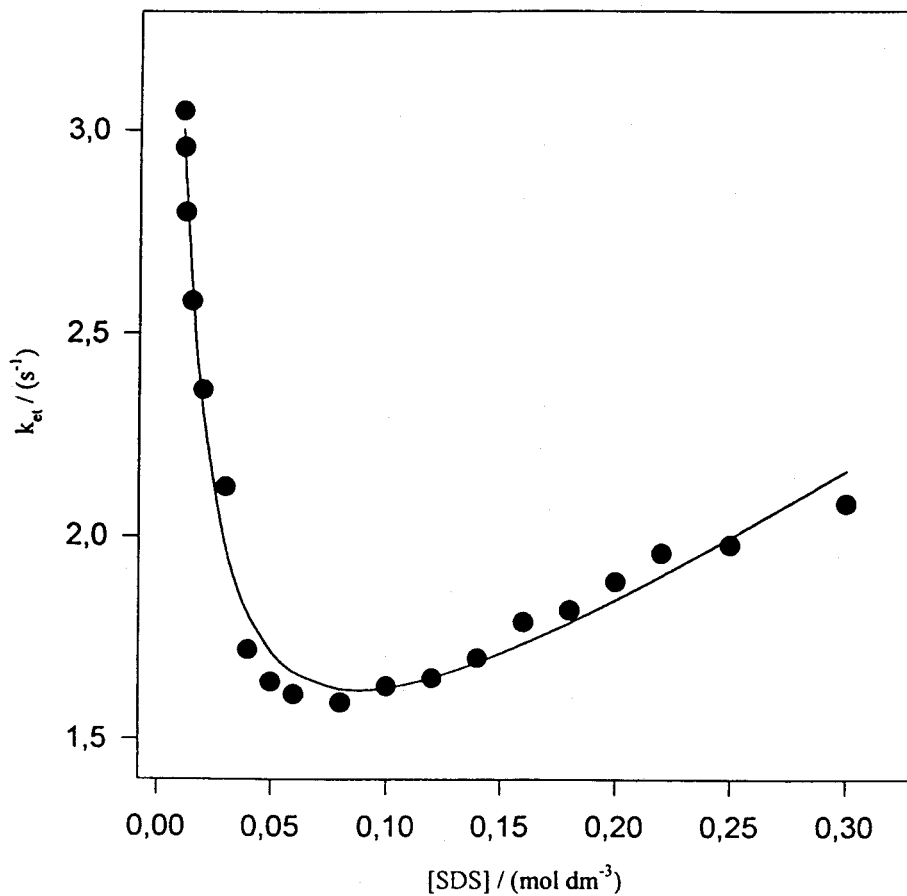
La expresión (21) del modelo de pseudofase predice que la constante de velocidad de transferencia electrónica es independiente de la concentración de tensioactivo, [T], cuando la concentración de éste es alta, es decir, en el límite $k_{\text{et}} = k_{\text{m}}$. A pesar de esto, en las Tablas 2 y 5 (páginas 187 y 191) puede verse que k_{et} experimenta un pequeño incremento para altas concentraciones de tensioactivo (más marcado en el caso del SDS que en el caso del CTACI). Esta subida final parece indicar que uno o varios de los parámetros que se habían considerado constantes en el modelo de pseudofase, esto es, k_{w} , k_{m} o K , pueden variar frente a la adición de tensioactivo. Siendo consistentes con la discusión de resultados en el proceso de formación del complejo binuclear, es lógico considerar que k_{m} depende del potencial sobre la superficie de la micela, es decir, k_{m} es función de la concentración de tensioactivo:

$$k_{\text{m}} = k'_{\text{m}}(1 + a[\text{T}]) \quad (138)$$

donde a es un parámetro ajustable. Si se sustituye la expresión (138) en la (21) se llega a :

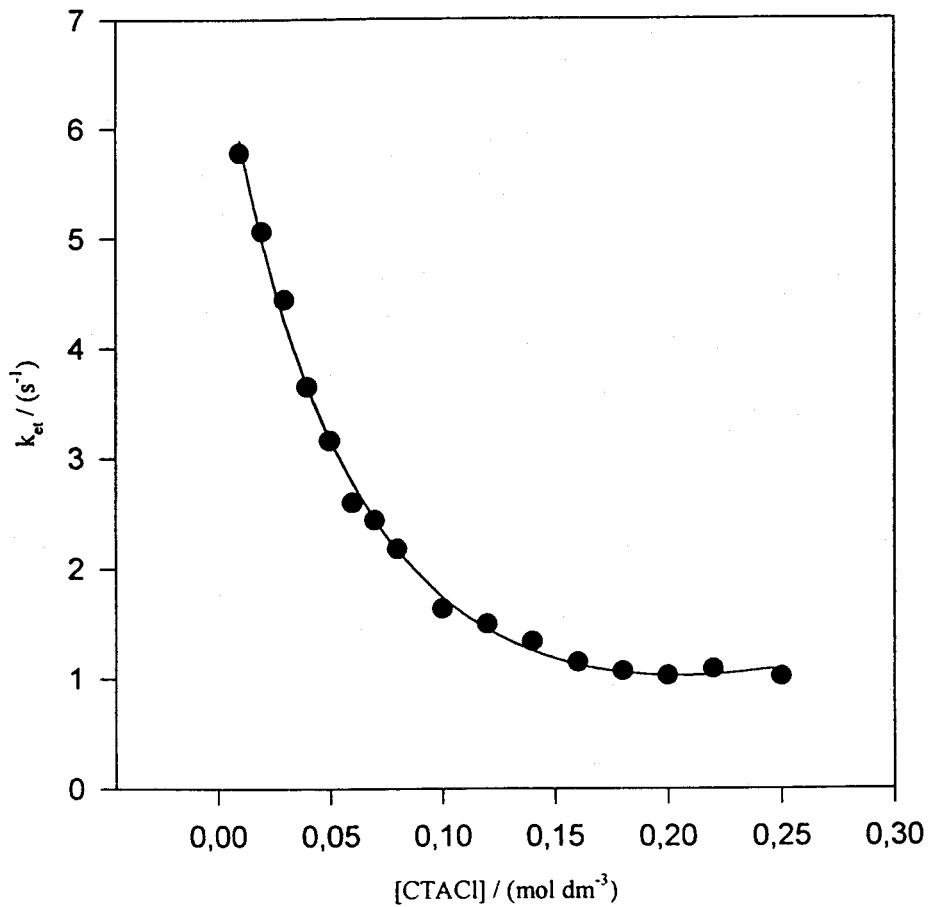
$$k_{\text{et}} = \frac{k_{\text{w}} + k'_{\text{m}}K[\text{T}] + ak'_{\text{m}}K[\text{T}]^2}{1 + K[\text{T}]} \quad (139)$$

3.6-DISCUSSION DE RESULTADOS



Ajuste de los valores de la constante de velocidad de transferencia electrónica en SDS mediante la ecuación (139).

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Ajuste de los valores de la constante de velocidad de transferencia electrónica en CTACl mediante la ecuación (139).

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta expresión es análoga a la ecuación que se utilizó en el capítulo anterior para ajustar los valores correspondientes a la formación del complejo binuclear $[(en)_2Co(\mu-pzCO_2)Fe(CN)_5]^-$ (véase ecuación de la página del apartado 2.3).

En la Figura 13 de la página 257 puede verse que las constantes de velocidad de transferencia electrónica en SDS ajustan bien a esta ecuación, así como las constantes de velocidad correspondientes al CTACl, cuyo ajuste aparece en la Figura 14 de la página 258.

Es importante señalar que la subida final observada en el caso del SDS no tiene por qué deberse únicamente a una dependencia de k_m con la concentración de tensioactivo. Así, se puede considerar, que la constante de velocidad de transferencia electrónica en agua, k_w , dependa de la fuerza iónica en la fase acuosa, la cual se verá afectada por la concentración de tensioactivo que se emplee^{34a}. Pero no sólo k_a o k_m o ambas pueden variar frente a la adición de tensioactivo. Así Davies y colaboradores¹⁰¹, refiriéndose a la constante K de reparto, indican que esta constante viene dada por:

$$K = k_1 n \quad (140)$$

donde n es el número de agregación (que es función de la concentración de tensioactivo) y k_1 es la constante de asociación por unidad de tensioactivo (densidad de carga). Si en la ecuación (21)

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

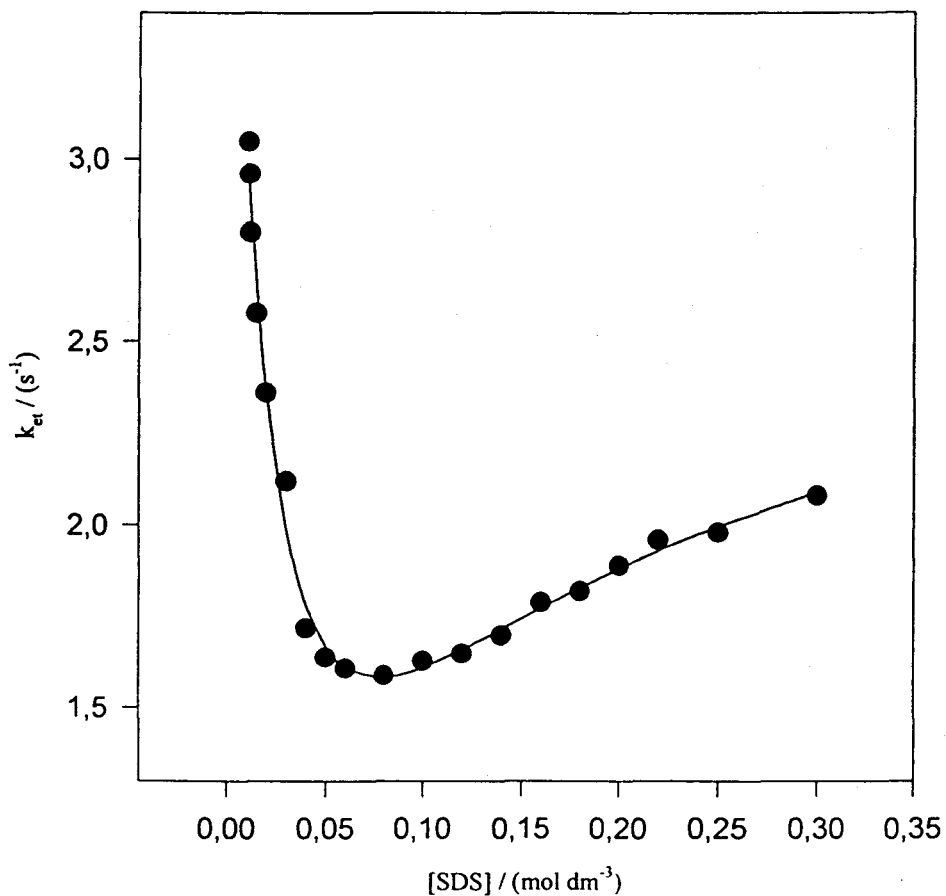
se considera (al igual que se hizo anteriormente para k_m) que K es función de la concentración de tensioactivo se tiene que:

$$k_{et} = \frac{k_a + k_m K' [T] + a k_m K' [T]^2}{1 + K' [T] + a K' [T]^2} \quad (141)$$

En las Figuras 15 y 16 de las páginas 261 y 262 puede verse que los valores de la constante de velocidad de transferencia electrónica ajustan también a esta ecuación.

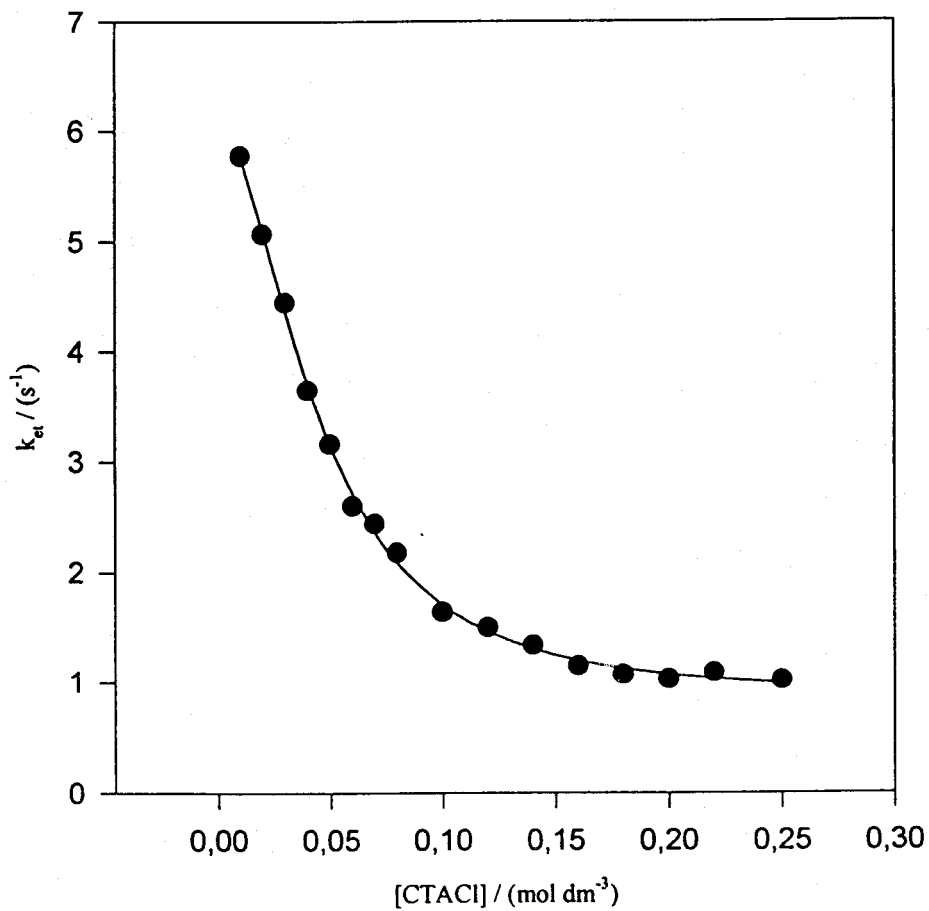
En resumen, el decrecimiento en la constante de velocidad de transferencia electrónica hasta alcanzar un mínimo, puede explicarse en base al modelo de pseudofase. Como se ha visto, pueden ser, uno o varios de los parámetros del modelo de pseudofase, función de la concentración de tensioactivo, siendo el ajuste igual de bueno. Es por ello que no entramos en la discusión de los valores que adquieren dichos parámetros en el ajuste. A pesar de esto, lo más consistente con la discusión de resultados referente a la formación del complejo binuclear en SDS, es considerar que k_m varía frente a la adición de tensioactivo. Más adelante se discutirá esta subida de la constante de velocidad de transferencia electrónica en SDS en función de los potenciales del centro del complejo de hierro y del centro del complejo de cobalto, esto es, en función de ΔG° .

3.6-DISCUSSION DE RESULTADOS



Ajuste de los valores de la constante de velocidad de transferencia electrónica en SDS mediante la ecuación (141).

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Ajuste de los valores de la constante de velocidad de transferencia electrónica en CTACl mediante la ecuación (141).

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, y una vez que se ha comprobado que los datos experimentales ajustan al modelo de pseudofase, se analizará la posibilidad de aplicar el tratamiento de Marcus a sistemas micelares.

Aplicación del modelo de Marcus-Hush

Como ya se indicó en la introducción, la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , viene dada por:

$$k_{et} = \kappa_{el} v_n \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (3)$$

donde κ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónico, v_n es el factor de frecuencia nuclear y ΔG^* es la energía libre de activación correspondiente al proceso de transferencia electrónica.

El medio en principio influye en todas las magnitudes especificadas en la ecuación anterior; según esto, parece conveniente, para tratar de interpretar los resultados cinéticos observados considerar que algunas de estas magnitudes sean constantes al variar el medio de reacción.

Puede demostrarse que si la energía de reorganización interna de un proceso de transferencia electrónica es alta, el efecto del medio sobre el factor preexponencial de la ecuación (10) puede considerarse poco significativo en relación a la influencia del medio

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

en la energía libre de activación. Esto es, la variación de k_{et} al variar el medio de reacción estará determinada únicamente por el término exponencial de la expresión (3). En este sentido, las reacciones en las que intervienen iones como $S_2O_8^{2-}$ y la mayoría de los complejos de cobalto¹⁰³ cumplen esta condición, dado que las energías de reorganización interna de estos compuestos son elevadas. En el caso de la reacción en estudio uno de los reactivos es el $Co(en)_2p_zCO_2^{2+}$, por consiguiente se va a considerar en lo sucesivo que el término preexponencial de la ecuación (3) es constante.

De acuerdo con lo anterior, para la obtención de ΔG^\ddagger a partir de las constantes de velocidad de transferencia electrónica se ha considerado constante el término preexponencial de la ecuación (3) e igual al correspondiente valor considerado según la Teoría Clásica del Estado de Transición, es decir, $6.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Los valores de ΔG^\ddagger así calculados aparecen en las Tablas 16 y 17 de las páginas 265 y 266 .

Como ya se ha indicado, ΔG^\ddagger depende de λ e ΔG° . Conviene por tanto discutir separadamente las variaciones de estos dos parámetros. Como luego se verá, esta forma de proceder establece importantes diferencias entre los tensioactivos estudiados, pese a que k_{et} e ΔG^\ddagger varían en forma similar en ambos.

Considérese la variación de ΔG° . Recuérdese que ΔG° viene dada por la ecuación:

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 16. Valores de ΔG^\ddagger (kJ mol^{-1}) en disoluciones de SDS (mol dm^{-3}).

SDS / (mol dm^{-3})	ΔG^\ddagger / (kJ mol^{-1})
1.1×10^{-2}	92.9
2×10^{-2}	93.6
5×10^{-2}	94.5
10×10^{-2}	94.5
14×10^{-2}	94.5
20×10^{-2}	94.1
25×10^{-2}	94.0
30×10^{-2}	93.9

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 17. Valores de ΔG^\ddagger (kJ mol⁻¹) en disoluciones de CTACI (mol dm⁻³).

CTACI / (mol dm ⁻³)	ΔG^\ddagger / (kJ mol ⁻¹)
10 ⁻²	91.4
5x10 ⁻²	92.9
8x10 ⁻²	93.8
10x10 ⁻²	94.5
18x10 ⁻²	95.6
20x10 ⁻²	95.7
25x10 ⁻²	95.7

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$\Delta G^{\circ} = -F(E_{\text{Co}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ})$$

El comportamiento del potencial redox para el centro de hierro y para el centro de cobalto (cuya variación con el medio se ha supuesto análoga a la del centro de rutenio) en SDS es el esperado, considerando la carga de cada centro: el centro de cobalto (catiónico) se hace menos oxidante a medida que la concentración de SDS aumenta. Esto está de acuerdo con lo esperado teniendo en cuenta que las variaciones del par $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$ con la concentración de SDS pueden explicarse teniendo en cuenta la expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \quad (142)$$

siendo γ_{ox} y γ_{red} los coeficientes de actividad de la especie oxidada y reducida del par $\text{Co(en)}_2\text{pzCO}_2^{2+/+}$. En base a las interacciones electrostáticas de este par con el campo eléctrico de las micelas de SDS, negativamente cargadas, ambos coeficientes de actividad deberán decrecer, pero $\gamma_{\text{ox}} < \gamma_{\text{red}}$ (es decir, el decrecimiento en γ_{ox} será mayor que el correspondiente a γ_{red} , pues la carga de la especie oxidada es mayor que la de la especie reducida), luego el potencial E° debería decrecer al aumentar la concentración de SDS, cosa que sucede como puede verse con el centro de rutenio en la Tabla 9 de la página 206. Con respecto al centro de hierro del

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

complejo binuclear, el cual tiene carácter aniónico, la forma reducida tendrá una carga negativa mayor que la forma oxidada. Es de esperar pues, que la forma reducida se vea más desestabilizada por la interacción con el campo de las micelas negativamente cargadas.

De estas variaciones del potencial con el medio se deduce que, aunque el complejo binuclear bajo estudio tenga una carga negativa y pueda suponerse que las micelas aniónicas interaccionarán con él solamente a través de interacciones coulombianas, esto es, el complejo binuclear se localiza fuera de la capa de Stern de las micelas, se encuentra bajo la influencia del campo eléctrico micelar. De hecho, tal y como se discute en el capítulo anterior sólo una pequeña fracción del potencial superficial afecta al proceso de acercamiento del complejo de hierro a la superficie micelar.

Con respecto a las variaciones del potencial redox, y por tanto de ΔG° en el caso del tensioactivo catiónico, es de señalar que, el centro de cobalto se hace más oxidante, mientras que el centro de hierro es más reductor a medida que aumenta la concentración de CTACl. Las variaciones en el potencial redox del oxidante son las esperadas sobre la base de la interacción electrostática del centro de cobalto con el campo micelar positivamente cargado. Sin embargo, el centro de hierro en el complejo binuclear tiene carácter aniónico y la forma reducida tiene una carga negativa mayor que la forma oxidada. Por tanto, γ_{red}

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

debería decrecer más que γ_{ox} , como consecuencia de la interacción con el campo eléctrico de las micelas positivamente cargadas. Esto implicaría, de acuerdo con la ecuación (142), un incremento en el potencial al aumentar la concentración de CTACl, lo cual es contrario al decrecimiento observado. En este sentido se ha observado que los potenciales redox de los pares cuya carga es de signo opuesto a la carga de las micelas varían en sentido inverso al esperado considerando interacciones electrostáticas solamente^{48,49}. Así, se ha observado que el potencial del par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ no varía con la concentración de CTACl:

$$E^\circ = 0.406 \text{ V en } [\text{CTACl}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$E^\circ = 0.393 \text{ V en } [\text{CTACl}] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$$

En este caso, teniendo en cuenta las interacciones electrostáticas, E° ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) debería aumentar ya que $\gamma_{\text{ox}} > \gamma_{\text{red}}$. Estos resultados son consistentes con el hecho indicado en la introducción de este capítulo de que cuando las micelas y los pares redox tienen carga de signo opuesto, los potenciales de estos pares redox varían en muchos casos en sentido opuesto al que predice la ecuación (142) tomando en consideración solamente interacciones electrostáticas. Este hecho puede explicarse considerando que los compuestos de carga de signo opuesto a la carga micelar se sitúan preferentemente en la capa de Stern de las micelas. En esta capa, el intenso campo eléctrico micelar causa un pronunciado

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

decrecimiento de la constante dieléctrica local, debido a los efectos de saturación dieléctrica. Este decrecimiento en la constante dieléctrica local producirá un aumento de γ_{ox} y γ_{red} pero más marcado en γ_{red} porque este coeficiente de actividad corresponde a la especie de más alta carga (en valor absoluto) por lo que de acuerdo con la ecuación (142) el potencial del centro de hierro decrece. De esta manera, el decrecimiento del potencial de la especie reductora en la reacción en estudio es debido al efecto del campo sobre el disolvente (H_2O), que conduce a un estado dieléctricamente más saturado que el medio acuoso continuo, y no al efecto directo del campo sobre esta especie.

En resumen y tal y como ya se indicó en la introducción, los factores electrostáticos ión-micela no dan cuenta, por sí solos, de las variaciones del potencial redox. Así, además de estas interacciones, hay que tener en cuenta la hidrofobicidad de los componentes del par redox y efectos de las micelas sobre las constantes dieléctricas en su entorno⁴⁷ (véase página 144 de la introducción).

Es importante tener en cuenta que nuestra forma de obtener los potenciales (a partir de los cuales calculamos ΔG°) de los centros de hierro y de cobalto sería estrictamente válida si dichos potenciales fueran potenciales estándar. Sin embargo los potenciales determinados son, en realidad, estándar formales. Estos últimos contienen los efectos del medio sobre el potencial estándar (a través

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

del término $RT/nF \ln \gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}$) y, por tanto, suponer, como hemos hecho, que la diferencia de potenciales estándares formales de los complejos $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{-NC-Fe}(\text{CN})_5]^-$ son independientes del medio debe considerarse con cuidado. De hecho, dicha suposición implica que los efectos específicos del medio (sistema micelar) son idénticos, cosa que no es estrictamente hablando cierta. En ese sentido, los valores de ΔG° que aparecen en las Tablas 14 y 15 de las páginas 248 y 249 sólo son una aproximación a la realidad. No obstante, en el presente caso, se dan una serie de condiciones que hacen fiable nuestra forma de proceder: el complejo binuclear $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ tiene la misma carga que el $[(\text{NH}_3)_5\text{-NC-Fe}(\text{CN})_5]^-$. Concretamente -1. Esa carga hará que de promedio esté lejos de las micelas en el caso del SDS con lo cual los efectos específicos, derivados de la interacción complejo binuclear-micela no es de esperar que sean muy significativos. La situación sería distinta en el caso de las micelas de CTACl pues en este caso, al tener el complejo binuclear (cualquiera de ellos) carga de signo opuesto a la micela, su posición (en promedio) será próxima a la superficie micelar. Debe tenerse presente sin embargo que, en este caso es el centro de hierro (con periferia negativa) el que se situará próximo a la micela (positivamente cargada). Ese centro es el mismo en ambos complejos binucleares y, por tanto, los efectos específicos sí serán los mismos. El centro de cobalto (y el de rutenio) se situará algo más alejado de la micela y, es de esperar, que sólo actúe con ella

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

a través de interacciones electrostáticas (no específicas). En consecuencia, nuestra aproximación, aunque no parece posible afirmar que sea rigurosamente exacta, parece bastante adecuada en el caso concreto que nos ocupa.

De lo anteriormente expuesto se deduce que la situación de las especies reactivas en el medio micelar marca la tendencia observada en los potenciales y no tanto en ΔG° . En el caso del SDS, puede observarse en la Tabla 14 de la página 248 que ΔG° aumenta al aumentar la concentración de tensioactivo. La reacción de transferencia electrónica se hace pues cada vez menos favorable desde el punto de vista termodinámico, lo cual está de acuerdo con el descenso en la constante de velocidad de transferencia electrónica (véase Tabla 2 de la página 187). Sin embargo, en el caso del CTACl, hay un descenso en ΔG° de unos 7 kJ mol^{-1} frente a los sólo 2 kJ mol^{-1} que aumenta en el SDS (véase Tabla 15 de la página 249). Esto ya marca una diferencia en el comportamiento, según el signo de los tensioactivos, pese a que ΔG^\ddagger varía en ambos en la misma línea y el comportamiento cinético parece ser el mismo, el proceso se hace más favorable desde el punto de vista termodinámico en CTACl y menos en SDS.

Pero la variación de energía libre de reacción no es el único factor que condiciona la reactividad, sino que existen otros efectos que condicionan la cinética del proceso de transferencia electrónica estudiado. Naturalmente, estos efectos deben estar incluidos en el otro parámetro, λ , la energía de reorganización. Posteriormente se

3.6-DISCUSSION DE RESULTADOS

considerará esta cuestión.

Volviendo a la consideración de ΔG° encontrada en sistemas micelares, conviene puntualizar que dicha variación, como ya se ha dicho, se ha estimado a partir de los potenciales del centro de

cobalto y del centro de hierro en el complejo binuclear $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$. Se ha supuesto que el centro de cobalto experimenta una variación del potencial frente a la adición de SDS y de CTACl que será la misma que sufre el potencial del centro de rutenio en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-NC-Fe}(\text{CN})_5]^-$. Según esto también podría haberse supuesto que la variación de ΔG° en el complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-NC-Fe}(\text{CN})_5]^-$ es la misma que la que experimenta el complejo $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ al ir variando el medio de reacción, es decir:

$$\delta \Delta G_{\text{Ru-Fe}}^\circ = \delta \Delta G_{\text{Ru-Fe}}^{\circ \text{ micela}} - \delta \Delta G_{\text{Ru-Fe}}^{\circ \text{ agua}} \quad (143)$$

$$\delta \Delta G_{\text{Co-Fe}}^{\circ \text{ micela}} = \delta \Delta G_{\text{Co-Fe}}^{\circ \text{ agua}} + \delta \Delta G_{\text{Ru-Fe}}^\circ \quad (144)$$

De hecho el centro de hierro experimenta unas variaciones de potencial al variar el medio que son similares en ambos complejos binucleares (aunque no exactamente las mismas). A fin de asegurar las conclusiones que se han obtenido antes, se ha recalculado ΔG°

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

considerando las ecuaciones (143) y (144). Puede verse en las Tablas 18 y 19 de las páginas 275 y 276 que las variaciones de ΔG° con la concentración de SDS y CTACl siguen las mismas tendencias que las obtenidas cuando se consideró que el centro de cobalto experimenta una variación del potencial frente a la adición de SDS y CTACl idéntica a la del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{\text{III/II}}$.

Una vez establecida la validez de las tendencias en ΔG° , al menos en sentido cualitativo, estamos en condiciones de obtener λ y sus variaciones. Así, a partir de ΔG^\ddagger y de ΔG° se han calculado los correspondientes valores de λ mediante la ecuación:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda} \right)^2 \quad (4)$$

Los distintos valores de λ así calculados aparecen en las Tablas 20-23 de las páginas 277-280. Se observa que, al igual que ocurre con ΔG° , las variaciones de λ con la concentración de SDS y CTACl son cualitativamente iguales, tanto considerando que el centro de cobalto experimenta una variación del potencial frente a la adición de SDS y CTACl idéntica a la del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{\text{III/II}}$ como considerando que la variación de ΔG° en el complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{NC}-\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ es la misma que la que experimenta el complejo $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ al ir variando el medio de reacción.

En el caso del SDS, la energía de reorganización λ alcanza un valor máximo para una concentración $[\text{SDS}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 18. Valores de ΔG° (kJ mol⁻¹) en disoluciones de SDS (mol dm⁻³) de acuerdo con las ecuaciones 143 y 144.

SDS / mol dm ⁻³	ΔG° / kJ mol ⁻¹
1.1x10 ⁻²	55.3
2x10 ⁻²	55.4
5x10 ⁻²	55.5
10x10 ⁻²	55.6
14x10 ⁻²	56.1
20x10 ⁻²	56.8
25x10 ⁻²	57.1
30x10 ⁻²	57.4

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 19. Valores de ΔG° (kJ mol^{-1}) en disoluciones de CTACl (mol dm^{-3}) de acuerdo con las ecuaciones 143 y 144.

CTACl / mol dm^{-3}	ΔG° / kJ mol^{-1}
10^{-2}	55.1
5×10^{-2}	53.4
8×10^{-2}	52.7
10×10^{-2}	52.3
20×10^{-2}	50.8
25×10^{-2}	51.1
30×10^{-2}	50.0

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 20. Valores de λ (kJ mol⁻¹) en disoluciones de SDS (mol dm⁻³) considerando las ecuaciones 132 y 133.

SDS / (mol dm ⁻³)	λ / (kJ mol ⁻¹)
1.1x10 ⁻²	256.2
2x10 ⁻²	258.9
5x10 ⁻²	262.2
10x10 ⁻²	262.0
14x10 ⁻²	260.9
20x10 ⁻²	259.5
25x10 ⁻²	257.5
30x10 ⁻²	255.5

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 21. Valores de λ (kJ mol⁻¹) en disoluciones de CTACl (mol dm⁻³) considerando las ecuaciones 132 y 133.

CTACl / (mol dm ⁻³)	λ / (kJ mol ⁻¹)
10 ⁻²	225.6
5x10 ⁻²	236.1
8x10 ⁻²	246.4
10x10 ⁻²	249.4
20x10 ⁻²	259.4
25x10 ⁻²	258.4

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 22. Valores de λ (kJ mol⁻¹) en disoluciones de SDS (mol dm⁻³) considerando las ecuaciones 143 y 144.

SDS / (mol dm ⁻³)	λ / (kJ mol ⁻¹)
1.1x10 ⁻²	249.0
2x10 ⁻²	251.4
5x10 ⁻²	254.9
10x10 ⁻²	254.7
14x10 ⁻²	253.0
20x10 ⁻²	250.1
25x10 ⁻²	248.8
30x10 ⁻²	247.6

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 23. Valores de λ (kJ mol⁻¹) en disoluciones de CTACl (mol dm⁻³) considerando las ecuaciones 144 y 143.

CTACl / (mol dm ⁻³)	λ / (kJ mol ⁻¹)
10 ⁻²	242.9
5x10 ⁻²	253.6
8x10 ⁻²	259.1
10x10 ⁻²	263.1
20x10 ⁻²	271.6
25x10 ⁻²	270.9

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La variación de la constante de velocidad de la transferencia electrónica con la concentración de SDS es consecuencia de que, ambos, λ e ΔG° , contribuyen desfavorablemente a la transferencia electrónica, haciendo disminuir k_{et} para las concentraciones iniciales de SDS, mientras que sólo la energía de reorganización marca la subida de k_{et} , ya que ΔG° sigue aumentando (aunque muy ligeramente) en el intervalo de SDS en el cual se observa el aumento de k_{et} . Este mismo comportamiento se ha observado en disoluciones de electrolitos¹⁰⁴. Así, la constante de velocidad para la transferencia electrónica en el complejo binuclear $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ decrece al aumentar la concentración de electrolito de fondo. En este caso también se observa una contribución negativa de ΔG° a la constante de velocidad de transferencia electrónica. Esta contribución predomina sobre el decrecimiento que experimenta la energía de reorganización al aumentar la concentración salina, hecho también observado en las disoluciones de SDS a partir de una concentración 0.05 mol dm^{-3} .

No ocurre lo mismo en el caso del CTACl. En este caso, de acuerdo con las variaciones de ΔG° (véase Tabla 15 de la página 249) sería de esperar un aumento de la constante de velocidad de transferencia electrónica al ir aumentando la concentración de CTACl, cosa que no se observa. Es decir, pese a que la reacción se hace más favorable desde el punto de vista termodinámico, k_{et} decrece. Es claro a partir de la consideración de la Tablas 20 y 21 que este comportamiento se debe a el aumento de la energía de

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

reorganización en presencia de CTACl (unos 28 kJ/mol) que domina (negativamente) sobre el favorable efecto que tienen las micelas de CTACl sobre la termodinámica del proceso.

Vale la pena hacer una consideración final: la aplicación del procedimiento empleado en esta tesis para "desmontar" k_{et} pone de relieve que, pese a que, formalmente, el proceso de transferencia electrónica estudiado se comporta de igual forma en presencia de los dos tensioactivos la situación es distinta en cada uno de ellos: en presencia de SDS tanto la termodinámica como la reorganización del medio contribuyen a la disminución de la velocidad de reacción. En el caso del CTACl ambos factores actúan en sentido contrario, pero el efecto negativo de la reorganización domina sobre el positivo de la termodinámica. Es de destacar también que, como era de esperar, las variaciones de los parámetros, λ e ΔG° son más marcadas en CTACl que en SDS.

Para terminar con este apartado, parece de interés poner en conexión los dos modelos utilizados: el de Pseudofase y el modelo de Marcus. Este último, como se sabe, está basado en la Teoría del Estado de Transición y, por tanto, es consistente con el modelo de Brönsted.

Para ello considérese una reacción:



3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que tiene lugar entre dos fases (ó pseudofases), w y m. El reparto de los solutos entre esas fases (que se supone rápido en relación con la transferencia electrónica) viene descrito por la siguiente ecuación:



donde T es la concentración de tensioactivo micelizado y S es el reactivo que se reparte entre la pseudofase acuosa (w) y micelar (m). La constante K, como ya se indicó, viene dada por:

$$K = \frac{[S_m]}{[S_w][T]}$$

La constante de velocidad observada, k_{obs} (en nuestro caso $k_{obs} = k_{et}$), puede expresarse en términos de la constante de reparto K como sigue.

Desde un punto de vista cinético, para un proceso unimolecular k_{obs} y k_i ($i = w, m$) se definen a partir de las siguientes ecuaciones:

$$k_{obs} = -\frac{1}{[S]} \frac{d[S]}{dt} \quad (147)$$

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$k_i = -\frac{1}{[S]_i} \frac{d[S]_i}{dt} \quad (148)$$

donde las concentraciones estan referidas al volumen total del sistema V. Análogamente:

$$[S]_w = \frac{[S]}{1 + K[T]} \quad (149)$$

$$[S]_m = \frac{[S]K[T]}{1 + K[T]} \quad (150)$$

$$[S]_w + [S]_m = [S] \quad (151)$$

Si $[S]^i$ representa la concentración de S en la fase i, referida al volumen de la fase i, V_i , entonces:

$$[S]^i = \frac{[S]_i V}{V_i} \quad (152)$$

Por tanto la constante de velocidad local k^i definida como:

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$k^i = - \frac{1}{[S]^i} \frac{d[S]^i}{dt} \quad (153)$$

es la misma que la k_i de la ecuación (148) ya que para un proceso unimolecular el término correspondiente al volumen se cancela. Así, de acuerdo con la Teoría del Estado de Transición:

$$(\Delta G^\ddagger)_i = (\Delta G^\ddagger)^i \quad (154)$$

Esta última energía libre de activación viene dada por:

$$(\Delta G^\ddagger)^i = [\mu^{\circ'}(\neq)]^i - [\mu^{\circ'}(S)]^i \quad (155)$$

siendo $[\mu^{\circ'}(\alpha)]^i$ el potencial químico estándar formal de las especies α ($\alpha = \neq, S$) en las fases i ($i = w, m$).

Por otro lado, la existencia de un equilibrio para S entre las fases m y w implica:

$$\mu_w(S) = \mu_m(S) \quad (156)$$

$$\mu_w(\neq) = \mu_m(\neq) \quad (157)$$

(esta segunda ecuación se deduce de la Teoría del Estado de Transición y de la ley cero de la Termodinámica).

De acuerdo con ello puede escribirse que:

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$[\mu^{\circ'}(\alpha)]^w + RT \ln[\alpha]^w = [\mu^{\circ'}(\alpha)]^m + RT \ln[\alpha]^m \quad (158)$$

o bien, usando la ecuación (152):

$$[\mu^{\circ'}(\alpha)]^m = [\mu^{\circ'}(\alpha)]^w + RT \ln \frac{[\alpha]_w V_m}{[\alpha]_m V_w} \quad (159)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{[\alpha]_w}{[\alpha]_m} = \frac{1}{K_\alpha[T]} \quad (160)$$

la ecuación (159) se transforma en:

$$[\mu^{\circ'}(\alpha)]^m = [\mu^{\circ'}(\alpha)]^w + RT \ln \frac{V_m}{V_w K_\alpha[T]} \quad (161)$$

A partir de esta ecuación y con las ecuaciones (154) y (155) se tiene que:

$$(\Delta G^*)_m = (\Delta G^*)_w + RT \ln \frac{K}{K_*} \quad (162)$$

Anteriormente se dedujo que según el modelo de pseudofase la

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

constante de velocidad observada viene dada por:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w + k_m K[T]}{1 + K[T]}$$

substituyendo en esta última ecuación k_{obs} y k_i por:

$$k_{\text{obs}} = A e^{\frac{-(\Delta G^*)_{\text{obs}}}{RT}} \quad (163)$$
$$k_i = A e^{\frac{-(\Delta G^*)_i}{RT}}$$

y usando la ecuación (162) se tiene que:

$$e^{\frac{-(\Delta G^*)_{\text{obs}}}{RT}} = e^{\frac{-(\Delta G^*)_w}{RT}} \left(\frac{1 + K_*[T]}{1 + K[T]} \right) \quad (164)$$

ó lo que es lo mismo:

$$k_{\text{obs}} = k_w \left(\frac{1 + K_*[T]}{1 + K[T]} \right) \quad (165)$$

Las ecuaciones (164) y (165) son fundamentales. Establecen la relación entre k_{obs} (k_{et}) y $\Delta G^{\ddagger}_{\text{obs}}$ (ΔG^{\ddagger} correspondiente a k_{et}) con las

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

constantes de reparto (del reactivo y del estado de transición) del modelo de pseudofase.

Por otra parte, de acuerdo con la formulación de Brønsted, para un proceso unimolecular:

$$k = k_0 \frac{\gamma_s}{\gamma_{\ddagger}}$$

donde γ_s es el coeficiente de actividad de la especie s y γ_{\ddagger} es el coeficiente de actividad del estado de transición. k_0 representa la constante de velocidad de la reacción cuando ésta tiene lugar en el estado de referencia. Esta ecuación es equivalente a la (165) si se toma como estado de referencia, para el coeficiente de actividad, la fase acuosa y se identifica:

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_{\ddagger}} = \frac{(1 + K_{\ddagger}[T])}{(1 + K[T])} \quad (166)$$

Para comprobar la equivalencia de la ecuación (165) con la del modelo de pseudofase (21), es necesario probar que $k_w k_{\ddagger} = k_m K$. Esto último puede demostrarse teniendo en cuenta que por definición:

3.6-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$k_w = A e^{\frac{-(\mu^{\circ'}(*)^w - \mu^{\circ'}(S)^w)}{RT}} \quad (167)$$
$$K_* = B e^{\frac{-(\mu^{\circ'}(*)^m - \mu^{\circ'}(*)^w)}{RT}}$$

Por tanto:

$$k_w K_* = AB e^{\frac{-(\mu^{\circ'}(*)^m - \mu^{\circ'}(S)^w)}{RT}} \quad (169)$$

Por otro lado:

$$k_m = A e^{\frac{-(\mu^{\circ'}(*)^m - \mu^{\circ'}(S)^m)}{RT}} \quad (170)$$
$$K = B e^{\frac{-(\mu^{\circ'}(S)^m - \mu^{\circ'}(S)^w)}{RT}}$$

Por tanto:

$$k_m K = AB e^{\frac{-(\mu^{\circ'}(*)^m - \mu^{\circ'}(S)^w)}{RT}} \quad (171)$$

Comparando las ecuaciones (169) y (171) puede verse que efectivamente $k_w k_* = k_m K$.

En consecuencia hemos establecido la relación entre los tres modelos empleados en la interpretación de datos cinéticos en sistemas micelares, el de Brönsted, que es consistente con la Teoría del Estado de Transición, el de Pseudofase y el de Marcus para transferencias electrónicas.

3.7-BIBLIOGRAFÍA

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (1) Marcus, R. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1111 (1993).
- (2) a) Marcus, R. A.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15, 155 (1964) y referencias en este trabajo. b) Hush, N. S.; *J. Chem. Phys.*, 28, 962 (1956).
- (3) Dogonadze, A.; "Reactions of molecules at electrodes", editado por Hush, N. S.; Wiley Interscience, New York, (1971).
- (4) Véase por ejemplo: Rips, I., Klafter, J. y Jortner, J.; *J. Phys. Chem.*, 94, 8857 (1990) y los artículos allí citados.
- (5) Marcus, R. A. y Sutin, N.; *Biochim. Biophys. Acta*, 811, 265 (1985).
- (6) a) Landau, L.; *Soviet Phys.*, 1, 89 (1932). b) Zener, C.; *Proc. Roy. Soc. Ser A*, 137, 696 (1932).
- (7) Sumi, H. and Marcus, R. A.; *J. Chem. Phys.*, 84, 4894 (1986).
- (8) Bowler, B. E., Raphael, A. L. y Gray, H. B.; *Prog. Inorg. Chem.*, 38, 259 (1990).
- (9) Alberg, J.; "Electrode Kinetics". Oxford Clarendon Press (1975).
- (10) Marcus, R. A.; *J. Chem. Phys.*, 43, 679 (1965).
- (11) El esquema 9 corresponde al caso más simple. Por supuesto pueden darse situaciones más complejas. Un análisis de éstas situaciones puede encontrarse en: Bodek, I. y Davies, G.; *Coord. Chem. Rev.*, 14, 269 (1974).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (12) López, M.; Tesis, Universidad de Sevilla, 1998.
- (13) Moyá, M.L., Burgess, J. y Sánchez, F.; *Int. J. Chem. Kinet.*, 25, 891 (1993).
- (14) Haim, A.; *Pure. Appl. Chem.*, 55, 89 (1983).
- (15) Clark, C. D. y Hoffmann, M. Z.; *Coord. Chem. Rev.*, 159, 359 (1997).
- (16) Pudlak, M.; *J. Chem. Phys.*, 108, 5621 (1998).
- (17) Hoffman, B. M. y Ratner, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6237 (1987).
- (18) Barchini, R. y Portel, R.; *J. Phys. Chem.*, 98, 7899 (1994).
- (19) Farazdel, A., Dupuis, M., Clementi, E. y Aviran, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4214.
- (20) Sánchez, F., López, M. y Pérez, P.; *Langmuir*, 14, 3762 (1998).
- (21) a) Murphy, C. J., Arkin, M. R., Jenkins, Y., Ghatlia, N. D., Bossman, S. M., Turro, N. J. y Barton, J. K.; *Science* 262, 1025 (1993). b) Lewis, F. D., Wu, T., Zhan, Y. Letsinger, L. R., Greenfield, S. R. y Wasiliewski, M. R.; *Science* 277, 673 (1997). c) Kelly, S. O., Holmlim, R. E., Stemp, E. D. A., y Barton, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 9861 (1997). d) Arkin, M. R., Stemp, E. D. A., Turro, C., Turro, N. J. y Barton, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2267 (1996).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- e) Thorton, N. B., Wolfowicz, H., Netzel, T. y Dixon, D. W.; J. Phys. Chem. B, 102, 2101 (1998). f) Holmlim, R. E. , Stemp, E. D. A. y Barton, J.; J. Am. Chem. Soc., 118, 5236 (1996).
- (22) Turro, N. J. y Yekta, A.; J. Am. Chem. Soc. 100, (1978).
- (23) Bernar, A., Grand, D., Hautecloque, S. y Gianotti, C.; J. Phys. Chem., 90, 6189 (1986). Véanse también las referencias en el trabajo.
- (24) Grand, D. y Hautecloque, S.; J. Phys. Chem., 94, 837 (1990).
- (25) Entre los estudios pioneros en este campo pueden citarse el de a) Gratzel, M., Kozak, J.J. y Thomas, J. K.; J. Chem. Phys., 62, 1632 (1975) (en micelas) y los de b) Barber, D. J. W., Morris, D. A. N. y Thomas J. K.; Chem. Phys. Lett. 37, 481 (1976), c) Barber, D. J. W. y Thomas, J. K.; Radiat Res., 74, 51 (1978) y Schnecke, Gratzel, M. y Henglein, A.;d) Ber Bunsenges. Phys. Chem., 81, 821 (1977) (en vesículas).
- (26) Almagren, M., Grieser, F. y Thomas, J. K.; J. Phys. Chem., 83, 3232 (1979).
- (27) a) Pelizzetti, E. y Pramauro, E.; Inorg. Chem., 18, 882 (1979). b) Mínero, C., Pramauro, E., Pelizzetti, E. y Meisel, D.; J. Phys. Chem., 87, 399 (1983). c) Pelizzetti, E. y Pramauro, E.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 996 (1979).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (28) Bunton, C. A. y Cerichelli, G.; *Int. J. Chem. Kinet.*, 12, 519 (1980).
- (29) Menger, F. M. y Portnoy, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4698 (1967).
- (30) Bruhn, H. y Holztzwarth, J.; *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 1006 (1978).
- (31) Sánchez, F., Moyá, M. L., Jiménez, R., Gómez-Herrera, C., Carmona, M. C. y López-Cornejo, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2181 (1997).
- (32) Bhalekar, A.A. y Engberts, J. B. N. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5914 (1998).
- (33) Berzin, I. V., Martinek, K. y Yatsimirskii, A. K., *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl)*, 42, 787 (1973).
- (34) a) López-Cornejo, P., Jiménez, R., Moyá, M. L., Sánchez, F. y Burgess, J.; *Langmuir*, 12, 4891 (1996). b) Jiménez, R., Graciani, M.M., Rodríguez, A., Moyá, M. L., Sánchez, F. y López-Cornejo, P.; *Langmuir*, 13, 187 (1997). c) Sánchez, F., Moyá, M. L., Rodríguez, A., Jiménez, R., Gómez-Herrera, C., Yanes, C. y López-Cornejo, P.; *Langmuir*, 13, 3084 (1997).
- (35) Olson, A. R. y Simonson, T. R.; *J. Chem. Phys.*, 17, 1167 (1949).
- (36) Scatchard, G. *Natl. Bur. Stand. U. S.* 1953 cir. 524, 185.
- (37) Brönsted, J. N.; *Z. Physik. Chem.*, 102, 169 (1922).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (38) Quina, F. H. y Chaimovich, H.; *J. Phys. Chem.*; 83, 1844 (1979).
- (39) Dominguez, A., Jiménez, R., López-Cornejo, P., Pérez, P. y F. Sánchez; *Collect. Czech. Chem. Commun*; 63, 1969 (1998).
- (40) Koryta, J. Dvorak, J. y Bohckova, V.; "Electrochemistry"; Methuen, Londres, 1970, p. 32.
- (41) Bunton, C. A. y Robinson, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5972 (1968).
- (42) Bunton, C. A.; *J. Mol. Liq.* 72, 231, (1997).
- (43) Hall, D.; *J. Phys. Chem.*, 91, 4287 (1987).
- (44) Ise, N., Okubo, T. y Shigern, K.; *Acc. Chem. Res.*, 15, 171 (1982).
- (45) Muriel-Delgado, F., Jiménez, R., Gómez-Herrera, C. y Sánchez, F. *Langmuir*, 15, 4344 (1999).
- (46) De la Vega Sánchez, R.; Tesina (Sevilla) (1998).
- (47) Ghirlanda, G., Scrimin, P. y Echevoyen, L. A.; *Langmuir*, 12, 5188 (1996).
- (48) Ohsawa, Y., Shimazaki, Y., Aoyagui, S., *J. Electroanal. Chem.*, 114, 235 (1980).
- (49) Davies, K. M., Hussam, A., Rector, B. R., Owen, I. M. y King, P.; *Inorg. Chem.*, 33, 1741 (1994).
- (50) Lim, H. S., Barclay, D. J. y Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, 11, 1460 (1972).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (51) Muñoz, M., Rodríguez, A., Graciani, M. M. y Moyá, M. L.; *Langmuir*, 15, 2254 (1999).
- (52) Carbone, A.I., Cavasino, I. P., Sbriziolo, C. y Pelizzetti, E.; *J. Phys. Chem.*, 89, 3572 (1985).
- (53) Alkaitis S. A., Beck, G. y Gratzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5723 (1975).
- (54) De hecho, en el trabajo citado en la ref. 20 esos parámetros, λ e ΔG° fueron determinados, por un procedimiento no cinético.
- (55) Eigen, M.; *Z. Physik. Chem. (N.F.)*, 1, 176 (1954)
- (56) Fuoss, C. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5059 (1958).
- (57) Dressik, W. J., Hauenstein, B. L., Demas, J. N. y De Graff, B. A., *Inorg. Chem.*, 23, 1107 (1984).
- (58) Hush, N. S.; *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 391 (1967).
- (59) Cannon, R. D.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 21, 179 (1988).
- (60) Oxtoby, D. W.; *Adv. Chem. Phys.*, 40, 1 (1979).
- (61) Jonas, J.; *Acc. Chem. Res.*, 17, 74 (1984).
- (62) Loring, R. F. y Mukamel, S. J.; *J. Chem. Phys.*, 83, 2116 (1985).
- (63) Hermann, W. A.; Kohlpainter, C. W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 32, 1524 (1993).
- (64) Nielson, R. M., Hupp, J. T. y Yoon, D. I.; *J. Am. Chem. Soc.* 117, 9085 (1995).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (65) Nielson, R. M., Lyon, L. A. y Hupp, J. T., *Inorg. Chem.*, 35, 970 (1996).
- (66) Neto, P.; Tesina (Sevilla) (1999).
- (67) Rodriguez, A., Graciani, M. M., Balahura, R. y Moyá, M. L.; *J. Phys. Chem.*, 100, 16978 (1996).
- (68) a) Weidemaier, K. y Fayer, M. D.; *J. Phys. Chem.*, 100, 3767 (1996). b) Weidemaier, K., Tavernier, H. L. y Fayer, M. D.; *J. Phys. Chem. B*, 101, 9352 (1997). c) Tavernier, H. L., Barzykin, A. V., Tachiya, M. y Fayer, M. D.; *J. Phys. Chem. B*, 102, 6078 (1998). d) Weidemaier, K. y Fayer, M. D.; *J. Chem. Phys.*, 102, 3820 (1995).
- (69) Stolzberg, R. J.; *J. Chem. Ed.*, 65, 621 (1988).
- (70) Connors, K. A.; "Chemical Kinetics". VCH. (1990).
- (71) Work, J. B.; *Inorg. Syn.*, 2, 221 (1946).
- (72) Hush, N. S.; *Electrochim. Acta*, 13, 1005 (1968).
- (73) Geiger, W. E.; *Inorganic Reactions and Methods*, J. J. Zuckerman (Ed.), VCH Publishers, Florida, Vol. 15, p 104. (1986).
- (74) Antonello, S., Musumeci, M., Wayner, D. y Maran, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 9541 (1997).
- (75) Sánchez, F., Pérez-Tejeda, P., Pérez, F. y López-López, M.; *Dalton Trans.* (en prensa).
- (76) Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.*, 29, 1271 (1990).
- (77) Antonello, S. y Maran F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5713 (1998) y referencias en este trabajo.

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (78) a) Marcus, R. A. y Sutin, N., *Comm. Inorg. Chem.*, 5, 119, (1986).
- (79) En rigor, la energía del máximo de la banda MMCT en el caso de pares iónicos donde el dador de electrones es un complejo del tipo $M(CN)_6^{4-}$ ($M = Fe, Ru, Os$), en este caso particular el complejo $Ru(CN)_6^{4-}$, debe corregirse del acoplamiento spin-órbita de la especie $M(CN)_6^{3-}$ (véase J. C. Curtis y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 21, 1562, (1982). Como en las transferencias electrónicas ópticas I y II que estamos considerando, el dador es el complejo $Ru(CN)_6^{4-}$ en ambos casos no es necesaria esta corrección, pero en cualquier otro caso en el que no coincida esta corrección es indispensable. Si se hace esta corrección la ecuación (108) se transforma en:

$$(\Delta G_{op}^{\circ})_I - (\Delta G_{op}^{\circ})_{II} = [E_{op}^I - E_{op}^{II}] - [\lambda_{so}^I - \lambda_{so}^{II}] - [\lambda_I - \lambda_{II}]$$

En esta ecuación λ_{so} es la contribución del acoplamiento spin órbita de la especie $M(CN)_6^{3-}$ ($\lambda_{so} = 14.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el complejo $Ru(CN)_6^{3-}$).

- (80) Chen, P. y Meyer, T. J.; *Chem. Rev.*, 98, 1439 (1998).
- (81) a) Newton, M. D.; *J. Phys. Chem.*, 95, 30 (1991). b) *Inorganic Method*, ed. J. J. Zuckerman, VCH, Londres, vol 15, p. 51, (1985).
- (82) Brunschwig, B. S., Ehrenson, S., y Sutin, N.; *J. Phys. Chem.*, 90, 3657 (1986).

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- (83) Kim, J. J. y Rock, P. A.; *Inorg. Chem.*, 8, 563, (1969).
- (84) Dodsworth, E. S. y Lever, A. B. P.; *Chem. Phys. Lett.*, 124, 152 (1986).
- (85) Dodsworth, E. S. y Lever, A. B. P.; *Chem. Phys. Lett.*, 119, 61 (1985).
- (86) Juris, H. , Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belsen, P. y Von Zelwsky, A.; *Coord. Chem. Rev.*, 84, 85 (1988).
- (87) Yeh, A. y Haim, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 369, (1985).
- (88) Moore, ; *Inorg. Chem.*, 22, 1108 (1983)
- (89) Blackburn R. L. y J. T. Hupp; *Chem. Phys. Lett.*, 150, 399 (1988).
- (90) Gutmann, V., *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, 1978, p.20.
- (91) López-López M., Pérez-Tejeda, P., López-Cornejo, P. y Sánchez F., *Chem. Phys.* (en prensa).
- (92) Malin, J., Ryan, D., y O'Halloran, T.; *Am. Chem. Soc.* 2097 (1978).
- (93) Ali, R., Blandamer, M. J., Burgess, J., Guardado, P. y Sánchez, F.; *Inorg. Chim. Acta*, 131, 59 (1987).
- (94) Menger, F. M., Portnoy, C. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 89, 4698, (1967).
- (95) L. Montenegro Pérez: Influencia de no electrolitos y surfactantes no iónicos en la estructura y formación de

3.7-BIBLIOGRAFÍA

- micelas de SDS: reactividad de nitrosocompuestos en estos medios. Tesis Doctoral, La Coruña, Junio, 1996.
- (96) Blaskó, A., Bunton, C. A., Wright, S.; *J. Phys. Chem.* 97, 5435 (1993).
- (97) Otero, C., Rodenas, E.; *J. Phys. Chem.*, 90, 5771, (1986)
- (98) (a) Bunton, C. A., Moffat, R.; *J. Phys. Chem.* 89, 4166, (1985). (b) Moffat, J. R., Bunton, C. A.; *J. Phys. Chem.* 90, 538 (1986).
- (99) Bunton, C. A.; *J. Phys. Chem.* 92, 2896 (1998).
- (100) Bell, G. M., A. Dunning; *J. Trans. Faraday. Soc.*, 66, 500 (1970).
- (101) Davies, K., Hussam, A.; *Langmuir*, 9, 3270 (1993).
- (102) Fürholz, A., Haim, A., *Inorg. Chem.*, 26, 3243 (1987).
- (103) Pérez-Tejeda, P., Jiménez Sindreu, R., López Cornejo, P., Sánchez Burgos, F.; *Top. Curr. Chem.*, 2, 49 (1997).

4.-CONCLUSIONES

4-CONCLUSIONES

1) Se ha estudiado la influencia del campo en la superficie micelar sobre un proceso de transferencia electrónica intramolecular. Para ello ha sido preciso estudiar previamente el proceso de formación y el de disociación del reactivo $[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ en el que ese proceso de transferencia electrónica tiene lugar.

2) El estudio de los procesos de formación / disociación del complejo binuclear permite concluir que:

a) Se ha establecido, la existencia de una relación lineal entre el logaritmo neperiano de la constante aparente correspondiente al proceso de formación del complejo binuclear

$[\text{Co}(\text{en})_2(\mu\text{-pzCO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ y el potencial superficial existente en las micelas de SDS. Esta relación lineal ha permitido calcular, de forma aproximada, el potencial superficial que realmente afecta a la aproximación del complejo de hierro al complejo de cobalto adsorbido en la superficie micelar.

b) La constante de velocidad k_2 correspondiente al proceso de salida del ligando $[\text{Co}(\text{en})_2\text{pzCO}_2]^{2+}$, de la esfera de coordinación del complejo de hierro, crece al hacerlo la concentración de SDS debido a que la constante de velocidad intrínseca en la superficie micelar es mayor que la constante de velocidad en el seno de la disolución.

3) El estudio de la transferencia electrónica en el complejo binuclear ha permitido:

a) Establecer un método para separar las distintas contribuciones a ΔG^\ddagger (λ e ΔG°) en sistemas micelares.

4-CONCLUSIONES

- b)** Poner de manifiesto el comportamiento diferente de esas contribuciones según el signo de los tensioactivos, pese a que aparentemente la influencia de ambos sobre la cinética es similar.
- c)** Establecer el nexo entre los distintos modelos (pseudofase, Brønsted) empleados en la interpretación de datos cinéticos en sistemas micelares y el modelo de Marcus.



FQU I T/731



Rafael Prado Gotor
Reacciones de transferencia electro-
nica en sistemas micelares

LAUDE por UNANIMIDAD
29 Octubre Sobresaliente CUM
99

J. P. Prado

Carlos Puyop

J. Marín

M. M. M.

R. Prado

R. Prado