

1138526



X/704

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**PREDICCIÓN DE CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA
PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA
A PARTIR DE MEDIDAS ESTÁTICAS**

54

181

22 JUN. 1998

Manuel López López

Tesis Doctoral presentada por
Manuel López López

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

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Manuel López López', written in a cursive style with a long horizontal flourish extending to the right.

Fdo. Manuel López López

FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS Y PILAR PÉREZ TEJEDA,

CERTIFICAN:

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



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



Fdo. Pilar Pérez Tejada
Profesora Titular 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: *Predicción de constantes de velocidad para reacciones de transferencia electrónica a partir de medidas estáticas*, presentada por D. Manuel López López 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 Dña. Pilar Pérez Tejeda.

Sevilla, 10 de Junio de 1998.



Fdo.: José Hidalgo Toledo

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A los Profesores D. Francisco Sánchez Burgos y Dña. Pilar Pérez Tejeda por su dirección y constante apoyo en la realización de esta tarea investigadora, así como por su confianza y estímulo durante todo este tiempo.

A los Profesores D. Manuel Domínguez Pérez y D. Domingo González Arjona por su inestimable colaboración en la deconvolución de los espectros.

Al Profesor Javier Fernández Sanz por sus fructíferas discusiones sobre el spin de los complejos de cobalto (II) y las constantes de fuerza de los enlaces metal-ligando.

Al Profesor Robert Balahura por su ayuda y orientación en la síntesis del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Al Profesor D. Ernesto Carmona Guzmán y al Dr. D. Francisco Martínez Alias por su colaboración en la síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{BF}_4)_2$.

A D. Carlos Gómez Herrera por sus continuos consejos y observaciones.

Al Profesor D. Rafael Jiménez Sindreu por su disposición a ayudarme en todo momento.

A Fernando, Rafa, Manolo Sánchez-Matamoros y Pilar Neto por su paciencia y apoyo moral, y muy especialmente, a Antonio, Reyes y Pilar López por estar siempre ahí.

***A mi padre, a mi hermana,
a Laura y a Isabel
por su cariño y apoyo.
Y especialmente,
en memoria de mi madre,
a quien no olvidaré nunca.***

ÍNDICE

1.- Introducción	1
1.1.- Obtención de la verdadera constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , a partir de datos experimentales	5
1.2.- Separación de las componentes de k_{et}	12
1.3.- Efectos estáticos y dinámicos del disolvente	14
1.4.- Revisión de algunos resultados	24
2.- Reacción de transferencia electrónica entre los iones $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$	37
2.1.- Introducción	39
2.2.- Parte experimental	43
2.2.1.- Reactivos	45
2.2.2.- Cinética	49
2.2.3.- Espectros	55
2.2.4.- Electroquímica	63
2.3.- Discusión de resultados	71
3.- Reacción de transferencia electrónica en equilibrio entre los iones $Ru^{II}(NH_3)_5pz^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$	97
3.1.- Introducción	99
3.2.- Parte experimental	103
3.2.1.- Reactivos	105
3.2.2.- Cinética	107
3.2.3.- Constantes de equilibrio	116
3.2.4.- Constantes de velocidad	121
3.2.5.- Espectros	123
3.3.- Discusión de resultados	129
3.3.1.- Constante de velocidad de transferencia electrónica	132
3.3.2.- Determinación de λ e ΔG°	138
3.3.3.- Energía libre de activación	147

4.- Reacción de transferencia electrónica intramolecular en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$: Efectos de campos eléctricos en reacciones de transferencia electrónica	161
4.1.- Introducción	163
4.2.- Parte experimental	169
4.2.1.- Reactivos	171
4.2.2.- Espectros	173
4.2.3.- Electroquímica	176
4.3.- Discusión de resultados	181
5.- Discusión general de los efectos del medio en la energía de reorganización	193
5.1.- Efectos del disolvente en la energía de reorganización externa	196
5.2.- Cálculo de la energía de reorganización de exceso	199
6.- Conclusiones	209
7.- Bibliografía	213

1.-INTRODUCCIÓN

Los procesos de transferencia electrónica han sido un área de creciente interés en los últimos 40 años. Entre los procesos que tienen lugar en disolución, éstos presentan un interés especial ya que en ellos se encuentran involucrados procesos como la dinámica de solvatación colectiva, procesos de activación y fenómenos cuánticos¹. Los procesos de transferencia electrónica tienen también aplicaciones de interés práctico. Por ejemplo, el campo de la electrónica molecular está íntimamente relacionada con estas reacciones, sobre todo con la influencia de los campos eléctricos sobre estos procesos²: el control de la velocidad y de la dirección de las transferencias electrónicas se puede conseguir con el adecuado diseño del elemento matriz electrónico molecular. De este modo, los cálculos teóricos de las velocidades de transferencias electrónicas

intramoleculares están relacionados con la síntesis de materiales utilizados en este campo. Desde otro punto de vista, las reacciones de transferencia electrónica son pasos críticos en algunos procesos biológicos importantes, como los que se producen en la fotosíntesis, en los complejos Citocromo C/Citocromo oxidasa, en la hemoglobina modificada y en una serie de sistemas sintéticos, tales como complejos binucleares³.

Los procesos de transferencia electrónica, como la mayoría de los procesos en disolución, dependen del disolvente. El papel que desempeña éste en esta clase de reacciones es bien conocido desde los trabajos pioneros de Marcus⁴, Hush⁵ y otros⁶. Todos estos modelos se basan en la influencia de las propiedades dieléctricas del medio sobre el proceso de activación. De hecho, en ellos se calcula la energía libre de activación del proceso de transferencia electrónica en función de las propiedades dieléctricas del disolvente. Los efectos cuánticos y de la molecularidad del disolvente son introducidos en otros tratamientos⁶. Como se verá más adelante, estos efectos de la molecularidad pueden ser muy importantes en relación a los efectos del disolvente sobre las reacciones de transferencia electrónica.

En la introducción de este trabajo nos vamos a centrar en los efectos estáticos del disolvente. Esta introducción se divide en los siguientes apartados:

Apartado 1: discusión del procedimiento de obtención de la verdadera constante de velocidad de transferencia electrónica (unimolecular), esto es, el parámetro considerado en los tratamientos teóricos, a partir de datos experimentales. Estos datos raras veces dan dicha constante directamente.

Apartado 2: consideración de los distintos componentes que conforman la constante de velocidad de transferencia electrónica.

Apartado 3: elección de los sistemas de reactivos adecuados para el estudio de los efectos estáticos o dinámicos. En esta sección se tratan

brevemente los efectos dinámicos del disolvente sobre las reacciones de transferencia electrónica.

Apartado 4: revisión de los resultados obtenidos en los estudios de los efectos estáticos del disolvente sobre los procesos de transferencia electrónica que han sido realizados en nuestro grupo en los últimos años (efectos salinos, del disolvente (disolventes mixtos) y de los sistemas micelares), así como de otros autores.

1.1.-Obtención de la verdadera constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , a partir de datos experimentales.

La constante de velocidad *experimental* de una reacción de transferencia electrónica contiene contribuciones de varios procesos que tienen lugar simultáneamente. Para estudiar los efectos del medio es necesario utilizar técnicas que permitan la separación de la constante de velocidad experimental en sus distintas componentes. El carácter complejo de la constante de velocidad experimental, k_{obs} , deriva del hecho de que las reacciones de transferencia electrónica, como cualquier proceso en disolución, tienen lugar, al menos, en tres pasos:

1.- Formación del complejo precursor o *encounter* a partir de los reactivos:



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



3.- Formación de productos a partir del complejo sucesor:



La constante de velocidad para el proceso reactivos \rightarrow productos tiene contribuciones de los tres pasos. La separación de las distintas componentes se puede llevar a cabo mediante la elección de sistemas adecuados. Por ejemplo, si la reacción supone una gran disminución de la energía libre, las contribuciones de los procesos inversos del segundo y tercer paso se pueden ignorar. Aún así, la constante de velocidad observada tiene contribuciones de los procesos directo e inverso del primer paso y del proceso directo del segundo. La constante de velocidad de este último proceso, k_{et} , es el parámetro que se considera en los tratamientos actuales de las reacciones de transferencia electrónica.

Con esta suposición la constante de velocidad observada puede expresarse como sigue:

$$k_{obs} = k_{et} K_{IP} \quad (4)$$

donde, $K_{IP} = k_1/k_{-1}$ es la constante de equilibrio de formación del complejo precursor a partir de los reactivos separados y k_{et} la constante de velocidad de la transferencia electrónica propiamente dicha. La ecuación 4 es aplicable cuando $k_{et} \ll k_1 \ll k_{-1}$, es decir, cuando el primer paso, ec. 1, es un preequilibrio rápido desplazado hacia la izquierda. Si este no es el caso, aplicando la aproximación del estado estacionario a la concentración del complejo precursor, puede demostrarse que k_{obs} tiene la forma:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_{et}}{k_{-1} + k_{et}} \quad (5)$$

Por otra parte, cuando la formación del complejo precursor está favorecida, por ejemplo cuando A y D son especies de alta carga y signo opuesto, y uno de ellos (D por ejemplo) está en exceso respecto al otro,

puede escribirse:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K_{\text{IP}} [\text{D}]}{1 + K_{\text{IP}} [\text{D}]} \quad (6)$$

De acuerdo a la ec. 6, se espera una saturación de la constante de velocidad observada, k_{obs} , cuando aumenta la concentración del reactivo en exceso, [D]. En el límite,

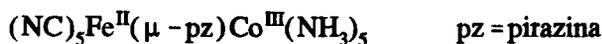
$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} \quad (7)$$

Por supuesto, la posibilidad de alcanzar esta saturación depende del valor de K_{IP} . Sin embargo, es posible obtener el valor de k_{et} por medio de la ec. 6 incluso en el caso de que el valor de K_{IP} no sea lo bastante grande para producir la saturación. En efecto, de acuerdo a esta ecuación,

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{et}}} + \frac{1}{k_{\text{et}} K_{\text{IP}}} \frac{1}{[\text{D}]} \quad (8)$$

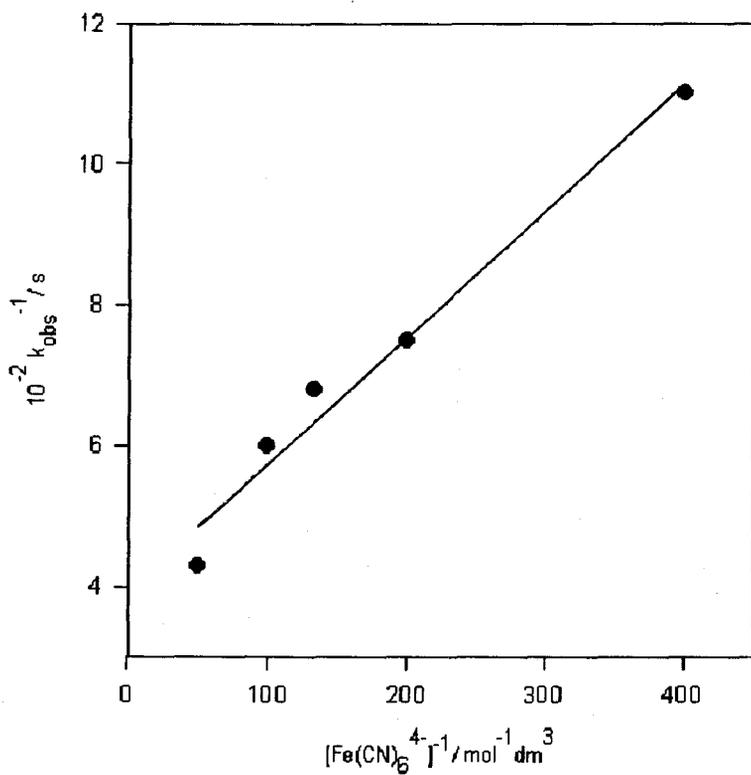
Por tanto, variando la concentración del reactivo en exceso, [D], se pueden obtener los valores de k_{et} y K_{IP} de la ordenada en el origen y de la pendiente de una regresión lineal ($1/k_{\text{obs}}$ vs. $1/[\text{D}]$). La Figura 1 muestra una de tales regresiones correspondiente a la reacción de oxidación del complejo $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, como donador (D), por el complejo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(2\text{-pzCO}_2)^{2+}$ ($2\text{-pzCO}_2 = 2$ pirazincarboxilato) como aceptor (A)⁷.

Alternativamente, se puede medir directamente k_{et} , como k_{obs} , estudiando transferencias electrónicas intramoleculares como las que tienen lugar en complejos binucleares tales como:

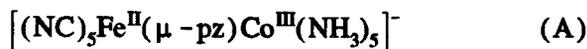


y en compuestos relacionados. Este complejo binuclear se puede preparar *in situ* a partir $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ y $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ ya que el ligando acuo de complejo de hierro es bastante lábil y la afinidad del ión $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$

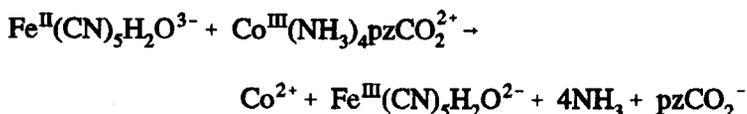
Figura1.- Regresión lineal de k_{obs}^{-1} vs. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]^{-1}$ para la reacción $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(2\text{-pzCO}_2)^{2+} + \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en una disolución de NaNO_3 de concentración 0.3 mol dm^{-3} .



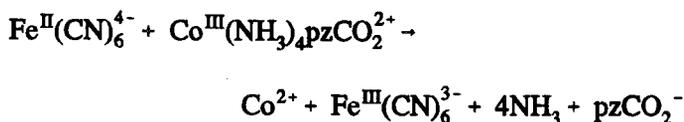
por los heterociclos nitrogenados es muy alta⁸. Una condición necesaria para que la preparación de los complejos binucleares de este tipo sea posible es que la reacción de formación del complejo binuclear debe ser más rápida que la reacción de transferencia electrónica de esfera externa que tiene lugar entre los reactivos. Esta condición se cumple para la formación del complejo:



y la subsiguiente transferencia electrónica desde el hierro al cobalto. En este caso, la constante de velocidad de la formación del complejo binuclear en agua es $k_1 \approx 3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ⁹. La constante de velocidad de la reacción de transferencia electrónica de esfera externa:



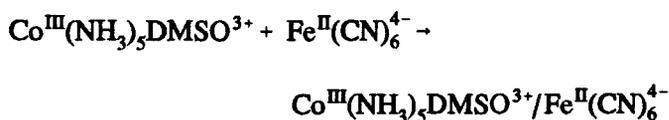
no es conocida, pero sí la constante de velocidad observada de una reacción relacionada con ella:



que tiene un valor de $k_{\text{obs}} \approx 10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ¹⁰. De hecho, la constante de velocidad k_{et} correspondiente a la transferencia electrónica intramolecular que tiene lugar en el complejo binuclear A es $k_{\text{et}} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ¹¹. Por tanto, la formación del complejo binuclear A y la posterior transferencia electrónica se pueden estudiar por separado como procesos cinéticos independientes.

Por otra parte, k_{et} puede obtenerse a partir de k_{obs} mediante la ec. 4 si medimos la constante K_{p} independientemente. Por supuesto, la medida de esta constante de asociación correspondiente a la formación de

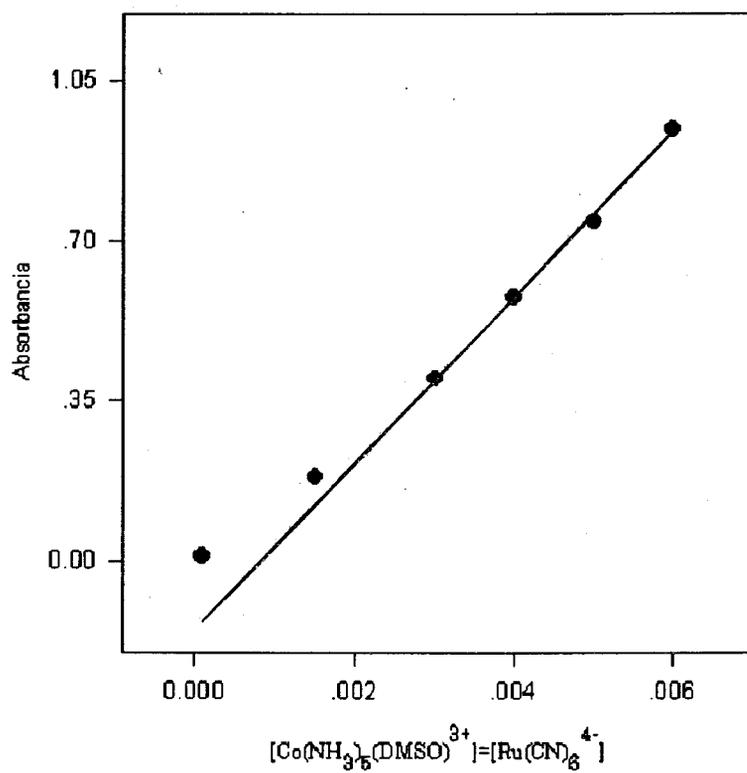
un par iónico entre dos iones que pueden reaccionar resulta difícil. Sin embargo, esta dificultad puede salvarse por el siguiente procedimiento: supongamos que estamos interesados en el valor de K_{IP} del proceso:



esta constante de equilibrio no se puede obtener directamente porque al mezclar ambos reactivos se produce una transferencia electrónica muy rápida ($k_{et} = 0.25 \text{ s}^{-1}$). No obstante, es posible obtener el valor de K_{IP} para la asociación del complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ con el mismo complejo de cobalto. Las constantes de formación de los pares iónicos $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ y $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ se pueden considerar iguales debido a la similitud de ambos complejos hexaciano. De esta forma, a partir de la variación de la absorbancia del máximo de la banda MMCT del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ con la concentración de ambos iones se puede obtener el valor de K_{IP} ($K_{IP} = 4800 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$)¹². Los datos obtenidos se representan en la Figura 2. Finalmente, la constante de formación del complejo precursor puede calcularse a partir de modelos¹³ si no son útiles ninguno de los procedimientos experimentales mencionados anteriormente.

En conclusión, mediante la elección adecuada de los reactivos es posible obtener las verdaderas constantes de velocidad de la reacción de transferencia electrónica, k_{et} , a partir de la constante de velocidad experimental, k_{obs} , o mediante la medida directa de k_{et} en una transferencia electrónica intramolecular.

Figura 2.- Variación de la absorbancia con la concentración del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en agua.



1.2.- Separación de las componentes de k_{et}

Una vez que se ha obtenido k_{et} utilizando los métodos que hemos mencionado en el apartado anterior, los valores de este parámetro se pueden considerar a la luz de los distintos modelos existentes para los procesos de transferencia electrónica.

Entre ellos se encuentran los modelos clásico, semiclásico y cuántico de las reacciones de transferencia electrónica. En este trabajo, utilizaremos principalmente el modelo de transferencia electrónica clásico^{4, 5}, que es el modelo más empleado por los experimentalistas para la interpretación de los resultados cinéticos. Básicamente, este modelo establece que las transferencias electrónicas térmicas son procesos no radiativos que cumplen el principio de Franck-Condon. Para que un proceso sea no radiativo, en el instante de la transferencia electrónica, el nivel de energía electrónico del dador antes de la transferencia debe tener la misma energía que el nivel electrónico correspondiente al aceptor después de la transferencia. Esta condición también implica que la energía nuclear del sistema sea la misma antes y después de la transferencia electrónica. Los complejos precursor y sucesor no cumplen estas condiciones. Por tanto, para que la transferencia electrónica tenga lugar, el sistema debe activarse. La activación del complejo precursor se lleva a cabo mediante fluctuaciones del disolvente y de los enlaces internos de los centros dador y aceptor. La energía libre necesaria para este proceso es la energía libre de activación de la reacción. Según el modelo que estamos considerando la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica, k_{et} , está dada por la siguiente ecuación:

$$k_{et} = \kappa_{el} \nu_n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (9)$$

En esta ecuación, κ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónica ($\kappa_{el} = 1$ para un proceso totalmente adiabático), ν_n es el factor de frecuencia

nuclear y ΔG^* la energía libre de activación. Esta energía está dada por:

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^{\circ'})^2}{4\lambda} \quad (10)$$

En la ec 10, $\Delta G^{\circ'}$ es la energía libre correspondiente al proceso, complejo precursor \rightarrow complejo sucesor y λ es la energía de reorganización. Generalmente, esta energía se considera como la suma de dos contribuciones diferentes: λ_{in} , que es la energía de reorganización necesaria para modificar los ángulos y longitudes de enlaces de los reactivos para alcanzar la configuración del estado de transición, y λ_{out} , que representa la energía de reorganización del disolvente. Para la obtención de la ec. 10 es necesario hacer tres suposiciones:

- 1.-Las vibraciones son armónicas.
- 2.-El límite clásico es aplicable ($h\omega/2\pi \ll k_B T$).
- 3.-Las frecuencias de los modos normales de vibración son las mismas en los estados inicial y final¹⁴.

En el estudio de los efectos del medio en procesos de transferencia electrónica, es necesario tener en cuenta la influencia del disolvente en cada uno de los diferentes términos de la constante de velocidad k_{et} . De hecho, el disolvente tiene influencia tanto en el término preexponencial como en el exponencial de k_{et} . Los llamados efectos estáticos del disolvente actúan sobre el término exponencial; mientras que los efectos dinámicos operan principalmente en el término preexponencial. Por consiguiente, el proceso se debe seleccionar según el tipo de efectos del disolvente que se quiere estudiar. Por ejemplo, si se está interesado en el estudio de los efectos dinámicos una posible vía (aunque no la única) es el estudio de un proceso de transferencia electrónica sin barrera energética ($\Delta G^* = 0$).

1.3.- Efectos estáticos y dinámicos del disolvente

Nuestro grupo se ha centrado principalmente hasta ahora en el estudio de los efectos estáticos del disolvente en las reacciones de transferencia electrónica. Sin embargo, antes de analizar algunos resultados en este campo, es interesante considerar el origen tanto de los efectos estáticos como de los dinámicos.

Es bien conocido que la Teoría Clásica del Estado de Transición (CTST) calcula la constante de velocidad de un proceso dado considerando el movimiento newtoniano del punto representativo del sistema reactivo en una superficie de energía interna cuando éste se mueve a lo largo de la coordenada de reacción, desde el *valle* correspondiente al estado de reactivo hasta el *valle* del estado de producto, a través del punto de ensilladura que corresponde al estado de transición. En este punto la energía del sistema es un máximo a lo largo de la coordenada de reacción.

Como es sabido hay dos suposiciones básicas en la CTST:

1.- En el pozo de los reactivos se mantiene una distribución de equilibrio (Boltzmann).

2.- Toda trayectoria *reactiva* que parte del valle de reactivos y cruza sin impedimentos el punto de ensilladura, llega al valle de los productos. En otras palabras, no hay recuce de la región de transición. Esta teoría es una buena aproximación para el cálculo de la constante de velocidad de reacciones en fase gas.

En el caso de reacciones en disolución, el disolvente puede influir tanto en la superficie de energía como en el movimiento de los reactivos a lo largo de la coordenada de reacción, es decir, influye en la velocidad de reacción. Esta influencia se denomina *efecto del disolvente*. Existen dos tipos de efectos del disolvente:

a) *Efectos estáticos del disolvente*: el disolvente modifica la superficie de energía libre del sistema y en consecuencia, varía la energía libre de activación del proceso. Esta influencia puede llegar a ser

importante ya que un cambio de sólo 2 kcal mol^{-1} en la energía libre de activación del proceso produce, a temperatura ambiente, un cambio en la velocidad de la reacción en un factor de 30.

b) *Efectos dinámicos del disolvente*: el medio puede afectar a la velocidad de una reacción a través de efectos de fricción (colisionales). En otras palabras, en disolución, el movimiento del punto representativo del sistema a lo largo de la superficie de energía libre no es newtoniano, debido a la existencia de una fuerza de fricción originada por la interacción del sistema reactivo con el disolvente. Por tanto, la dinámica del proceso depende de la dinámica del disolvente, es decir, la dinámica del medio afecta a la velocidad de la reacción¹⁵.

Debemos señalar que, cuando se ha hablado de procesos en disolución, hemos utilizado superficies de energía libre en lugar de superficies de energía interna o potencial. Esta diferencia se debe a que en disolución la superficie de energía interna depende de un número de coordenadas enorme (las de los reactivos, como en fase gas, más todas las coordenadas de las moléculas del disolvente). De hecho, esto impide el cálculo de la superficie de energía potencial. Por esta razón, normalmente en disolución se considera que solamente son importantes, en relación a la velocidad de reacción, una o unas pocas coordenadas. Esta forma reducida de describir el proceso implica una modificación estática de las superficies de energía potencial y la aparición de un efecto dinámico, descrito como una fricción. El término entrópico, que transforma la superficie de energía en superficie de energía libre, simplemente tiene en cuenta el número de estados no considerados, o las coordenadas *invisibles*¹⁵.

Los efectos dinámicos del disolvente fueron considerados, por primera vez, por Kramers¹⁶. En su tratamiento, las colisiones del disolvente con el punto representativo del sistema reaccionante se consideran como una fricción que impide (o promueve) el progreso del

sistema a lo largo de la coordenada de reacción. Kramers utilizó la ecuación de Fokker-Planck para tratar las reacciones como la fuga de las partículas desde un pozo de potencial unidimensional. La ecuación de la constante de velocidad resultante es:

$$k = \kappa^{Kr} k_{CTST} \quad (11)$$

donde κ^{Kr} es el coeficiente de transmisión dado por las ec. 12 y 13 para los límites de alta y media fricción, y baja fricción, respectivamente:

$$\kappa^{Kr} = \left[\left(\frac{\xi}{2w_b m} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \left(\frac{\xi}{2w_b m} \right) \quad (12)$$

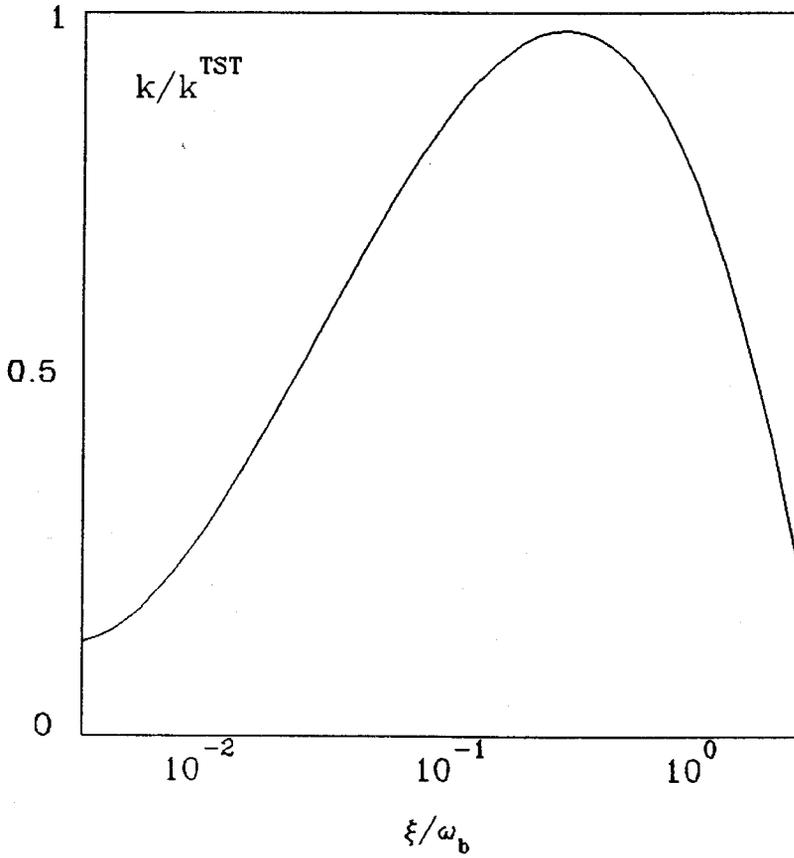
$$\kappa^{Kr} = \beta \xi \frac{\Delta G^*}{m} \quad (13)$$

y k_{CTST} es la constante de velocidad que predice la Teoría Clásica del Estado de Transición

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (14)$$

En las ec. 12 y 13, m es la masa efectiva del punto representativo que se mueve a lo largo de la coordenada de reacción y ξ es el coeficiente de fricción que mide el efecto dinámico del disolvente sobre el desplazamiento del punto representativo del sistema a lo largo de la coordenada de reacción. Finalmente, w_b caracteriza la barrera de potencial en la región del estado de transición y β es $1/k_B T$. El tratamiento de Kramers indica que, para bajas fricciones, la constante de velocidad aumentará al hacerla la fricción, dándose el efecto contrario en la región de alta fricción. La Figura 3 recoge gráficamente estos resultados.

Figura 3.- Representación de las predicciones del Tratamiento de Kramers para los regímenes de media y alta fricción.



Cuando existen interacciones electrostáticas entre los reactivos y el disolvente, como ocurre siempre en el caso de las reacciones de transferencia electrónica, además de las causas de fricción consideradas por Kramers aparecen otras, que tienen su origen en el fuerte acoplamiento entre el dieléctrico (el medio) y la carga (en movimiento). El origen de este acoplamiento, que origina la llamada fricción dieléctrica, puede explicarse como sigue¹⁷: cuando un dipolo situado en un dieléctrico cambia su orientación, el medio que lo rodea trata de responder a ese cambio, variando su polarización. Como el dieléctrico presenta una cierta inercia en su respuesta, el cambio en la polarización del medio está siempre retardado respecto del cambio del dipolo. El resultado es la aparición de un par de fuerzas que actúa sobre el dipolo y se opone a su movimiento. Este par de fuerzas equivale a una fricción (dieléctrica en este caso). Nótese que esta fricción desaparecería en el límite de una respuesta infinitamente rápida del disolvente (o de un movimiento muy lento del dipolo) que implicaría una *solvatación de equilibrio*, en todo instante, del soluto.

El concepto de fricción dieléctrica es, de hecho, una forma alternativa de considerar los efectos derivados de la solvatación de no equilibrio sobre la velocidad de reacción. Esta situación de no equilibrio en la solvatación, unida a los efectos considerados por Kramers, origina desviaciones de las predicciones de la CTST, que supone siempre una solvatación de equilibrio del sistema. Evidentemente estos efectos cuestionan seriamente la formulación termodinámica de la CTST, tan frecuentemente empleada en disolución.

En el trabajo pionero de Zusman sobre los efectos dinámicos del disolvente en reacciones de transferencia electrónica¹⁸, el disolvente se considera un dieléctrico tipo Debye, caracterizado por un tiempo de respuesta τ_D . Dicho tratamiento predice la siguiente expresión para v_n :

$$v_n = \frac{1}{4} \left(\tau_D \frac{D_\infty}{D_s} \right)^{-1} \left[\frac{\lambda_{out}}{\pi RT} \right]^{1/2} = \frac{1}{4} \tau_L^{-1} \left[\frac{\lambda_{out}}{\pi RT} \right]^{1/2} \quad (15)$$

donde D_∞ y D_s son las constantes dieléctricas óptica y estática del disolvente y τ_L es el tiempo de relajación longitudinal del disolvente.

La predicción de Zusman corresponde a una situación en que $\lambda_{in} \ll \lambda_{out}$. Si ambas energías de reorganización son del mismo orden de magnitud v_n depende de $\tau_L^{-\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 1$). Debe indicarse que el valor del exponente de τ_L puede estar influido también por la adiabaticidad de la reacción.

Frecuentemente se usa para el factor de frecuencia nuclear la siguiente expresión¹⁹:

$$v_n = \left[\frac{v_{in}^2 \lambda_{in} + v_{out}^2 \lambda_{out}}{\lambda_{in} + \lambda_{out}} \right]^{1/2} \quad (16)$$

La expresión de Zusman puede deducirse (pero sólo formalmente) a partir de esta expresión si $\lambda_{out} \gg \lambda_{in}$ (la hipótesis de Zusman) y v_{out} se iguala a:

$$v_{out} = \frac{1}{4} \tau_L^{-1} (\pi RT)^{1/2} \quad (17)$$

Nótese que en el caso opuesto, $\lambda_{in} \gg \lambda_{out}$, $v_n = v_{in}$.

En la práctica, los disolventes muestran desviaciones más o menos marcadas del comportamiento dieléctrico tipo Debye. Cuando las desviaciones son muy marcadas la relación sencilla de Zusman entre v_n y τ_L falla. Esta situación se da en disolventes próticos y en las disoluciones de electrólitos cuyo comportamiento dieléctrico no puede caracterizarse por un único tiempo de relajación. De hecho, los tratamientos que tienen en cuenta la molecularidad del disolvente indican que es preciso considerar un intervalo de tiempos de relajación: cerca del soluto la relajación se produce, fundamentalmente, como consecuencia de

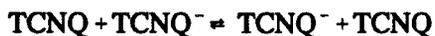
la rotación de las moléculas del disolvente (la cual se produce con un tiempo característico próximo a τ_D), pero a mayores distancias del soluto otros modos del disolvente, con otros tiempos característicos, controlan la relajación²⁰. En estos casos se encuentra que ν_n correlaciona con el tiempo de solvatación τ_s , una especie de promedio de los tiempos de relajación que puede determinarse experimentalmente²¹. Sorprendentemente se encuentran casos en que $k_{et} > \tau_L^{-1}$. Esta situación se atribuye a que, en tales casos, la transferencia electrónica se produce sin la reorganización del disolvente, promovida únicamente por modos intramoleculares²².

Para el estudio experimental de los efectos dinámicos interesan sistemas en que $\kappa_{el} = 1$ (adiabáticas) e $\Delta G^* \approx 0$ (muy rápidos), en esas condiciones $k_{et} = \nu_n$ y, por tanto, la constante de velocidad refleja directamente los efectos dinámicos.

Una segunda alternativa para el estudio de los efectos dinámicos consiste en estudiar una reacción en una serie de disolventes seleccionados de tal forma que, independientemente de su valor absoluto, ΔG^* varíe poco. En estas condiciones es de esperar que las variaciones observadas en las constantes de velocidad correspondientes a distintos disolventes se deban casi exclusivamente a diferencias en el factor preexponencial y, si el proceso es adiabático, sólo a diferencias en el factor de frecuencia nuclear. Un estudio de este tipo fue llevado a cabo por Opallo²³, quien estudió la oxidación electródica de la fenilendiamina en una serie de disolventes puros. En efecto, dicho autor encontró que la representación gráfica del logaritmo de la constante de velocidad variaba linealmente con el logaritmo del tiempo de relajación, aunque los datos cinéticos correspondientes a los disolventes que podían formar puentes de hidrógeno aparecían en una recta distinta de aquellos que no los formaban. Este resultado podría explicarse si se considera que para estos últimos D_∞ no puede sustituirse por D_{op} . La otra causa posible es que en esos disolventes existan mecanismos de relajación diferentes, a los que ya

nos hemos referido.

En relación con los efectos dinámicos conviene tener presente que a veces podrían ser tomados como tales comportamientos que no obedecen a ellos. Considérese por ejemplo la reacción:



TCNQ = Tetracianoquinodimetano

Dicha reacción fue estudiada por Harrer y colaboradores²⁴. Estrictamente hablando λ no es cero en este sistema, pero si lo es ΔG° . Para este sistema se observa que la representación del logaritmo de la constante de velocidad frente al factor de Pekar, $(1/D_{op} - 1/D_s)$, no es una línea recta. sin embargo, cuando lo que se representa frente a dicho factor es el logaritmo del producto de la constante de velocidad por la viscosidad del medio, se obtiene una línea recta. Esto implicaría que el factor preexponencial depende del disolvente a través de la viscosidad (sería proporcional a η^{-1}), que es un resultado previsto por el tratamiento de Kramers para el límite de alta fricción²⁵. Sin embargo, en este caso, el comportamiento encontrado no se debe a efectos dinámicos, sino al hecho de que la constante de velocidad representada es una constante de segundo orden que contiene contribuciones del proceso de difusión de los reactivos.

Es importante señalar que el coeficiente de transmisión del tratamiento de Kramers κ^{Kr} , no es lo mismo que el coeficiente de transmisión electrónica que aparece en la ec. 9, κ_{el} . De hecho, en el tratamiento de Kramers no se considera el carácter no adiabático de una reacción, que está dado por κ_{el} . κ^{Kr} describe el carácter browniano del movimiento del punto representativo del sistema a lo largo de la coordenada de reacción, incluyendo, por supuesto, la posibilidad de recruce en la región del estado de transición. Por otra parte, κ_{el} mide la probabilidad de que el sistema cambie su estado electrónico una vez

alcanzada la región de transición. El coeficiente de transmisión electrónica se puede calcular mediante el tratamiento de Landau-Zener²⁶, que da la probabilidad de cambio del estado electrónico en la región de transición, a partir de la siguiente ecuación:

$$\kappa_{el} = \frac{2P}{1+P} \quad (18)$$

$$P = 1 - \exp \left[\frac{4\pi^2 H_{ab}^2}{h\nu(S_a - S_b)} \right] \quad (19)$$

La ec. 19 también se puede escribir como:

$$P = 1 - \exp \left[- \frac{H_{ab}^2}{h\nu_n} \left(\frac{4\pi^3}{k_B T \lambda} \right)^{1/2} \right] \quad (20)$$

H_{ab} es el elemento matriz de acoplamiento electrónico entre las funciones de onda de reactivos y productos. S_a y S_b son las pendientes de las superficies de energía de los estados de reactivos y productos en la región de transición y ν es la velocidad del punto representativo en esta región. Nótese que si H_{ab} es muy pequeño:

$$P = \frac{H_{ab}^2}{h\nu_n} \left(\frac{4\pi^3}{k_B T \lambda} \right)^{1/2} \quad (21)$$

y

$$\kappa_{el} = \frac{2H_{ab}^2}{h\nu_n} \left(\frac{4\pi^3}{k_B T \lambda} \right)^{1/2} \quad (22)$$

En tal caso el factor preexponencial de la expresión de k_{et} viene dado por:

$$\kappa_{el} v_n = \frac{2H_{ab}^2}{h} \left(\frac{4\pi^3}{k_B T \lambda} \right)^{1/2} \quad (23)$$

En otras palabras, para reacciones fuertemente no adiabáticas el factor preexponencial de la constante de velocidad de transferencia electrónica, κ_{el} , no depende de la dinámica del disolvente. Por tanto, esta clase de reacciones son muy apropiadas para el estudio de los efectos estáticos del disolvente. Otra posibilidad de excluir los efectos dinámicos del disolvente sobre las reacciones de transferencia electrónica deriva del hecho que, como demostraron Sumi y Marcus²⁷, estos efectos no están presentes cuando la barrera de energía libre de vibración intramolecular para la reacción es grande, incluso si la transferencia electrónica fuese adiabática. Bajo estas condiciones, se puede demostrar que:

$$v_n = v_{in} \quad (24)$$

siendo v_{in} la frecuencia promedio de los modos que contribuyen a la energía de reorganización interna, λ_{in} , que es independiente del disolvente.

Por lo tanto, existen dos formas de seleccionar reacciones para el estudio de los efectos estáticos del disolvente: la primera consiste en seleccionar un proceso fuertemente no adiabático y la segunda en utilizar una reacción donde λ_{in} sea suficientemente grande como para que se cumpla la ecuación 24.

Antes de terminar esta sección, debemos hacer una advertencia respecto de la discusión anterior de los efectos dinámicos. Generalmente, los efectos del medio se racionalizan mediante la formulación termodinámica de la teoría del estado de transición, es decir, utilizando la ecuación de Brönsted. Esta ecuación para un proceso bimolecular



se puede escribir²⁸:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_*} \quad (26)$$

Aquí, γ_A , γ_B y γ_* son los coeficientes de actividad de los reactivos, A y B, y del estado de transición, $*$, y k_0 es la constante de velocidad que corresponde al estado de referencia (en el que todos los coeficientes de actividad son la unidad por definición). Cuando se aplican las ec. 25 y 26, se supone que la velocidad para ir desde el estado de referencia hasta el estado actual se debe exclusivamente a los cambios en la superficie de energía libre. En otras palabras, no se consideran los efectos dinámicos del disolvente. Sin embargo, si estos efectos fuesen operativos, se calcularían a través de la ecuación de Brönsted, como variaciones en el coeficiente de actividad del estado de transición. De aquí se deduce que antes de usar esta ecuación (o alguna otra basada en la formulación termodinámica de la teoría del estado de transición) se debe descartar la existencia de los efectos dinámicos del disolvente.

1.4.- Revisión de algunos resultados

En los últimos años, nuestro grupo se ha interesado en el estudio de los efectos estáticos del disolvente sobre las reacciones de transferencia electrónica. En particular, se han estudiado esta clase de reacciones en disolventes mixtos, constituidos por agua y un codisolvente orgánico, así como disoluciones acuosas de electrólitos. En estos medios los efectos del disolvente son más difíciles de explicar porque la reactividad en disolventes mixtos puede depender de los fenómenos de solvatación preferencial. De hecho, existen, al menos, tres interacciones disolvente-disolvente distintas que pueden influir en la cinética de la reacción. No obstante, esta clase de disolventes tienen gran interés en relación a

muchas áreas de la Química y la Biología. En particular es posible, mediante el uso de disolventes mixtos, cambiar continuamente las propiedades del medio de reacción. Por lo tanto, los disolventes mixtos tienen tanto un interés teórico como experimental²⁹.

Como podemos deducir de la sección anterior, mediante la elección adecuada del sistema reactivo podemos excluir los efectos dinámicos del disolvente de dos formas distintas. La primera consiste en estudiar reacciones fuertemente no adiabáticas y la segunda en seleccionar reactivos que tengan una gran energía de reorganización interna porque, como se ha mencionado anteriormente, en este caso no están presentes los efectos dinámicos y el factor preexponencial, ν_n , está dado por la ec. 24. En nuestros estudios hemos utilizado esta última posibilidad. Es decir, hemos seleccionado reacciones en las que, al menos uno de los reactivos, tiene una gran energía de reorganización interna, tales como, las reacciones de oxidación del ión $S_2O_8^{2-}$. De hecho, como se puede estimar a partir de los datos de Haim y colaboradores³⁰, este oxidante tiene un valor de λ_{in} cercano a 300 kJ mol^{-1} . Los complejos de Co(III) son también buenos candidatos, ya que en este caso se produce un cambio considerable en la longitud de los enlaces metal-ligando durante la transferencia electrónica:



Esta variación en la longitud de enlace implica un alto valor de la energía de reorganización interna de las reacciones de transferencia electrónica donde los complejos de cobalto son los oxidantes. Estos complejos tienen un interés adicional: si se elige un reductor adecuado con una carga negativa grande, tal como el ión $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, se puede obtener la verdadera constante de velocidad de transferencia electrónica de la forma

que se indicó en la sección 1 de esta introducción. Un problema común que se presenta en ambos oxidantes, el ión $S_2O_8^{2-}$ y los complejos de Co(III), es la dificultad de obtener los potenciales rédox de los pares $S_2O_8^{2-/3-}$ y $Co^{III/II}$ mediante medidas electroquímicas convencionales, ya que son electroquímicamente irreversibles. Sin embargo, en condiciones favorables se puede resolver esta dificultad. Por ejemplo, en el caso del ión $S_2O_8^{2-}$, se ha establecido un valor de $E^\circ = 1.39$ V (vs. ENH) para el potencial rédox de esta especie en agua³⁰. Este dato se puede utilizar para calcular el potencial rédox en otros disolventes. De hecho, si se conocen las energías libres de transferencia de los dos componentes del par desde el agua hasta el disolvente mixto se pueden calcular los valores de E° para los otros disolventes a partir del correspondiente valor en agua. Estas energías libres se conocen o bien se pueden medir, de hecho, para el ión $S_2O_8^{2-}$ pero no en el caso del ión $S_2O_8^{3-}$ que es una especie inestable. No obstante, es posible estimar la energía libre de transferencia de esta última especie haciendo uso de la siguiente aproximación:

$$\frac{\Delta G_t(S_2O_8^{3-})}{\Delta G_t(S_2O_8^{2-})} = \frac{Z^2(S_2O_8^{3-})}{Z^2(S_2O_8^{2-})} = \frac{9}{4} \quad (27)$$

donde Z es la carga del ión transferido. Esta aproximación permite el cálculo del potencial rédox standard de este par en los distintos disolventes mediante las siguientes ecuaciones:

$$E^\circ_{\text{disolv}} = E^\circ_{\text{agua}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_t(S_2O_8^{2-})}{\gamma_t(S_2O_8^{3-})} \quad (28)$$

$$RT \ln \gamma_t(i) = \Delta G_t(i) \quad (29)$$

De esta forma se han obtenido E°_{disolv} para el par $S_2O_8^{2-/3-}$ en varios disolventes³¹.

Para los complejos de cobalto existe la posibilidad de estimar los potenciales rédox de los pares $\text{Co}^{\text{III/II}}$ a partir de la relación que existe entre las transferencias electrónicas óptica y térmica. Para ilustrar esta posibilidad considérese la Figura 4. En dicha figura se muestra la superficie de energía libre correspondiente a un proceso de transferencia electrónica. Esta superficie fue trazada como la intersección de dos superficies parabólicas, que corresponden a los estados de reactivos y de productos. Es importante señalar que el carácter parabólico de estas superficies supone una respuesta lineal del disolvente con respecto a la perturbación que supone el movimiento de cargas durante la transferencia electrónica. Esta suposición es generalmente utilizada en las teorías actuales de los procesos de transferencia electrónica^{4, 5}.

Como se puede ver en la figura hay dos caminos para ir de la superficie de reactivos a la de los productos. El primero corresponde al proceso térmico que implica la superación de la barrera de energía libre, ΔG^* , que se muestra en la figura, siendo k_{et} la constante de velocidad que caracteriza a dicho proceso. La otra posibilidad, que hasta ahora no se ha considerado, consiste en una transición vertical que da lugar a los productos en estado excitado (ver Figura 4). E_{op} es la energía de esta transición óptica. La magnitud de E_{op} está en el intervalo de energías que corresponden a la región del espectro UV-vis o NIR.

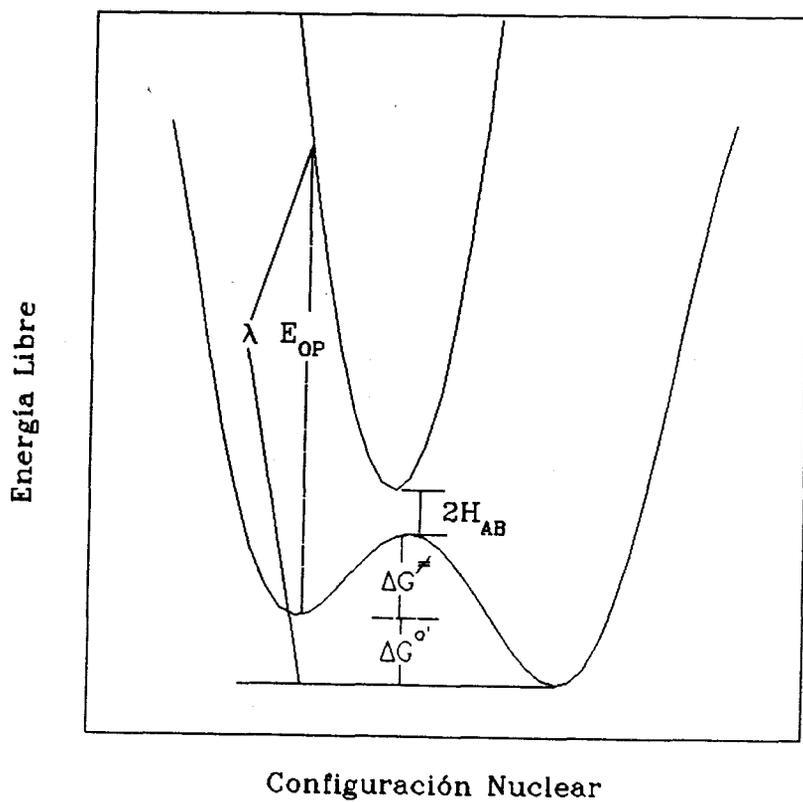
El punto más importante de esta representación es que los parámetros relevantes de ambos procesos (térmico y óptico) están relacionados. De este modo, es fácil deducir de esta figura que:

$$E_{\text{op}} = \lambda + \Delta G^{\circ'} \quad (30)$$

(nótese que, como se ha representado, la figura corresponde a un proceso de transferencia electrónica térmica con $\Delta G^{\circ'} < 0$).

El valor de λ se puede obtener en principio a partir de los datos de la banda haciendo uso del modelo de Hush³²

Figura 4.- Representación de la energía libre de los reactivos (complejo precursor) y productos (complejo sucesor) como función de la configuración nuclear.



$$\lambda(\text{cm}^{-1}) = \frac{(\Delta v_{1/2})^2}{2295} \quad \text{a } 298.2\text{K} \quad (31)$$

siendo $\Delta v_{1/2}$ la anchura de la banda a la semialtura de la misma.

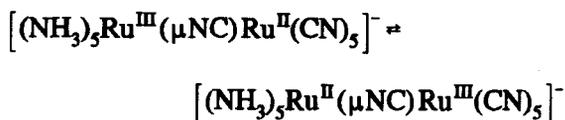
Por tanto, es posible obtener la energía de reorganización a partir de la banda y, mediante el valor de esta magnitud y de la ec. 30, se puede obtener la energía libre de la transferencia electrónica, ΔG^0 .

La banda proporciona también otro parámetro muy importante relacionado con los procesos de transferencia electrónica. De hecho, el elemento matriz de acoplamiento electrónico, H_{ab} , que aparece en las expresiones 19-23 se puede calcular mediante la ecuación:

$$H_{ab} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2}}{r} (\epsilon_{\max} v_{\max} \Delta v_{1/2})^{1/2} \quad (32)$$

En esta ecuación $v_{\max}(\text{cm}^{-1})$ es la frecuencia del máximo de absorción de la banda, ϵ_{\max} el coeficiente de absorción molar en el máximo de la banda y r la distancia de máxima aproximación entre el dador y el aceptor en angstroms.

Es importante señalar que la ecuación de Hush (ec. 31) sobreestima el valor de la energía de reorganización y se han propuesto procedimientos más exactos para obtener los parámetros relevantes del proceso de transferencia electrónica a partir de la banda MMCT³³. Utilizando esta clase de procedimiento Barbara y colaboradores³⁴ han obtenido recientemente los valores de λ y ΔG^0 de la transferencia electrónica intramolecular:



Estos autores también han utilizado los datos que proporcionan las reacciones de transferencia electrónica óptica para obtener los parámetros

relevantes del proceso térmico correspondiente^{10, 35-37}. Los resultados de estos trabajos se considerarán más tarde.

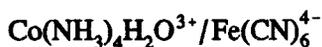
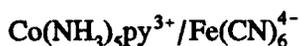
Por tanto, si se eligen sistemas adecuados se pueden obtener las verdaderas constantes de velocidad (unimoleculares), tal y como se ha indicado en la sección 1, y entonces, separar las distintas componentes de esta constante de velocidad, κ_{el} , λ e ΔG° . De esta forma, es posible saber si los efectos del disolvente son debidos a la influencia del medio sobre el parámetro cinético, λ , o sobre el termodinámico, ΔG° . Finalmente, el disolvente también puede afectar al parámetro de adiabaticidad. Dicha influencia puede ser importante en las transferencias electrónicas de largo alcance, sin embargo, tendrá poca importancia en los procesos de transferencia electrónica donde los centros dador y aceptor están en contacto.

Siguiendo los métodos anteriores se han estudiado los efectos salinos sobre la transferencia electrónica intramolecular que tiene lugar en el complejo binuclear A (sección 1)³⁸. Este sistema tiene interés porque la constante de velocidad observada es directamente k_{et} . De hecho, este sistema no cumple la condición de Ovchinnikova, de tal modo que el término preexponencial de k_{et} se puede considerar constante, es decir, independiente del medio de reacción³⁹. En este trabajo se demostró que la contribución principal a los efectos del disolvente (efectos salinos) sobre la cinética proviene de la componente termodinámica, ΔG° , de la energía libre de activación. Esto es así porque en las disoluciones de electrólitos hay un decrecimiento de la energía de reorganización externa, λ_{out} , a causa del decrecimiento del factor de Pekar, γ , conforme aumenta la concentración de electrólito:

$$\lambda_{out} = F \cdot \gamma \quad (33)$$

(F es un factor geométrico^{4, 5} y $\gamma = 1/D_{op} - 1/D_s$). No obstante, en disoluciones de electrólitos aparece una componente adicional a λ_{out} . Esta

componente, λ_{atm} , tiene su origen en la reorganización de la nube iónica del reactivo, necesaria para alcanzar la configuración que corresponde al complejo activado. Como λ_{atm} crece cuando aumenta la concentración de electrólitos, la componente dieléctrica de λ_{out} (dada por la ec. 33) y λ_{atm} se compensan haciendo que λ no cambie significativamente. Sin embargo, cuando se varía la concentración del electrólito de fondo del agua pura hasta una disolución 5 mol dm⁻³ de LiNO₃, se observa un decrecimiento de un orden de magnitud en la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , para la transferencia electrónica en el complejo A. Este decrecimiento se produce debido al aumento de ΔG° al incrementar la concentración de sal. Se obtuvieron conclusiones similares del estudio de la transferencia electrónica que tienen lugar en los siguientes pares iónicos^{7, 40, 41}:



Además, en el caso de las oxidaciones de los complejos $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bpy}^{2-}$ y $\text{cis-Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se observa que el $\ln k_{\text{et}}$ varía linealmente con los potenciales rédox de los complejos de hierro⁴². En estos casos, los valores de K_{IP} (ver ec. 6) no son lo suficientemente grandes para poder separar k_{et} de k_{obs} mediante el tratamiento cinético que hemos descrito en la sección 1, es decir, a través de la ec. 8. Por esta razón k_{obs} está dada por la ec. 4. La separación de k_{et} se consigue dividiendo k_{obs} por K_{IP} , calculada esta última mediante el tratamiento de Eigen-Fuoss¹³ (en una versión modificada que tiene en cuenta las variaciones de la constante dieléctrica causadas por el electrólito soporte). Es de interés señalar que la reacción $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+} +$

$S_2O_8^{2-}$ tiene un efecto salino positivo, debido a que el aumento de la energía libre del proceso enmascara el efecto salino negativo en K_{IP} .

Puede pensarse que el uso del tratamiento de Eigen-Fuoss para estimar K_{IP} es una aproximación bastante grosera, sin embargo, incluso en el caso de que estas constantes de equilibrio tuviesen un error de un factor de dos, esto implicaría un error de 2 kJ mol^{-1} en ΔG° , que es pequeño con respecto al valor de esta magnitud para reacciones *lentas* ($\approx 100 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Los resultados que hemos presentado anteriormente se han obtenido a partir de datos cinéticos, es decir, a partir de k_{et} . Por supuesto, como se ha indicado, para deducir estas conclusiones son necesarias algunas aproximaciones. Sin embargo, estas conclusiones están confirmadas mediante datos obtenidos sin ninguna aproximación. Estos datos corresponden a la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(NH_3)_5Ru^{III}(\mu NC)Ru^{II}(CN)_5]^-$ en disoluciones acuosas de $LiNO_3$ cuyas concentraciones varían en el intervalo de $0.2-5 \text{ mol dm}^{-3}$. En estas disoluciones se midió la energía del máximo de la banda de transferencia de carga metal-metal, E_{op} , de este complejo binuclear. En este caso ΔG° se puede estimar mediante las medidas electroquímicas de los potenciales rédox de ambos centros de rutenio. De este modo, λ se puede calcular mediante la ec. 30. Los resultados de estas experiencias confirman que los cambios en ΔG° son mayores que los observados en λ . La variación de la energía libre de reacción es mayor de 3 kJ mol^{-1} cuando pasamos desde una disolución 0.2 mol dm^{-3} de $LiNO_3$ hasta una de concentración 5 mol dm^{-3} de dicha sal, mientras la variación de la energía de reorganización es del orden de 1 kJ mol^{-1} para el mismo intervalo de concentraciones⁴³. Por lo tanto, *se puede concluir que en disoluciones de electrolitos (hasta 5 mol dm^{-3}) los efectos estáticos del disolvente en los procesos de transferencia electrónica están controlados por la componente termodinámica de la energía libre de activación, es*

decir, ΔG^0 .

Con respecto a los efectos del disolvente, como se ha mencionado anteriormente, nuestro grupo ha estado particularmente interesado en disolventes mixtos. El origen de este trabajo fueron los resultados anómalos obtenidos en dichos medios, en el sentido que la reactividad es contraria a la esperada a partir los modelos actuales de los procesos de transferencia electrónica. El objetivo de este trabajo fue confirmar este hecho y cuantificar la desviación de los resultados experimentales respecto de los que predicen estos modelos. En estos estudios se ha puesto de relieve que dichos modelos, que funcionan bien en disolventes puros, cuando se aplican a disolventes mixtos pueden incluso dar resultados cualitativamente erróneos. Esto es debido a que algunos parámetros que caracterizan las propiedades del medio están mal definidos para los disolventes mixtos⁴⁴. Además, las propiedades *dinámicas* de los disolventes puros responden a modelos más bien simples, que resultan ser inadecuados para describir las propiedades dinámicas de los disolventes mixtos⁴⁵.

La selección de los sistemas para el estudio de los efectos del medio en procesos de transferencia electrónica en el caso de disolventes mixtos se llevó a cabo mediante el mismo criterio que en los efectos salinos. De hecho, mucho de los procesos los hemos llevado a cabo desde ambos puntos de vista.

Como ejemplo ilustrativo de la complejidad de los efectos del medio en disolventes mixtos, es de interés señalar que la tendencia en la reactividad en disolventes puros se puede describir mediante el uso de correlaciones (relaciones de energía libre) con uno o dos parámetros, mientras que en los disolventes mixtos estas correlaciones también pueden predecir la tendencia en la reactividad pero el número de parámetros que son necesarios es mayor^{11, 46}. Lo anteriormente citado es también aplicable a cualquier tipo de reacción y no sólo a los procesos de

transferencia electrónica⁴⁷. De este modo, mediante ecuaciones multiparamétricas es posible explicar los efectos del disolvente en mezclas de agua-codisolvente orgánico (metanol, terc-butanol, glicerina, glucosa y sacarosa)¹¹ del tipo:

$$\delta \Delta G^* = A\delta\gamma + B\delta(1/D_s) + C\delta Y + DG^{ex} \quad (34)$$

En esta ecuación δ se refiere a la diferencia entre un parámetro dado en la mezcla y el mismo parámetro en agua (por ejemplo, $\delta\gamma$ es la diferencia entre el factor de Pekar, $1/D_{op} - 1/D_s$, de la mezcla y del agua). En la ec. 34, los términos que contienen γ y $1/D_s$ derivan de la descripción de los efectos del disolvente de acuerdo al modelo continuo. Los dos últimos términos dan idea de interacciones específicas, mediante parámetros específicos del disolvente. El parámetro de Grundwald-Wistein, Y , tiene en cuenta las interacciones de corto alcance, tales como los enlaces de hidrógeno entre los reactivos y el disolvente. El parámetro G^{ex} , es decir, la energía libre de exceso de la mezcla de disolventes, cuantifica las interacciones específicas disolvente-disolvente que pueden influir en la cinética a través del término de la formación de la cavidad. Este término puede ser importante en el caso de la reacción estudiada en la referencia 11, la transferencia electrónica intramolecular que tiene lugar en el complejo binuclear A (sección 1), porque la reacción muestra un alto valor del volumen de activación, $27.3 \pm 0.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ⁴⁸. Este volumen de activación alto y positivo significa que el proceso de activación está acompañado por un movimiento de expansión, es decir, por un proceso de creación de cavidad. En base a esto es razonable esperar que la estructura del disolvente pueda influir en la reactividad. Teniendo en cuenta que la correlación entre la energía libre de exceso, G^{ex} , y los datos cinéticos demuestra la influencia del disolvente en la reactividad⁴⁹, parece razonable utilizar este parámetro para dar cuenta de la influencia tanto de la ruptura como de la reorganización de las interacciones disolvente-

disolvente sobre la reactividad. Los valores de los coeficientes A, B, C y D fueron 11.1, -339.3, 3.24 y -3.77, respectivamente. A partir del coeficiente A se puede calcular la distancia efectiva del proceso de transferencia electrónica, resultando un valor de 4.5 Å para este parámetro. Este valor parece razonable considerando que, como han sugerido Hupp y colaboradores⁵⁰, esta distancia es algo más baja que la distancia geométrica. Por otra parte, el valor negativo del coeficiente D indica que el estado de transición es menos hidrofílico que el estado inicial⁴⁹. De hecho, el estado inicial está constituido por un centro de hierro(II) y otro de cobalto(III), mientras que en el estado de transición, donde se produce una transferencia de carga parcial (virtual) desde el centro de hierro al del cobalto, el hierro será menos negativo y el cobalto será menos positivo. Por tanto, el estado de transición será menos polar que el estado inicial, de acuerdo con el signo del coeficiente D. Esto también podría explicar el signo positivo del coeficiente C, porque se esperaría una fuerte estabilización del estado inicial cuando el poder ionizante del medio aumenta y, por consiguiente, también es esperado un aumento de la barrera de activación. El valor negativo del coeficiente B también se explicaría de la misma forma.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que los tratamientos basados en el modelo continuo del disolvente, aunque cualitativamente son correctos, no pueden explicar la *estructura fina* de los efectos del medio en los disolventes mixtos.

Recientemente los estudios realizados por nuestro grupo se han extendido a los efectos del disolvente sobre los procesos de transferencia electrónica en sistemas microdispersos (disoluciones micelares y microemulsiones)⁵¹. Los resultados obtenidos son menos concluyentes que en los medios anteriores ya que la separación de las componentes de k_{et} en estos sistemas es más difícil. Sin embargo, se puede concluir que estos sistemas microheterogéneos tienen un comportamiento muy parecido a

las disoluciones de electrólitos en lo que se refiere a su influencia sobre las reacciones de transferencia electrónica. Estos estudios son interesante, a pesar de los problemas que presentan en cuanto a la separación de las componentes de k_{et} , debido al efecto que puede tener en la transferencia electrónica el intenso campo eléctrico de la superficie micelar. De hecho, el estudio de los efectos de campos eléctricos en las reacciones de transferencia electrónica es un área de creciente interés debido a su relación con la electrónica molecular².

2.- REACCIÓN DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA ENTRE LOS IONES
 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ Y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$

2.1.-INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este trabajo es la predicción de la energía libre de activación de un proceso de transferencia electrónica a partir de medidas estáticas (ópticas, electroquímicas y/o termodinámicas). En primer lugar se va a comprobar esta hipótesis en una reacción de transferencia electrónica libre de efectos dinámicos del disolvente. Como se ha indicado en el capítulo 1 de esta memoria, una forma de excluir los efectos dinámicos del disolvente sobre los procesos de transferencia electrónica es seleccionar una reacción donde la energía de reorganización interna, λ_{in} , sea grande, como ocurre en el caso de las transferencias electrónicas en las que participan complejos de Co(III) como oxidante, ya que en estas condiciones el factor preexponencial de la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , se puede considerar independiente del disolvente²⁷. Por esta razón la reacción elegida fue la oxidación del ión $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ por el complejo $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}$.

2.2.-PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1.-Reactivos

Los complejos $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ y $\text{K}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ empleados fueron de las marcas Fluka P.A., Merck P.A. e ICN Biomedical P.A., asimismo, los complejos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ utilizados fueron de la marca Alfa P.A., y se usaron sin ninguna purificación posterior. Los complejos $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se emplearon como sales sódicas y potásicas, respectivamente, para evitar problemas de solubilidad.

El complejo trifluorometanosulfonato de pentaamindimetilsulfóxido cobalto (III), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, se sintetizó de acuerdo con el procedimiento empleado por Dixon⁵² que consta de las siguientes etapas:

Síntesis del complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Se disuelven 5 gr. de CoCO_3 en 15 ml. de HCl concentrado y 35 ml. de agua, y se filtra para retirar el óxido que no se ha disuelto procedente del carbonato de partida. A esta disolución se le añaden 5 gr. de NH_4Cl y 50 ml de NH_3 del 30%. La disolución resultante se enfría en un baño de hielo y se le añade lentamente, con agitación, 80 ml. de peróxido de hidrógeno 6%. Cuando la oxidación es completa se le pasa una corriente de aire durante 1 hora.

La disolución anterior se neutraliza con HCl concentrado. Como, una vez alcanzado el punto de neutralización, queda complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ sin disolver, es necesario añadir 20 ml. de HCl concentrado y calentar al baño María la suspensión resultante durante 2 horas.

Se filtra el producto y se lava con agua para eliminar el complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ que no ha reaccionado y se seca con etanol del 95% y éter dietílico. Finalmente, se seca en una estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ entre 4 a 8 horas.

Síntesis del complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{OSO}_2\text{CF}_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Se disuelven 5 gr. de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ seco en 50 gr. de ácido trifluorometanosulfónico, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, en un matraz de fondo redondo de 3 bocas (150 ml.) equipado con un agitador y un termómetro. La disolución se calienta hasta $90\text{ }^\circ\text{C}$ usando una manta calefactora y se le pasa una corriente de nitrógeno para eliminar el HCl que se genera.

Para comprobar que todo el HCl se ha eliminado, se pasa el flujo de salida de nitrógeno a través de una disolución de AgNO_3 . Si precipita AgCl se continúa calentando hasta que la prueba sea negativa. Una vez que todo el HCl se ha eliminado, se enfría la disolución a temperatura ambiente y se le añade lentamente 0.5 l de éter dietílico anhidro en un erlenmeyer de 1 litro. Se tapa y se agita durante 1 hora.

El precipitado resultante de color rosa se filtra, se lava con éter y se seca a vacío sobre P_2O_5 .

Síntesis del complejo $[Co^{III}(NH_3)_5DMSO](CF_3SO_3)_3$

Una disolución que contiene 3 gr. $[Co^{III}(NH_3)_5OSO_2CF_3](CF_3SO_3)_2$ en 10 ml. de dimetilsulfóxido se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente y se lava con 20 ml. de etanol en un embudo de decantación (1 litro).

Se añade 0.6 l de éter lentamente y con fuerte agitación, apareciendo una fase de DMSO aceitosa de color rojo. La fase etérea se separa por medio de un filtro de placa porosa (porosidad 4). El residuo aceitoso se redisuelve en 20 ml. de etanol, y el complejo se reprecipita añadiendo 0.6 l de éter.

El precipitado se filtra, se lava con éter y se seca al aire. Este producto se disuelve en 30 ml. de agua y después de la adición de una disolución acuosa de $NaCF_3SO_3$ concentrada precipitan cristales de color rojo-violeta en frío. El precipitado se recoge, se lava con una pequeña cantidad de una disolución etanol-éter 50% (v/v) y se seca a vacío sobre P_2O_5 .

Los resultados del análisis químico del complejo concordaron con los valores esperados para la especie $CoC_5H_{21}N_5F_9O_{10}S_4$

Valores esperados: 8.97%C, 3.16%H, 10.46%N

Valores encontrados: 9.2%C, 2.9%H, 9.7%N

El espectro UV-visible obtenido presenta dos picos a longitudes de onda, λ_{max} , 351 y 518 nm, respectivamente ($\epsilon_{max} = 60.0$ y $62.9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente en buena concordancia con los publicados 60.2 y $60.8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)⁵². Para caracterizar este compuesto también, se realizó una experiencia cinética. De acuerdo con la ref. 53, la constante de

velocidad de la transferencia electrónica, k_{et} , en agua es de $0.20 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$ y la obtenida con el complejo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ previamente sintetizado fue de $0.26 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$ a 298.2 K.

El complejo tetrafluoroborato de pentaamindimetilsulfóxidorutenio (II), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{BF}_4)_2$, se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito por Ford⁵⁴ para el complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}](\text{ClO}_4)_2$ (donde py = piridina), porque la síntesis del complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{BF}_4)_2$ descrita en la ref. 55 fue infructuosa:

Síntesis del complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{BF}_4)_2$

Se mezclan 0.2 gr. de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ con 4 ml. de agua que contiene 0.31 gr. de trifluoroacetato de plata y tras filtración se obtiene una disolución de color amarillo que contiene el complejo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{COO})_2$.

El complejo de rutenio (III) se reduce con amalgama de zinc en presencia de un exceso de dimetilsulfóxido (0.99 gr.) con agitación constante. Después de aproximadamente 30 minutos se añade una disolución saturada de NaBF_4 y se introduce en un baño de hielo-sal hasta ver la aparición de un precipitado amarillo pálido. Este precipitado se filtra, se lava con agua, etanol y acetona, y se seca a vacío sobre P_2O_5 .

El espectro UV-visible del complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{BF}_4)_2$, en HCl 0.1 mol dm^{-3} , muestra dos picos: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 2.7 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) y $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 250 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) en buena concordancia con los valores esperados⁵⁵: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 2.6 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) y $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 240 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

Disolventes

Los estudios cinéticos, espectroscópicos y las medidas electroquímicas se han realizado en mezclas agua-codisolvente orgánico.

Los codisolventes empleados fueron: etilenglicol, glucosa, metanol y acetonitrilo de las marcas Merck, Sigma-Aldrich y Fluka, respectivamente, y calidad para análisis (P.A), sin ninguna purificación posterior. Las mezclas se prepararon por pesada, las constantes dieléctricas, D_s , a 298.2 K de dichas mezclas están recogidas en las Tablas 1, 2, 3 y 4. Los tantos por ciento en peso del componente orgánico de los disolventes para cada constante dieléctrica se tomaron de la literatura ⁵⁶.

Asimismo, en estas tablas se muestran los índices de refracción de dichos medios, n , que fueron medidos con un refractómetro Atago Abbé a 298.2 K, y los factores de Pekar, $\gamma = 1/n^2 - 1/D_s$.

Otros compuestos empleados

Los compuestos NaClO_4 y $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ utilizados fueron de la marca Merck P.A. y el ligando dimetilsulfóxido (DMSO) de la misma marca y calidad para síntesis.

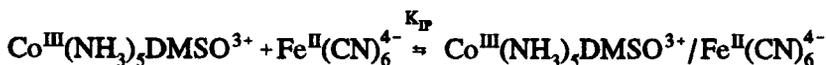
El agua empleada para preparar las disoluciones se obtuvo con un sistema Millipore Milli-Q Water System. La conductividad del agua fue siempre menor que 10^{-6} S m^{-1} .

2.2.2.-Cinética

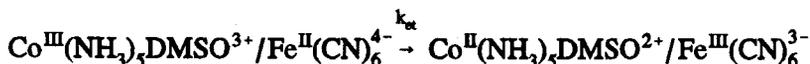
Como se ha indicado anteriormente se ha estudiado la cinética de la reacción entre los complejos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en una serie de mezclas agua-codisolvente orgánico. La reacción elegida para este estudio sigue el mecanismo indicado a continuación en el Esquema 1:

Esquema 1

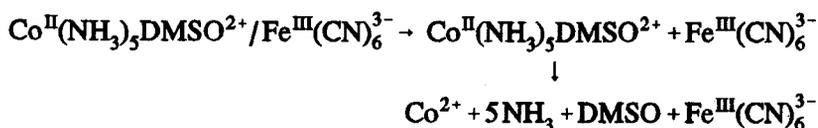
1.-Formación del complejo precursor.



2.-Transferencia electrónica.



3.-Formación de productos a partir del complejo sucesor.



Las experiencias cinéticas se realizaron en un espectrofotómetro Stopped-Flow de Hi-Tech o uno Hitachi, modelo 150-20 UV-visible. En la mezcla de las disoluciones de los reactivos para las reacciones seguidas con el espectrofotómetro Hitachi se utilizó un accesorio de mezclado rápido manual Hi-Tech, ya que el tiempo de vida media del proceso era comparable al tiempo de mezclado. Para termostatar las muestras se utilizó un termostato Julabo U-3 que permitió fijar la temperatura en 298.2 ± 0.1 K. En el caso de las experiencias efectuadas en el espectrofotómetro Stopped-Flow la termostatación se llevó cabo mediante el termostato que lleva incluido el citado aparato.

La cinética se siguió midiendo la absorbancia a 420 nm, que corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ formado durante la reacción. 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 del ión $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ por el oxígeno del aire disuelto. La concentración del complejo de Co(III) utilizada fue siempre de $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. En todas las cinéticas se empleó un exceso del complejo $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ para que la cinética transcurriera en condiciones de pseudoprimer orden ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}] = 6 \cdot 10^{-3}$ y $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

Se añadió a las disoluciones de reactivos $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ para prevenir la precipitación de $\text{Co}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$. De esta manera, en efecto, el Co^{2+} producido forma el complejo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{edta})^{2-}$ evitándose así la perturbación antes indicada. Experiencias previas demostraron que la velocidad de reacción no se veía afectada por el cambio de concentración de $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ desde $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ hasta $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. En todas las experiencias se utilizó una concentración de $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para esta especie.

La fuerza iónica muestra una clara y típica influencia sobre la constante de velocidad observada. Para evitar esta influencia, las medidas cinéticas se realizaron a fuerza iónica constante e igual a $0.069 \text{ mol dm}^{-3}$ mediante la adición de una cantidad de perclorato sódico adecuada para las experiencias cinéticas en presencia de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a la concentración de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Cuando la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ fue $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ la fuerza iónica es la correspondiente a los propios reactivos y al EDTA añadido.

Las constantes de velocidad de pseudoprimer orden, k_{obs} , fueron obtenidas a partir de las pendientes de $\ln(A_\infty - A_t)$ frente al tiempo. Se comprobó la existencia de una buena correlación lineal para, al menos, una vida media en las mezclas ricas en codisolvente orgánico y para, al menos, tres vidas medias en el resto. Cada experiencia cinética se llevó a cabo entre seis y diez veces con los mismos reactivos. La reproducibilidad entre las constantes de velocidad observadas fue mejor del 5%.

De acuerdo con el esquema propuesto para la reacción en estudio, cuando uno de los reactivos está en gran exceso con respecto al otro, la constante de velocidad observada depende de la concentración del reactivo en exceso, según la ec. 6:

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

si $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}] \gg [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}]$ (ver Esquema 1). En la ecuación anterior K_{IP} es la constante de equilibrio de formación del complejo precursor (etapa 1) y k_{et} es la constante de velocidad de transferencia electrónica (etapa 2).

La determinación experimental de la constante de equilibrio de formación del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ no puede realizarse debido a que la reacción de transferencia electrónica descrita ocurre rápidamente. No obstante, la obtención de K_{IP} para el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ si es posible porque en este caso no hay reacción. Para este par iónico el valor de la constante de asociación en agua a una fuerza iónica 0.1 mol dm^{-3} fue $4800 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ⁵⁷. Si se considera que las interacciones electrostáticas en la formación de este par iónico son predominantes, la constante de asociación para el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ deberá ser aproximadamente igual que para el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. En estas circunstancias, como la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ utilizada en las medidas es $\geq 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_{\text{IP}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}] \gg 1$. Cuando se cumple la condición anterior la ec. 6 predice un comportamiento de saturación, y en el límite:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}}$$

En las condiciones de fuerza iónica utilizada en este estudio, $I = 0.069 \text{ mol dm}^{-3}$, el intervalo de concentraciones de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en el cual se encuentra la saturación es $4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para el agua. Para los

demás disolventes fue $2 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} . Consecuentemente, las experiencias cinéticas dan directamente la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} . Estas constantes están resumidas en las Tablas 1, 2, 3 y 4.

Tabla 1.- Constantes de velocidad de la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, k_{et} , constantes dieléctricas, D_s , índices de refracción, n , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua/etilenglicol a 298.2 K.

%W	D_s	n	γ	$10k_{\text{et}}/\text{s}^{-1}$
0	78.5	1.3325	0.5505	2.5
10	75.6	1.3418	0.5422	3.4
20	72.8	1.3517	0.5336	4.6
30	69.8	1.3616	0.5251	6.5
40	66.6	1.3720	0.5162	9.0
50	63.2	1.3813	0.5083	22
60	59.6	1.3921	0.4992	48
70	54.7	1.4018	0.4906	65
80	49.3	1.4114	0.4817	84

Tabla 2.- Constantes de velocidad de la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, k_{et} , constantes dieléctricas, D_s , índices de refracción, n , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua/acetonitrilo a 298.2 K.

%W	D_s	n	γ	$10k_{\text{et}}/\text{s}^{-1}$
0	78.5	1.3325	0.5505	2.5
10	74.7	1.3368	0.5462	6.2
20	70.2	1.3408	0.5420	15
30	65.4	1.3431	0.5391	60
40	60.5	1.3441	0.5370	115
50	55.7	1.3447	0.5351	142

Tabla 3.- Constantes de velocidad de la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, k_{et} , constantes dieléctricas, D_s , índices de refracción, n , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua/metanol a 298.2 K.

%W	D_s	n	γ	$10k_{\text{et}}/\text{s}^{-1}$
0	78.5	1.3325	0.5505	2.5
10	74.0	1.3354	0.5473	4.9
20	69.2	1.3381	0.5440	15
30	64.3	1.3407	0.5408	36
40	59.6	1.3425	0.5381	83

Tabla 5.- Constantes de velocidad de la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, k_{et} , constantes dieléctricas, D_s , índices de refracción, n , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua/glucosa a 298.2 K.

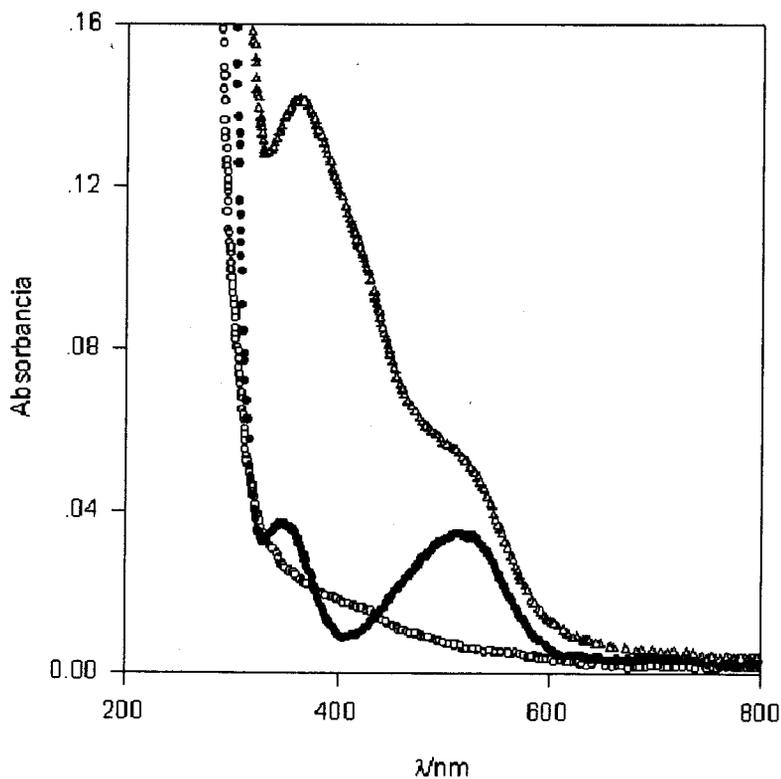
%W	D_s	n	γ	$10k_{\text{et}}/\text{s}^{-1}$
0	78.5	1.3325	0.5505	2.5
6.44	77.2	1.3420	0.5423	2.6
13.11	75.4	1.3521	0.5337	2.3
19.55	73.5	1.3623	0.5252	2.4
25.99	71.6	1.3733	0.5163	2.0
37.72	67.9	1.3949	0.4992	1.8
49.22	63.6	1.4177	0.4818	1.9

2.2.3.-Espectros

El espectro del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico usadas como medio de reacción 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 $\text{K}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. En la Figura 5 puede verse el espectro de la mezcla de los reactivos y el espectro de cada uno de ellos en la mezcla agua/etilenglicol, $D_s = 49.3$. Las disoluciones de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y de la mezcla de reactivos se aislaron de la luz, antes de registrar los espectros, debido a su fotosensibilidad⁵⁸. Los espectros del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/$

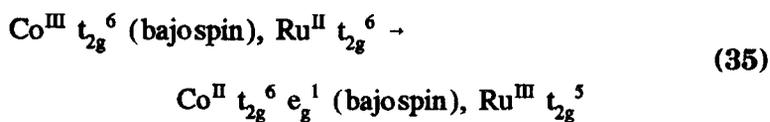
Figura 5.- Espectros para la mezcla agua/etilenglicol $D_8= 49.3$: $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ (\bullet); $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ (\circ); y espectro resultante al mezclar dichos reactivos (Δ).



$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ fueron obtenidos mediante la sustracción de los espectros de los reactivos del espectro correspondiente a la mezcla de éstos. La banda de transferencia de carga metal-metal correspondiente a este par iónico presenta un máximo a una longitud de onda que depende del disolvente, con un coeficiente de absorción molar $\epsilon_{\text{max}} = 179 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ que es independiente de la cantidad de codisolvente orgánico añadido al medio.

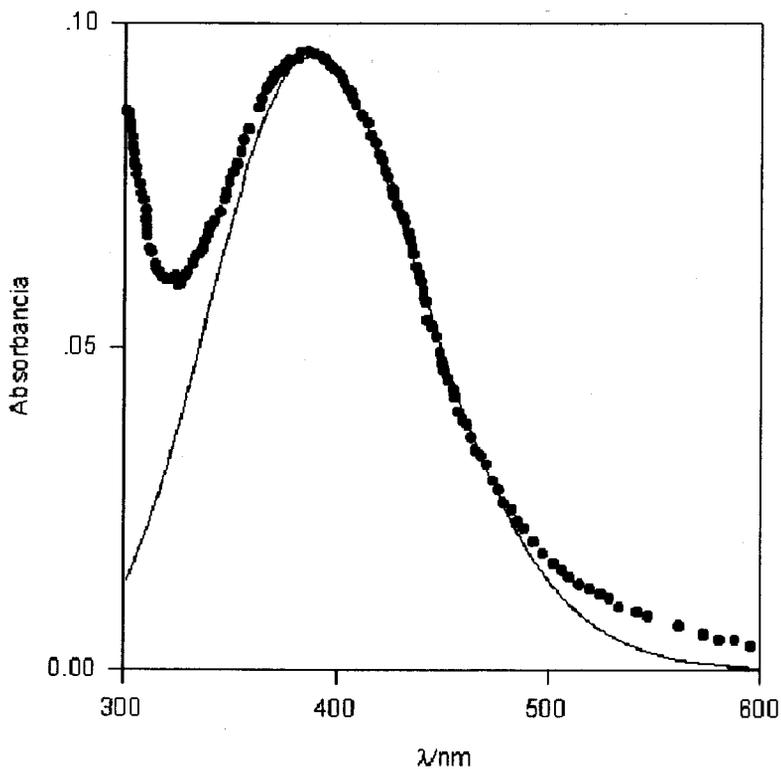
Para comprobar si la formación del par iónico es completa, se efectuaron algunas experiencias manteniendo constante la concentración del complejo de cobalto, $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, y usando $4 \cdot 10^{-3}$ y $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ del complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. De estos experimentos se dedujo que la formación del par iónico era completa para las concentraciones anteriores, dada la reproducibilidad de la longitud de onda del máximo de la banda ($\pm 2 \text{ nm}$), de la anchura de banda ($\pm 100 \text{ cm}^{-1}$) y del valor de la absorbancia en el máximo (± 0.005). Para todas las experiencias se eligió la concentración más alta para el complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Las condiciones experimentales son iguales a las usadas en las experiencias cinéticas.

El par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ presenta una banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) correspondiente al proceso:



En la Figura 6 se recoge un ejemplo típico de esta banda. Las Tablas 5, 6, 7 y 8 recogen los valores de $E_{\text{op}}^{\text{exp}} = h\nu_{\text{max}}$, energía correspondiente al máximo de absorbancia de la banda en los diferentes medios después del tratamiento de deconvolución del espectro de transferencia de carga⁵⁹. El tratamiento de deconvolución consiste en un método iterativo que simula la banda del par iónico que mejor se ajusta a la experimental, según la ecuación:

Figura 6.- Banda MMCT experimental (●) y deconvolucionada (—) que corresponde al par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en la mezcla agua/etilenglicol, $D_s = 49.3$.



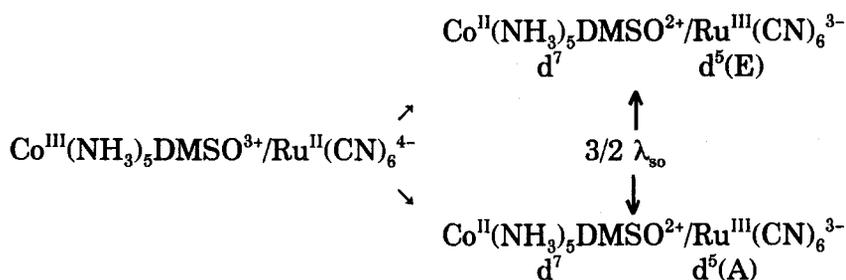
$$A = A_{\max} \exp \left\{ -\ln 2 \left(\ln \left[1 + \frac{2(\lambda_{\max} - \lambda)}{\lambda_{\max} \lambda} \frac{kb}{\Delta \nu_{1/2}} \right] / b \right)^2 \right\} \quad (36)$$

donde A es la absorbancia de la especie, λ es la longitud de onda, $\Delta \nu_{1/2}$ es la anchura de banda a la semialtura de la misma, b es el coeficiente de asimetría de la banda y k es una constante de proporcionalidad entre la anchura de banda y la longitud de onda (con $k = 10^4$ kK nm, $\Delta \nu_{1/2}$ y λ están expresadas en kilokaisers, kK, y nanómetros, respectivamente). Este tratamiento se utilizó para optimizar los valores de la energía del máximo de la banda MMCT, $E_{\text{op}}^{\text{exp}}$.

La energía correspondiente al máximo de absorbancia de la banda, $E_{\text{op}}^{\text{exp}}$, debe ser corregida de la contribución del acoplamiento spin-órbita, λ_{so} , haciendo uso de la siguiente ecuación:

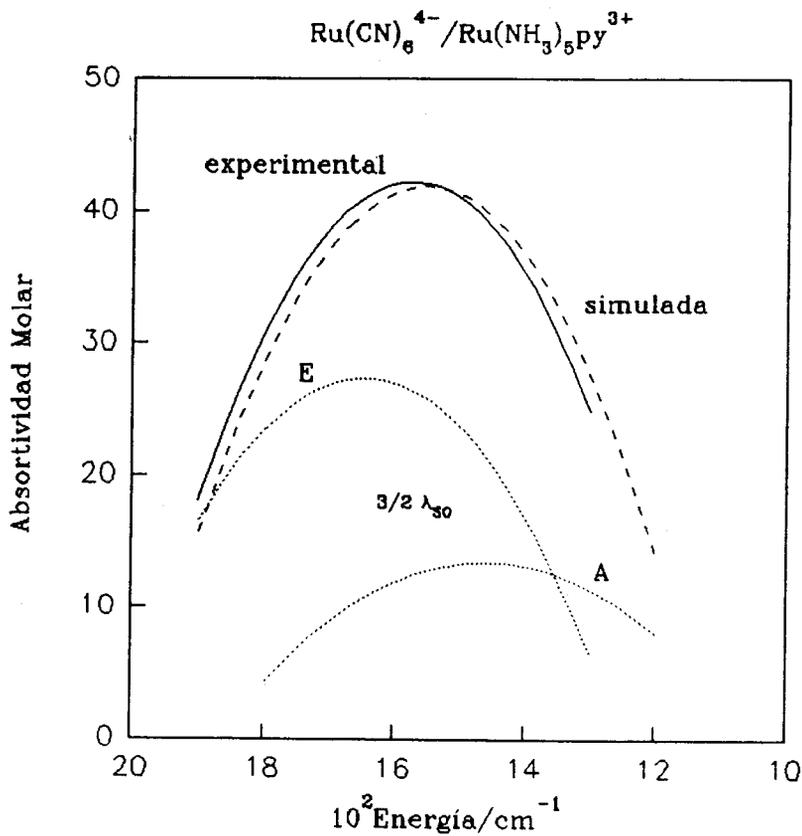
$$E_{\text{op}} = E_{\text{op}}^{\text{exp}} - \lambda_{\text{so}} \quad (37)$$

Este término surge debido a que en el caso del complejo $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ el estado d^5T del metal se desdobra por acoplamiento spin-órbita en un estado E de más alta energía y en un estado A de más baja energía⁶⁰.



Por tanto, la banda de transferencia de carga experimental corresponde al solapamiento de estas bandas. Los estados E y A están a una energía $\lambda_{\text{so}}/2$ más alta y λ_{so} más baja que el máximo observado en la banda experimental (véase Figura 8 tomada de la Ref. 60).

Figura 7.- Banda de transferencia de carga metal-metal experimental (—) y simulada (---) del par iónico $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$.



Como en la transferencia electrónica térmica el electrón transferido va al estado de más baja energía A, se debe eliminar la contribución del acoplamiento spin-órbita de los valores de E_{op}^{exp} (ver ec. 37). Para este propósito se ha utilizado un valor para λ_{so} de $1250 \text{ cm}^{-1} = 14.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶¹. Estos valores de la energía del máximo de absorbanca así corregidos se recogen en las Tablas 5, 6, 7 y 8 como E_{op} .

Tabla 5.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en las distintas mezclas agua/etilenglicol estudiadas a 298.2 K.

%W	$E_{op}^{exp}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{op}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	318.0	303.0
10	317.0	302.0
20	316.8	301.8
30	316.5	301.5
40	312.6	298.0
50	311.6	297.0
60	310.6	296.0
70	309.7	295.0
80	309.0	294.0

Tabla 6.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en las distintas mezclas agua/acetonitrilo estudiadas a 298.2 K.

%W	$E_{\text{op}}^{\text{exp}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	318.0	303.0
10	317.0	302.0
20	314.0	299.0
30	315.2	300.0
40	314.8	299.9
50	315.1	300.2

Tabla 7.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en las distintas mezclas agua/metanol estudiadas a 298.2 K.

%W	$E_{\text{op}}^{\text{exp}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	318.0	303.0
10	322.0	307.0
20	321.0	306.0
30	321.5	306.6
40	325.0	310.0

Tabla 8.— Datos espectroscópicos de la banda MMCT del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en las distintas mezclas agua/glucosa estudiadas a 298.2 K.

%W	$E_{\text{op}}^{\text{exp}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	318.0	303.0
6.44	319.4	304.5
13.11	319.2	304.3
19.55	320.6	305.7
25.99	319.4	304.5
37.72	318.4	303.5
49.22	318.3	303.4

El espectro del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en agua se obtuvo por el mismo procedimiento utilizando un exceso del complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}). La concentración del complejo $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ usada fue de $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} . La banda MMCT de este par iónico en agua presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 539 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 52$ mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$).

2.2.4.—Electroquímica

Además del estudio cinético y espectroscópico de la reacción, y con objeto de conocer la energía libre del proceso de transferencia electrónica estudiado, que es necesaria para la interpretación de los resultados, se realizaron también medidas electroquímicas para los pares rédox:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$.

En estas medidas se emplearon los complejos $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}$, que son las formas más estables de cada una de las parejas rédox. El objetivo fundamental de estas medidas electroquímicas era obtener los potenciales estándar formales, E° , de los pares antes mencionados.

Sistema electroquímico

Para estas medidas se ha utilizado 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), voltametría de pulso diferencial (VPD), voltametría de onda cuadrada (VOC), 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 de esta forma la temperatura en 298.2 ± 0.1 K. El cierre hermético de la célula se consigue con un tapón de cinco bocas con aberturas estándares, que permiten la entrada simultánea del electrodo de trabajo, del electrodo de referencia, del electrodo auxiliar y de la entrada y salida de nitrógeno. Todas las medidas se realizaron a 298.2 ± 0.1 K.

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. Este se introduce en la célula de medida usando una camisa con 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, también Metrohm. Por último, el electrodo indicador o de trabajo utilizado ha sido un electrodo

de carbón vitrificado.

Determinación de potenciales rédox

Las experiencias electroquímicas para determinar el potencial rédox de las especies anteriores se realizaron mediante voltametría cíclica lineal. La concentración empleada para cada una de las especies fue de $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} . También, para evitar la migración de estos iones, se añadió a las disoluciones ClO_4Na como electrólito de fondo a la concentración de 0.1 mol dm^{-3} .

Cuando se utiliza la técnica de voltametría cíclica lineal los datos de corriente y potencial se someten a un análisis convolutivo. La convolución de los datos de intensidad de corriente frente a 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

$$E_{1/2} = E_{i=0} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_L - I_{i=0}}{I_{i=0}} \right) \quad (38)$$

2.-Proceso catódico

$$E_{1/2} = E_{i=0} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_L - I_{i=0}}{I_{i=0}} \right) \quad (39)$$

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 $E_{i=0}$.

El potencial estándar formal se obtiene de la siguiente ecuación:

$$E^{\circ'} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}} \right) \quad (40)$$

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, $E^{\circ'} \approx E_{1/2}$.

En las Tablas 9, 10, 11 y 12 se recogen los potenciales estándar formales, $E^{\circ'}$, frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{DMSO}^{3+/2+}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en las diferentes mezclas agua/codisolvente orgánico estudiados. Estos valores se obtienen corrigiendo los potenciales rédox determinados experimentalmente del efecto de la fuerza iónica (desde un valor de $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ correspondiente a las medidas electroquímicas hasta el valor de ésta en las experiencias cinéticas y espectroscópicas $I = 0.069 \text{ mol dm}^{-3}$). Para esta corrección se empleó la ecuación de Debye-Hückel extendida.

Tabla 9.- Potenciales estándar formales de los pares rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ (E_1°), $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (E_2°) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (E_3°), respecto al ENH en las distintas mezclas acuosas de etilenglicol a 298.2 ± 0.1 K.

%W	E_1°/V	E_2°/V	E_3°/V
0	0.981	0.919	0.449
10	0.984	0.906	0.419
20	0.982	0.895	0.405
30	0.976	0.885	0.394
40	0.968	0.870	0.384
50	0.965	0.852	0.360
60	0.966	0.842	0.338
70	0.969	0.817	0.318
80	0.968	0.805	0.299

Tabla 10.- Potenciales estándar formales de los pares rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ ($E_1^{\circ'}$), $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($E_2^{\circ'}$) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($E_3^{\circ'}$), respecto al ENH en las distintas mezclas acuosas de acetonitrilo a 298.2 ± 0.1 K.

%W	$E_1^{\circ'}/\text{V}$	$E_2^{\circ'}/\text{V}$	$E_3^{\circ'}/\text{V}$
0	0.981	0.919	0.449
10	0.989	0.885	0.388
20	0.986	0.857	0.344
30	0.980	0.831	0.322
40	0.974	0.810	0.310
50	0.964	0.799	0.301

Tabla 11.- Potenciales estándar formales de los pares rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ ($E_1^{\circ'}$), $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($E_2^{\circ'}$) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($E_3^{\circ'}$), respecto al ENH en las distintas mezclas acuosas de metanol a 298.2 ± 0.1 K.

%W	$E_1^{\circ'}/\text{V}$	$E_2^{\circ'}/\text{V}$	$E_3^{\circ'}/\text{V}$
0	0.981	0.919	0.449
10	0.976	0.895	0.394
20	0.977	0.872	0.376
30	0.970	0.835	0.345
40	0.974	0.814	0.316

Tabla 12.- Potenciales estándar formales de los pares rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{DMSO}^{3+/2+}$ (E_1°), $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (E_2°) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (E_3°), respecto al ENH en las distintas mezclas acuosas de glucosa a 298.2 ± 0.1 K.

%W	E_1°/V	E_2°/V	E_3°/V
0	0.981	0.919	0.449
10	0.977	0.912	0.433
20	0.979	0.918	0.448
30	0.981	0.934	0.440
40	0.985	0.922	0.442
50	0.990	0.921	0.462
60	0.994	0.937	0.452

2.3.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con el modelo clásico de Marcus, al que nos hemos referido en la introducción, la constante de velocidad de un proceso de transferencia electrónica se expresa según la ec. 9 ⁴:

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

Donde, κ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónica, v_n es el factor de frecuencia nuclear y ΔG^* es la energía libre de activación. Esta energía según el modelo de Marcus-Hush está dada por la ec. 10:

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

En la ec. 10, ΔG° es la energía libre correspondiente al proceso:



y λ es la energía de reorganización. Esta energía contiene dos contribuciones, una derivada de la reorganización de las distancias de los modos internos de vibración de los reactivos, λ_{in} , y otra originada por la reorganización del disolvente, λ_{out} . Si no hay acoplamiento, aproximación empleada habitualmente, la energía de reorganización total, λ , es :

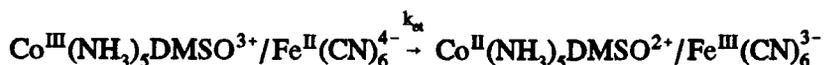
$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (42)$$

Para estudiar la influencia del medio en los procesos de transferencia electrónica (objetivo de este trabajo), es necesario tener en cuenta que el disolvente influye en k_{et} a través de los términos preexponencial y exponencial (ec. 9). Los efectos dinámicos del disolvente afectan sobre todo al factor preexponencial a través del factor de frecuencia nuclear, y los efectos estáticos influyen especialmente en el término exponencial a través de ΔG° y λ .

Esta primera parte del trabajo se ha centrado en el estudio del efecto del disolvente sobre el término exponencial de k_{et} . Para conseguir este objetivo el sistema reactivo ha de elegirse adecuadamente. En general, las reacciones de transferencia electrónica adecuadas para el estudio de los efectos estáticos del disolvente deben ser reacciones *lentas*, ya que, o bien, serán procesos fuertemente no adiabáticos ($\kappa_{el} \approx 10^{-4}$), esto es, con un valor pequeño del factor preexponencial, o bien, procesos en los que la energía de reorganización interna sea elevada, y por consiguiente, también será grande la energía de activación. Las reacciones en las que participan el $S_2O_8^{2-}$ y la mayoría de los complejos de cobalto cumplen esta condición^{30, 62}. En estas circunstancias, de acuerdo con Sumi y Marcus²⁷, puede considerarse que:

$$\nu_n = \nu_{in}$$

esto es, el factor de frecuencia nuclear, ν_n , sólo depende de la frecuencia media de los modos vibracionales internos, ν_{in} , que contribuyen a λ_{in} , que habitualmente se suponen independiente del medio. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el término preexponencial, $\kappa_{el}\nu_n$, va a ser constante, aunque el disolvente cambie²⁷. En consecuencia, la subsiguiente discusión va a estar centrada sobre la influencia del medio sobre el factor exponencial de la ec. 9, es decir, sobre la energía libre de activación, ΔG^\ddagger . Como se desprende de la ec. 10 el medio va a afectar a λ y a $\Delta G^{\circ'}$ y de ahí a ΔG^\ddagger y a k_{et} . Todas estas magnitudes corresponden el proceso que se indica en la ec. 41, el cual en el caso de la reacción en estudio es:



En la introducción se indicó que uno de los objetivos de este trabajo es la estimación de la ΔG^\ddagger de los procesos de transferencia electrónica utilizando la ec. 10. Para ello, es necesario la determinación de λ e $\Delta G^{\circ'}$. En este sentido, un sistema reactivo en el cual pueda observarse una transición MMCT⁶³ es útil dado que ambas magnitudes (λ e $\Delta G^{\circ'}$) pueden obtenerse, en principio, utilizando el modelo de Hush³² (ec. 30 y 31):

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^{\circ'}$$

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

donde $\Delta\nu_{1/2}$ es la anchura de la banda MMCT a la semialtura de la misma.

Sin embargo, en un trabajo anterior¹⁰ se puso de manifiesto que la ec. 31 sobreestima la energía de reorganización. Esto es debido a que la anchura de la banda experimental es mayor que la correspondiente a la banda MMCT del par iónico (complejo precursor) considerado. Efectos derivados de la anarmonicidad de las vibraciones del disolvente y de la no homogeneidad microscópica del medio (agua+codisolvente orgánico) se consideraron el origen de la sobreanchura encontrada en las bandas MMCT.

En este estudio, por las razones antes aludidas en relación a la anchura de banda, la energía de reorganización se ha obtenido utilizando la ec. 30. Esta ecuación se puede aplicar siempre que la interacción con el disolvente sea lo bastante fuerte como para asegurar una banda sin estructura⁶⁴. No obstante, en relación a la ec. 30 hay cierta controversia, ya que está escrita en términos de energía (E_{op}) y de energía libre (ΔG° y λ). Por esta razón ha sido puntualizado que en el segundo miembro de la ec. 30, las magnitudes ΔG° y λ deberían ser sustituidas por los correspondientes términos energéticos. Sin embargo, Marcus y Sutin⁶⁵ han sugerido convincentemente que los parámetros ΔG° y λ pueden ser considerados como energías libres, tal y como aparecen en la ec. 30. En este sentido puede argüirse 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° y λ , deberán ser pequeños. Desde luego, en una transferencia eléctrica óptica los núcleos están congelados de ahí que el cambio de entropía correspondiente sería:

$$\Delta S = R \ln \frac{\Omega^{exc}}{\Omega^g} \quad (43)$$

donde Ω representa la multiplicidad de spin de los estados excitado 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° y λ como energías libres de acuerdo con Marcus y Sutin⁶⁵.

Además la ec. 30 puede aplicarse en rigor solamente cuando la interacción entre los centros dador y aceptor sea relativamente débil³⁴. Una medida de esta interacción se puede obtener a partir de la energía de deslocalización, H_{ab} . La energía del acoplamiento entre los centros metálicos, H_{ab} , involucrados en la transición óptica está relacionada con la intensidad de la banda de absorción por la ec. 32:

$$H_{ab} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2}}{r} (\epsilon_{max} \nu_{max} \Delta \nu_{1/2})^{1/2}$$

donde ν_{max} (cm^{-1}) es la frecuencia del máximo de absorción de la banda, ϵ_{max} es el coeficiente de absorción molar en dicho máximo y r es la distancia de máxima aproximación entre el dador y el aceptor expresada en angstroms.

Por otra parte, el grado de deslocalización está relacionado con H_{ab} a través de la ecuación:

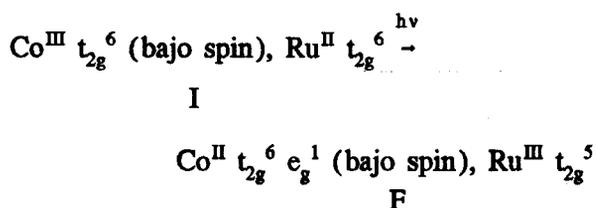
$$\alpha^2 = \left(\frac{H_{ab}}{\nu_{max}} \right)^2 \quad (44)$$

En el caso del par iónico $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Ru^{II}(CN)_6^{4-}$ $\epsilon_{max} = 179 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{max} = 26603 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \nu_{1/2} = 8793 \text{ cm}^{-1}$ y $r = 8 \text{ \AA}$ en agua⁶⁰, $H_{ab} = 524 \text{ cm}^{-1}$ y $\alpha^2 = 3.9 \cdot 10^{-4}$. De acuerdo, con estos valores el par iónico estudiado puede considerarse de tipo II según la clasificación de Robin y Day⁶⁶. En estas condiciones, la ec. 30 puede aplicarse a la transferencia electrónica óptica en el par iónico $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Ru^{II}(CN)_6^{4-}$. En el caso del par iónico $Ru^{III}(NH_3)_6^{3+}/Ru^{II}(CN)_6^{4-}$ $\epsilon_{max} = 52 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{max} = 18553 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \nu_{1/2} = 7031 \text{ cm}^{-1}$ y $r = 8 \text{ \AA}$ en agua⁶⁰, $H_{ab} = 211 \text{ cm}^{-1}$ y $\alpha^2 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ en agua.

Por consiguiente, la ec. 30 es también aplicable a la transferencia electrónica óptica en el par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Este par iónico se utilizó también por razones que veremos posteriormente.

Determinación de ΔG° y λ

De acuerdo a lo indicado en la parte experimental la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ corresponde al proceso (ec. 35):



La energía libre de este proceso, $\Delta G^{\circ'}$, está relacionada con la energía libre de reacción, ΔG° , por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + w_p - w_r \quad (45)$$

siendo, w_r el trabajo de formación del par iónico en el estado inicial, I, a partir de los reactivos separados y w_p es el equivalente para la formación del par iónico en el estado final, F, a partir de los productos separados. Los términos de trabajo se pueden calcular de acuerdo al tratamiento de Eigen-Fuoss⁶⁷:

$$w = \frac{z_i z_j e^2 N_A}{D_s r (1 + \kappa r)} \quad (46)$$

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 (para esta distancia se ha tomado un valor de 8 Å, que corresponde a la suposición de que el complejo

$\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ se aproxima al complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ por los ligandos amonio^{60, 61}). κ es la inversa de la longitud de Debye:

$$\kappa = \beta I^{1/2} \quad \beta = \left(\frac{8 \pi N_A^2}{1000 D_s k_B T} \right)^{1/2} \quad (47)$$

La energía libre de reacción, ΔG° , es función de los potenciales rédox de los pares dador y aceptor:

$$\Delta G^\circ = -nF \left[E^\circ(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}) - E^\circ(\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}) \right] \quad (48)$$

Los potenciales del par $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ se han determinado experimentalmente en todos los medios estudiados y sus valores se recogen en las Tablas 9-12 como E_2° . Sin embargo, el potencial estándar formal del par $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ no se puede determinar experimentalmente mediante ninguna técnica electroquímica porque es irreversible electroquímicamente como la mayoría de los complejos de cobalto (una vez que se forma el complejo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}$ se descompone (ver Esquema 1)). Por esta razón, se ha utilizado un procedimiento indirecto para obtener ΔG° para la transferencia electrónica óptica (ec. 35), que se describe a continuación.

Sean dos transferencias electrónicas ópticas I y II, de acuerdo a la ec. 30, se cumple:

$$\Delta G^\circ_{\text{I}} - \Delta G^\circ_{\text{II}} = [E_{\text{op}}^{\text{I}} - E_{\text{op}}^{\text{II}}] - [\lambda_{\text{I}} - \lambda_{\text{II}}] \quad (49)$$

I simboliza la transferencia electrónica en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y II la transferencia electrónica $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

Esta ecuación permite calcular la energía libre de reacción de la transferencia electrónica I, $\Delta G^\circ_{\text{I}}$, si se conocen los valores de las otras magnitudes. En la ecuación anterior E_{op}^{I} es la energía del máximo de la

banda de la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en agua ($E_{\text{op}}^{\text{I}} = 303 \text{ kJ mol}^{-1}$), y $E_{\text{op}}^{\text{II}}$ es la energía para la transferencia electrónica óptica que se produce en el par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $E_{\text{op}}^{\text{II}} = E_{\text{op}}^{\text{exp}} - \lambda_{\text{so}} = 207 \text{ kJ mol}^{-1}$, en el mismo disolvente.

Los complejos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ tienen radios similares y además la distancia de máxima aproximación de ambos complejos al ión $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ es la misma (8 \AA^{60}) puesto que, dicho acercamiento se produce por el lado de los ligandos amonio en ambos casos. En consecuencia, la contribución del disolvente a la energía de reorganización, λ_{out} , será la misma en ambas transferencias electrónicas. No obstante, los valores de la energía de reorganización interna, λ_{in} , son diferentes para las transferencias electrónicas I y II, y por consiguiente los valores de λ son también diferentes:

$$\lambda_{\text{I}} - \lambda_{\text{II}} = \lambda_{\text{in}}^{\text{I}} - \lambda_{\text{in}}^{\text{II}} \quad (50)$$

Sustituyendo la ec. 50 en la ec. 49 se obtiene:

$$\Delta G^{\circ'}_{\text{I}} = [E_{\text{op}}^{\text{I}} - E_{\text{op}}^{\text{II}}] - [\lambda_{\text{in}}^{\text{I}} - \lambda_{\text{in}}^{\text{II}}] + \Delta G^{\circ'}_{\text{II}} \quad (51)$$

El valor de la energía libre de la transferencia electrónica II, $\Delta G^{\circ'}_{\text{II}}$, se puede obtener a partir de los potenciales rédox de los pares $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ y $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($E^{\circ}(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}) = 0.098 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}) = 0.919 \text{ V}$ en agua a fuerza iónica $I = 0.069 \text{ mol dm}^{-3}$) y de los trabajos de acercamiento de reactivos y productos, $w_p - w_r$, a partir de la ec. 46 (7.85 kJ mol^{-1}).

Por otra parte, los valores de la energía de reorganización interna, se puede calcular, según la aproximación de Marcus, a partir de la siguiente ecuación⁴:

$$\lambda_{in} = \frac{1}{2} \sum_k f_k (\Delta d_k)^2 \quad (52)$$

$$f_k = \frac{2f_k^r f_k^p}{f_k^r + f_k^p} \quad (53)$$

siendo f_k^r y f_k^p las constantes de fuerza del k -ésimo enlace metal-ligando en reactivos y productos, respectivamente, e Δd_k el cambio de longitud del k -ésimo enlace como consecuencia de la transferencia electrónica. El sumatorio se extiende sobre todos los enlaces metal-ligando. En la Tabla 13 se recogen las constantes de fuerza e Δd_k para reactivos y productos.

A partir de los datos de la Tabla 13, aplicando la ec. 52 puede calcularse la energía de reorganización interna de la reacción de transferencia electrónica óptica $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\lambda_{in}^{\text{II}} = 6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, y de la transferencia electrónica óptica $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\lambda_{in}^{\text{I}} = 62.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, en agua. Es importante recalcar que el complejo de Co^{II} producido en la transferencia electrónica óptica I es una especie de bajo spin como se indica en la ec. 35.

Una vez calculadas las energías de reorganización λ_{in}^{I} y λ_{in}^{II} , la obtención de ΔG°_1 , variación de la energía libre para el proceso de transferencia electrónica óptica en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, puede realizarse utilizando la ec. 51, dado que $\Delta G^{\circ}_{\text{II}}$ ha sido determinada como antes se indicó. El valor de esta magnitud, ΔG°_1 es $127.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ en agua. Para determinar ΔG°_1 en las mezclas acuorgánicas consideradas, se sustituyó el complejo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$ por otro de igual radio, carga y esfera de coordinación, como el complejo $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}$. Este complejo de rutenio es reversible electroquímicamente, por tanto el potencial rédox del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ puede determinarse mediante medidas electroquímicas (Tablas 9-12). La aproximación realizada al sustituir

Tabla 13.- Datos de constantes de fuerzas (dyn cm^{-1}) e Δd_k (\AA) de los enlaces metal-ligando para los reactivos y productos de las transferencias electrónicas ópticas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

Enlace	$10^{-5} f_k^b$	$10^{-5} f_k^r$	$10^{-5} f_k^p$	Δd_k
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{NH}_3^a$	1.70 ^c	2.45	1.3 ^c	0.22 ^a
	1.86 ^d		1.5 ^d	0.12 ^a
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{DMSO}$	7.6 ^c	11.6 ^f	5.7 ^{c,e}	0.17 ^h
	8.4 ^d		6.6 ^{d,g}	0.09 ⁱ
$\text{Ru}^{\text{III/II}}-\text{NH}_3^a$	2.2	---	---	0.04 ^a
$\text{Ru}^{\text{II/III}}-\text{CN}^a$	2.0	---	---	0.01 ^a
$\text{Fe}^{\text{II/III}}-\text{CN}^a$	2.0	---	---	0.01 ^a

^a Referencia 61. ^b Calculada a partir de la ec. 53. ^c El complejo de Co^{II} es una especie de alto spin. ^d El complejo de Co^{II} es una especie de bajo spin. ^e Referencia 68. ^f Estimado a partir de la relación $\omega_{\text{II}} = 0.7\omega_{\text{III}}$ de la referencia 68, donde $\omega_{\text{II/III}}$ es la frecuencia de vibración del enlace metal-ligando correspondiente al Co^{II} y Co^{III} , respectivamente. ^g Calculado suponiendo que la relación de las constantes de fuerza de los enlaces del Co^{II} (bajo-spin) y Co^{II} (alto-spin)-DMSO es la misma que para el ligando NH_3 de la referencia 61. ^h Referencia 69. ⁱ Estimado suponiendo que la relación $\Delta d_k(\text{Co}^{\text{II}}(\text{bajo-spin})) = 0.545\Delta d_k(\text{Co}^{\text{II}}(\text{alto-spin}))$ que se cumple para el enlace $\text{Co}-\text{NH}_3$ se cumple en el caso del enlace $\text{Co}-\text{DMSO}$.

el par $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ por el par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ es considerar que la *variación* del potencial rédox del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ con el disolvente es la misma que para el par $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$. Esta suposición parece razonable dado que como antes se indicó ambos complejos tienen la misma carga, radio y esfera de coordinación.

En estas circunstancias, ΔG°_1 en las mezclas agua/codisolvente orgánico se calcularon a partir de la ecuación:

$$(\Delta G^{\circ}_1)_{\text{Mezcla}} = (\Delta G^{\circ}_1)_{\text{Agua}} + \delta \Delta G^{\circ} + \delta (w_p - w_r) \quad (54)$$

donde $\delta \Delta G^{\circ}$ representa la diferencia de la variación de energía libre entre un disolvente dado y el agua, que fueron calculadas para la reacción $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+} + \text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a través de los potenciales de las especies implicadas en dicha reacción (Tablas 9-12) y tomadas como iguales para el proceso $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. $\delta(w_p - w_r)$ es la correspondiente diferencia en los términos de trabajo de acercamiento, que son iguales en ambos procesos.

De esta manera, se obtuvieron las energías libres del proceso de transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, ΔG°_1 , en todos los disolventes. Estos valores se recogen en las Tablas 14-17. A partir de estos valores y de la energía del máximo de la banda MMCT, E_{op} , de las Tablas 5-8 puede calcularse la energía de reorganización de esta transferencia electrónica, λ_p , mediante la ec. 30. El resultado de estos cálculos aparecen reflejados en la Tablas 14-17.

Finalmente, la energía libre del proceso de transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se calcularon corrigiendo los valores de la energía libre ΔG°_1 , obtenidas para el proceso de transferencia electrónica óptica del par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, de la diferencia de los potenciales rédox de los pares $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (Tablas 9-12).

Tabla 14.- Energías libres y energías de reorganización de las transferencias electrónicas ópticas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, ΔG°_1 y λ_1 , y $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{op}}$ y λ_{op} , a 298.2 K en las mezclas agua/etilenglicol.

%W	$\lambda_1 = \lambda_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_1/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	175.8	127.2	81.9
10	176.1	125.9	78.9
20	176.5	125.3	78.0
30	174.3	125.2	77.8
40	173.2	124.8	77.8
50	173.3	123.7	76.2
60	172.9	123.1	74.5
70	173.9	121.1	73.0
80	173.1	120.9	72.1

Tabla 15.- Energías libres y energías de reorganización de las transferencias electrónicas ópticas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, ΔG°_1 y λ_1 , y $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{op}}$ y λ_{op} , a 298.2 K en las mezclas agua/acetónitrilo.

%W	$\lambda_1 = \lambda_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_1/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	175.8	127.2	81.9
10	178.6	123.4	75.4
20	177.6	121.4	71.9
30	180.0	120.0	70.9
40	180.8	119.1	70.9
50	180.5	119.7	71.6

Tabla 16.- Energías libres y energías de reorganización de las transferencias electrónicas ópticas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, ΔG°_1 y λ_1 , y $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{op}}$ y λ_{op} , a 298.2 K en las mezclas agua/metanol.

%W	$\lambda_1 = \lambda_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_1/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	175.8	127.2	81.9
10	181.3	125.7	77.4
20	182.1	123.9	76.0
30	185.1	121.5	74.2
40	190.4	119.6	71.5

Tabla 17.- Energías libres y energías de reorganización de las transferencias electrónicas ópticas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, ΔG°_1 y λ_1 , y $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{op}}$ y λ_{op} , a 298.2 K en las mezclas agua/glucosa.

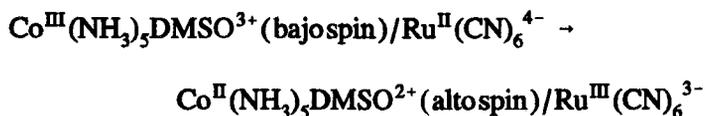
%W	$\lambda_1 = \lambda_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_1/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{op}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	175.8	127.2	81.9
6.44	177.5	127.0	80.8
13.11	176.8	127.5	82.2
19.55	176.6	129.1	81.4
25.99	176.8	127.7	81.4
37.72	176.0	127.5	83.2
49.22	174.3	129.1	82.3

La energía libre de la transferencia electrónica óptica $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ así obtenidas se muestran en las Tablas 14-17 como $\Delta G^{\circ}_{\text{op}}$. Las energías de reorganización para la transferencia electrónica óptica del sistema $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, λ_{op} , se han considerado iguales que las energías de reorganización de la transferencia electrónica óptica en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, puesto que, los ligandos y las cargas de las dos especies reductoras, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, son las mismas (Tablas 14-17).

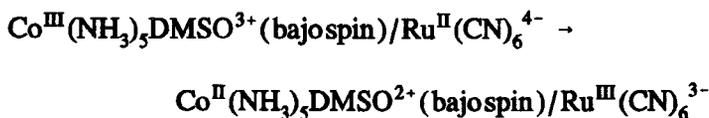
Como se indicó en la introducción, lo esencial de este trabajo es tratar de estimar la energía libre de activación de la reacción, a partir de los datos espectroscópicos y electroquímicos (Tablas 14-17) mediante la ec. 10. No obstante, dichos datos deben corregirse porque las reacciones

de transferencia electrónica óptica y térmica corresponden a distintos procesos:

Proceso Térmico



Proceso Óptico



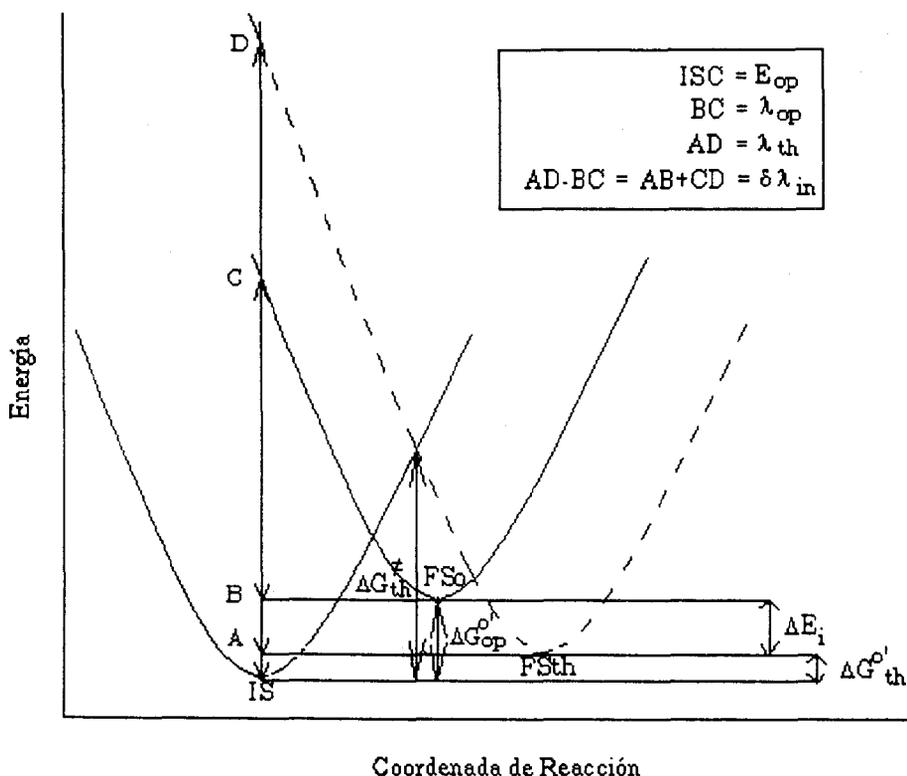
Esto es, el complejo de Co^{II} que se produce en la transferencia electrónica térmica es una especie de alto spin⁷⁰ mientras que en el proceso óptico el complejo de Co^{II} es bajo spin.

Por consiguiente, para calcular la energía libre de activación de la reacción (proceso térmico) los datos de las Tablas 14-17 se deben corregir para obtener la energía libre y energía de reorganización correspondientes a la transferencia electrónica térmica, $\Delta G^{\circ}_{\text{th}}$ y λ_{th} .

En la Figura 8 se representa la relación entre ambas transferencias electrónicas de forma esquemática. En dicha figura IS representa el estado inicial en equilibrio para ambas transferencias electrónicas, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}(\text{bajo spin})/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, FS_o y FS_{th} son los estados finales de equilibrio de las transferencias electrónicas óptica y térmica, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}(\text{bajo spin})/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}(\text{alto spin})/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, respectivamente. Como se puede observar en la figura la energía de la transición óptica, E_{op} , está dada por la distancia entre los puntos IS y C, las energías de reorganización óptica y térmica, λ_{op} y λ_{th} , están dadas por las distancias BC y AD, respectivamente. Las energías

libres de los procesos de transferencia electrónica óptica y térmica se representa en la figura como ΔG°_{op} y ΔG°_{th} , respectivamente. Finalmente, ΔE_i representa la diferencia de las energías libres de los complejos $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}$ (alto spin) y $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}$ (bajo spin) térmicamente equilibrados.

Figura 8.- Representación esquemática de los parámetros de los reacciones de transferencia electrónica óptica y térmica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.



De la figura se deduce que $\Delta G^{\circ'}_{th}$ la puede calcularse a partir de la ecuación:

$$\Delta G^{\circ'}_{th} = \Delta G^{\circ'}_{op} - \Delta E_i \quad (55)$$

y de los valores de $\Delta G^{\circ'}_{op}$ de las Tablas 14-17. El valor de ΔE_i utilizado fue de 79.5 kJ mol⁻¹, de acuerdo con el valor de esta magnitud para el complejo $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ según Brunschwig y colaboradores⁶¹.

Por otra parte, la energía de reorganización correspondiente al proceso térmico se puede obtener a partir de λ_{op} (Tablas 14-17) y de la ecuación:

$$\lambda_{th} = \lambda_{op} + \delta \lambda_{in} \quad (56)$$

donde $\delta \lambda_{in}$ representa la diferencia de energía de reorganización interna de los procesos térmico y óptico debido a la diferencia de spin del complejo de Co^{II} producido:

$$\delta \lambda_{in} = \lambda_{in}^{th} - \lambda_{in}^{op} = 127.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

λ_{in}^{th} y λ_{in}^{op} fueron calculados mediante las ecuaciones 52 y 53 y los valores de las constantes de fuerzas y distancias correspondientes que aparecen en la Tabla 13.

Las Tablas 18-20 muestran los valores de $\Delta G^{\circ'}_{th}$ y λ_{th} obtenidos de la forma anterior en todos los medios utilizados.

A partir de estos datos y utilizando la siguiente ecuación para la energía libre de activación de un proceso adiabático:

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^{\circ'})^2}{4\lambda} - H_{ab} \quad (57)$$

se puede obtener el valor de esta magnitud para la reacción de transferencia electrónica en estudio, siendo H_{ab} el elemento matriz de acoplamiento electrónico definido anteriormente (ec. 32). El valor de H_{ab}

determina el carácter adiabático o no adiabático de la transferencia electrónica. La reacción es adiabática si:

$$4.6 \cdot 10^{-3} H_{ab}^2 (\nu_{max})^{-1/2} > 1 \quad (58)$$

Para el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, en el cual el elemento matriz de acoplamiento electrónico es $H_{ab} = 524 \text{ cm}^{-1} = 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y el valor de la energía del máximo de la banda MMCT es $\nu_{max} = 26.6 \text{ kK}$ ($1 \text{ kK} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$), se cumple esta condición. Este valor de H_{ab} es análogo a los obtenidos para pares iónicos similares donde la especie reductora es $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ^{13, 71}. Por tanto, el proceso es adiabático, $\kappa_{el} \approx 1$.

En el caso de la transferencia electrónica térmica puede suponerse que el acoplamiento entre las especies dadora y aceptora es similar. Por consiguiente, dicha transferencia electrónica será también adiabática. En la ec. 57 se ha utilizado un valor de $H_{ab} = 4.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es aproximadamente igual al 75% del H_{ab} obtenido de la banda. El elemento matriz de acoplamiento electrónico para la transferencia electrónica óptica no es necesariamente igual al valor de éste para la transferencia electrónica térmica, debido a que ambas reacciones se producen en distintos puntos a lo largo de la coordenada de reacción⁷². La diferencia entre uno y otro suele estar en torno al 25%. Los valores de la energía de activación así calculados están dados en las Tablas 18-20 como ΔG^*_{calc} . En estas tablas también aparecen los valores de la energía libre de activación experimental, ΔG^*_{exp} , que fueron obtenidos a partir de los valores de las constantes de velocidad, k_{et} , de las Tablas 1-4 y de la ec. 9. El factor preexponencial de la ec. 9 para la constante de velocidad de la reacción de transferencia electrónica utilizado fue el de la Teoría del Estado de Transición (TST):

$$\frac{k_B T}{h} = 6.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Como se puede observar existe una buena concordancia entre ΔG^*_{exp} e ΔG^*_{calc} para todos los medios estudiados (Tablas 18-20).

Tabla 18.- Valores de la energía de reorganización, λ_{th} , energía libre, ΔG^*_{th} , energías libres de activación calculada y experimental, ΔG^*_{calc} y ΔG^*_{exp} , respectivamente, de la transferencia electrónica térmica correspondiente al par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a 298.2 K en las mezclas agua/etilenglicol.

%W	$\lambda_{\text{th}}^{\text{a}}$	$\Delta G^*_{\text{th}}^{\text{b}}$	$\Delta G^*_{\text{calc}}^{\text{c}}$	$\Delta G^*_{\text{exp}}^{\text{d}}$
0	303.6	2.4	72.4	76.5
10	303.9	-0.6	71.0	75.7
20	304.3	-1.5	70.6	74.9
30	302.1	-1.7	70.0	74.1
40	301.0	-1.7	69.7	73.3
50	301.1	-3.3	68.9	71.1
60	300.7	-5.0	68.0	69.1
70	301.7	-6.5	67.5	68.4
80	300.9	-7.4	66.9	67.7

Todas las energías están expresadas en kJ mol^{-1} . ^a Obtenida mediante la ec. 56. ^b Calculada utilizando la ec. 55. ^c Calculada a partir de la ec. 57. ^d Determinada a partir de k_{et} y la ec. 9.

Tabla 19.— Valores de la energía de reorganización, λ_{th} , energía libre, ΔG°_{th} , energías libres de activación calculada y experimental, ΔG°_{calc} y ΔG°_{exp} , respectivamente, de la transferencia electrónica térmica correspondiente al par iónico $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ a 298.2 K en las mezclas agua/acetonitrilo y agua/metanol.

%W	λ_{th}^a	$\Delta G^{\circ}_{th}^b$	$\Delta G^{\circ}_{calc}^c$	$\Delta G^{\circ}_{exp}^d$
Acetonitrilo				
0	303.6	2.4	72.4	76.5
10	306.4	-4.1	69.8	74.2
20	305.4	-7.6	67.9	72.1
30	307.8	-8.6	68.0	68.6
40	308.6	-8.6	68.2	67.0
50	308.3	-7.9	68.5	66.4
Metanol				
10	309.1	-2.1	71.5	74.8
20	309.9	-3.5	71.0	72.0
30	312.9	-5.3	70.9	69.8
40	318.2	-8.0	70.9	67.8

Todas las energías están expresadas en $kJ\ mol^{-1}$. ^a Obtenida mediante la ec. 56. ^b Calculada utilizando la ec. 55. ^c Calculada a partir de la ec. 57. ^d Determinada a partir de k_{et} y la ec. 9.

Tabla 20.— Valores de la energía de reorganización, λ_{th} , energía libre, ΔG°_{th} , energías libres de activación calculada y experimental, ΔG°_{calc} y ΔG°_{exp} , respectivamente, de la transferencia electrónica térmica correspondiente al par iónico $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ a 298.2 K en las mezclas agua/glucosa.

%W	λ_{th}^a	$\Delta G^{\circ}_{th}^b$	$\Delta G^{\circ}_{calc}^c$	$\Delta G^{\circ}_{exp}^d$
0	303.6	2.4	72.4	76.5
6.44	305.3	1.3	72.3	76.4
13.11	304.6	2.7	72.8	76.7
19.55	304.4	1.9	72.3	76.6
25.99	304.6	1.9	72.4	77.0
37.72	303.8	3.7	73.1	77.3
49.22	302.1	2.8	72.2	77.1

Todas las energías están expresadas en $kJ\ mol^{-1}$. ^a Obtenida mediante la ec. 56. ^b Calculada utilizando la ec. 55. ^c Calculada a partir de la ec. 57. ^d Determinada a partir de k_{et} y la ec. 9.

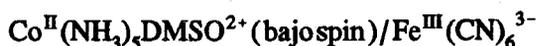
Este es el principal resultado de este trabajo: se ha demostrado que el uso de datos espectroscópicos de las bandas MMCT, combinado con medidas electroquímicas, es adecuado para la estimación de la energía libre de activación de las reacciones de transferencia electrónica.

Además, si uno de los participantes de la reacción es electroquímicamente irreversible, tales como los complejos de cobalto, la posibilidad de obtener el valor de ΔG° por el procedimiento descrito más arriba es particularmente interesante, ya que permite obtener el potencial rédox de pares electroquímicamente irreversibles. De esta manera, se ha estimado un valor de 0.50 V para el potencial rédox del par $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ en agua. Este valor se ha obtenido mediante la ec. 45 y a partir de la energía libre del proceso térmico Co^{III} (bajo spin)/ $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ (alto spin)/ Fe^{III} , $\Delta G^\circ_{\text{th}} = 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, el potencial rédox del par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $E^\circ = 0.449 \text{ V}$, y el término de los trabajos de acercamiento, $w_p - w_r = 7.85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

El potencial rédox del par $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ (bajo spin/alto spin) que se ha estimado permite además la comprobación de nuestros cálculos: el potencial rédox del par $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ (bajo spin/alto spin) se ha medido experimentalmente y su valor es $E^\circ = 0.16 \text{ V}$ ⁶¹. Teniendo en cuenta las ec. 45, 51 y 55, y asumiendo que la diferencia de las energías libres de los complejos Co^{II} (alto spin) y Co^{II} (bajo spin) térmicamente equilibrados, ΔE_i , es la misma para ambos complejos de cobalto, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, se deduce la siguiente ecuación:

$$E_{\text{op}}^{\text{II}} = E_{\text{op}}^{\text{I}} + \lambda_{\text{in}}^{\text{II}} - \lambda_{\text{in}}^{\text{I}} + \delta G^\circ_{\text{Co}} \quad (59)$$

En esta ecuación I y II corresponden a las transferencias electrónicas ópticas:



respectivamente, y $\delta G^\circ_{\text{Co}}$ representa la diferencia de energía libre de los complejos de cobalto:

$$\delta G^\circ_{\text{Co}} = F \left[E^\circ(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}) - E^\circ(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}) \right] = 32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

E_{op}^{I} se puede obtener a partir de los valores de $\Delta G^\circ_{\text{op}}$ y λ_{op} de la Tabla 14, $E_{\text{op}}^{\text{I}} = 257.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ en agua. $\lambda_{\text{in}}^{\text{I}}$ y $\lambda_{\text{in}}^{\text{II}}$ fueron calculados mediante las ec. 52 y 53 y los valores de las constantes de fuerzas y distancias correspondientes de la Tabla 13. Introduciendo estos valores en la ec. 59 se obtiene el valor de la energía del máximo de la banda MMCT del par iónico $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $E_{\text{op}}^{\text{II}} = 277 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este resultado está en buena concordancia con el valor experimental de esta magnitud obtenido por Haim y colaboradores¹³, $E_{\text{op}}^{\text{II}} = 272 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En conclusión, se ha demostrado que el uso de medidas espectroscópicas de las bandas MMCT combinadas con medidas electroquímicas permiten la determinación de la energía libre de activación de procesos de transferencia electrónica térmica.

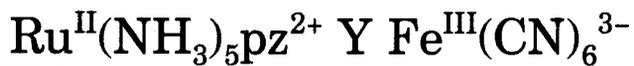
En la reacción considerada, como anteriormente se ha mencionado, sólo los efectos estáticos del disolvente influyen en la constante de velocidad de transferencia electrónica y, por tanto, en ΔG° .

Cabe esperar que la concordancia entre $\Delta G^\circ_{\text{calc}}$ e $\Delta G^\circ_{\text{exp}}$ sea independiente de la reacción de transferencia electrónica estudiada, si las magnitudes λ e ΔG° pueden obtenerse mediante medidas experimentales independientes. Más concretamente esta buena aproximación entre los

valores calculados y experimentales no debe estar condicionada por la presencia o ausencia de efectos dinámicos del disolvente.

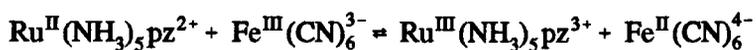
Para comprobar esta hipótesis tenemos que estudiar la influencia del medio en un proceso de transferencia electrónica cuya constante de velocidad se vea influida tanto por efectos estáticos como dinámicos. Eso se hace en el capítulo siguiente.

3.- REACCIÓN DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA EN EQUILIBRIO
ENTRE LOS IONES



3.1.-INTRODUCCIÓN

El objetivo de la segunda parte de este trabajo es comprobar la posibilidad de predecir la energía libre de activación de un proceso de transferencia electrónica en el que tanto los efectos estáticos como los dinámicos del disolvente influyen sobre la velocidad del proceso. En este sentido, un proceso adiabático de transferencia electrónica en el que además la energía de reorganización interna, λ_{in} , sea pequeña comparada con la energía de reorganización del disolvente, λ_{out} , es adecuada para llevar a cabo nuestro propósito. De acuerdo con lo que acabamos de indicar la reacción elegida fue:



3.2.-PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1.-Reactivos

Los complejos $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ y $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl]Cl_2$ empleados fueron de la misma marca y calidad que los utilizados en el capítulo 2.

El complejo perclorato de pentaaminpirazinrutenio (II), $[Ru^{II}(NH_3)_5pz](ClO_4)_2$, se sintetizó de acuerdo con el procedimiento empleado por Taube⁷³:

Síntesis del complejo $[Ru^{II}(NH_3)_5pz](ClO_4)_2$

Se mezclan 0.2 gr. de $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl]Cl_2$ con 4 ml de agua que contiene 0.31 gr. de trifluoroacetato de plata y tras filtración se obtiene una disolución de color amarillo $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl](CF_3COO)_2$.

El complejo de rutenio (III) se reduce con 1 gr. de amalgama de cinc en presencia de un exceso de pirazina (1 gr.). Se deja la mezcla con agitación durante 30 minutos en ausencia de luz. Transcurrido ese tiempo, se añade una disolución saturada de NaClO_4 hasta obtener un precipitado color pardo anaranjado. El precipitado se filtra y se recrystaliza en una mezcla agua/metanol 1:1 (v/v) disolviéndose en ella las impurezas. El complejo se filtra y se seca a vacío sobre P_2O_5 .

La longitud de onda del máximo de absorción, $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$, y el coeficiente de absorción molar, $\epsilon_{\text{max}} = 12956 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, que se obtuvieron están en concordancia con los valores esperados⁷³: $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$ y $\epsilon_{\text{max}} = 13000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

El complejo perclorato de pentaaminipiridinrutenio (II), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}](\text{ClO}_4)_2$, se sintetizó mediante el procedimiento descrito por Ford⁵⁴.

Síntesis del complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}](\text{ClO}_4)_2$

Este método consta de las mismas etapas que la síntesis del complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}](\text{ClO}_4)_2$ descrita anteriormente, sustituyendo el exceso de pirazina por un exceso de piridina (1 gr.).

La longitud de onda del máximo de absorción, $\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$, y el coeficiente de absorción molar, $\epsilon_{\text{max}} = 7845 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, que se obtuvieron están en concordancia con los valores esperados⁵⁴: $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$ y $\epsilon_{\text{max}} = 7762 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

Disolventes

Los estudios cinéticos y espectroscópicos se han realizado en mezclas agua-codisolvente orgánico. Los codisolventes empleados fueron: etilenglicol, glucosa, metanol y acetonitrilo, de las marcas Merck, Sigma-Aldrich y Fluka, respectivamente y calidad para análisis (P.A.). Las

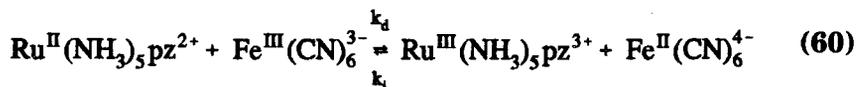
mezclas se prepararon de la forma indicada en el capítulo anterior. Las constantes dieléctricas⁵⁶ y los índices de refracción a 298.2 K de dichas mezclas están recogidas en la Tabla 21.

Otros compuestos empleados

Los compuestos perclorato sódico, ácido acético, acetato sódico, y piridina utilizados fueron de la marca Merck P.A. y el ligando pirazina de la marca Sigma-Aldrich P.A.. El complejo $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ y el compuesto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ usados fueron de la marca Fluka P.A..

3.2.2.-Cinética

En este trabajo se ha estudiado la cinética de la reacción entre los complejos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ y de su reacción inversa, en una serie de mezclas agua-disolvente orgánico:



donde k_d y k_1 son las constantes de velocidad de los procesos directo e inverso, respectivamente.

Para el estudio de reacciones muy rápidas, como las anteriores, se utilizan técnicas de relajación química⁷⁴. A continuación se expondrá la base de estos métodos.

Métodos de relajación química

Las técnicas de relajación química están basadas en la perturbación de un sistema en equilibrio mediante el cambio en una magnitud física, tal como, la temperatura o la presión. La velocidad con la que el sistema se desplaza al nuevo equilibrio (esto es, al equilibrio correspondiente a las nuevas condiciones de presión y/o temperatura) puede medirse normalmente empleando una técnica espectrofotométrica,

por lo que la constante característica del proceso de relajación puede determinarse. Esta constante de relajación está relacionada con las dos constantes de velocidad que están involucradas en el equilibrio. Los métodos de relajación química se clasifican en dos grandes grupos, según sea la naturaleza de la perturbación:

-*Métodos de salto o de pulso*, en los cuales la perturbación está provocada por un cambio brusco en, por ejemplo, la temperatura, la presión o el campo eléctrico.

-*Métodos estacionarios o de perturbación periódica*, en los cuales esta perturbación periódica, normalmente sinusoidal, se produce usando ondas ultrasónicas o un campo eléctrico de alta frecuencia.

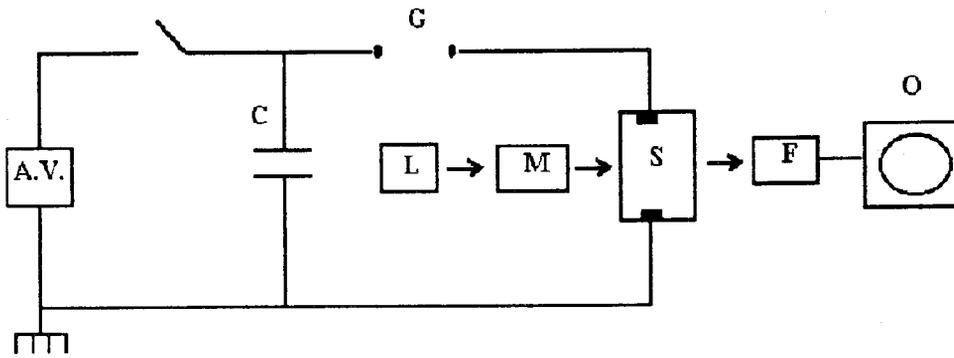
En este trabajo se ha usado, para el estudio del sistema en equilibrio de transferencia electrónica mencionado anteriormente, un método de pulso simple; concretamente de salto de temperatura (llamado comúnmente *Temperature-jump* o *T-Jump*). El sistema más usual para producir un cambio rápido de temperatura es hacer pasar una corriente eléctrica intensa de corta duración a través de una disolución de electrólitos mediante la descarga de un condensador. La resistencia de la disolución al paso de la corriente (efecto Joule) produce un aumento rápido de la temperatura. El esquema del aparato sería el que aparece en la Figura 9 donde: A.V. es la fuente de alto voltaje, C es el condensador, G representa a los electrodos productores de la chispa eléctrica, L es la fuente de luz, M es el monocromador, S es la cubeta de la muestra, F es el fotomultiplicador y O es el ordenador para la recogida de datos.

C se descarga mediante A.V. y cuando los electrodos de G se acercan lo suficiente, C se descarga a través de S, donde está contenida la disolución. La temperatura crece exponencialmente con una constante de tiempo de calentamiento, τ_h , que está determinada por la relación:

$$\tau_h = \frac{RC}{2} \quad (61)$$

donde R es la resistencia de la disolución y C es la capacidad del condensador. Para el aparato utilizado (Hi-Tech SF-61) R vale 250Ω aproximadamente, y C $0.04 \mu F$, con lo que la constante del tiempo de calentamiento es menor de $5 \mu s$. La magnitud del salto de temperatura es proporcional a la energía de la descarga, es decir a $1/2CV^2$, donde C es la capacidad y V el voltaje aplicado; en este caso, ΔT es de unos 5 K si se trabaja a 11 kV en el condensador.

Figura 9.- Representación esquemática del Salto de Temperatura (T-Jump).



Estudios cinéticos derivados de la relajación química

Para ilustrar el procedimiento de la obtención de datos de las curvas de relajación, se considerará un equilibrio del mismo tipo que el que se está estudiando:



para el cual la velocidad de la reacción directa en un instante t viene dada:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_d c_A c_B - k_i c_C c_D \quad (63)$$

donde c_i son las concentraciones de cada una de las especies en ese instante.

Después de la perturbación, las concentraciones de cada una de las especies, c_i , variarán en una cantidad x respecto de las concentraciones en el nuevo equilibrio:

$$\begin{aligned} c_A &= c_A^e - x & c_B &= c_B^e - x \\ c_C &= c_C^e + x & c_D &= c_D^e + x \end{aligned}$$

siendo c_i^e las concentraciones de cada especie en el nuevo equilibrio.

Sustituyendo c_i por su valor en la ec. 63 y aplicando la condición de equilibrio $k_d c_A^e c_B^e = k_i c_C^e c_D^e$:

$$\frac{dx}{dt} = -k_d [(c_A^e + c_B^e) x - x^2] - k_i [(c_C^e + c_D^e) x + x^2] \quad (64)$$

El desplazamiento del equilibrio se considera siempre pequeño, es decir $x \ll c_i^e$, por lo que el término x^2 se puede despreciar respecto de los términos $(c_A^e + c_B^e) x$ y $(c_C^e + c_D^e) x$, y por lo tanto, la ec. 64 queda:

$$\frac{dx}{dt} = -[k_d(c_A^e + c_B^e) + k_i(c_C^e + c_D^e)] x \quad (65)$$

Esta ecuación se puede escribir como:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau} x \quad (66)$$

donde el tiempo de relajación, τ , está dado por:

$$\frac{1}{\tau} = k_d(c_A^e + c_B^e) + k_i(c_C^e + c_D^e) \quad (67)$$

Si $K = k_d/k_i$ es la constante de equilibrio la ec. 67 queda:

$$\frac{1}{\tau} = k_i [K(c_A^e + c_B^e) + (c_C^e + c_D^e)] \quad (68)$$

Puede verse que si el proceso en estudio es un equilibrio simple, la vuelta al nuevo estado de equilibrio está caracterizado por un sólo tiempo de relajación. Si se integra la ec. 66:

$$\ln \frac{x}{x_0} = -\theta t \quad (69)$$

donde x es la diferencia de la concentración de una especie i en el nuevo equilibrio y la concentración de esa especie en un instante t :

$$x = c_i^e - c_i$$

$x_0 = x(t = 0)$, que corresponde a la diferencia de la concentración de una especie i en el nuevo equilibrio y la concentración de dicha especie en el equilibrio inicial:

$$x_0 = c_i^e - c_i^0$$

y θ es la inversa del tiempo de relajación (que es el tiempo correspondiente a la condición $x/x_0 = 1$):

$$\theta = \frac{1}{\tau}$$

La ec. 69 puede escribirse de la forma:

$$x = x_0 e^{-\theta t} \quad (70)$$

Si se sustituyen x y x_0 por su valor la ecuación anterior queda:

$$c_i = (\Delta c)_0 e^{-\theta t} + c_i^e \quad (71)$$

siendo $(\Delta c)_0 = c_i^e - c_i^o$. Si se mide una propiedad proporcional a la concentración de una de las especies (por ejemplo, la absorbancia), la ecuación anterior se puede escribir como:

$$A(t) = A_0 e^{-\theta t} + A_e \quad (72)$$

$A(t)$ es la absorbancia en cada instante, A_0 la absorbancia en el instante inicial y A_e la absorbancia en el nuevo equilibrio. Por lo tanto, la curva que se verá al registrar la absorbancia con respecto al tiempo es una exponencial, cuya constante da la inversa del tiempo de relajación.

Obtención de las curvas de relajación

Como se ha mencionado anteriormente las experiencias cinéticas se llevaron a cabo mediante la técnica T-Jump, utilizando un aparato de la marca Hi-Tech, modelo SF-61. El proceso de relajación, una vez que se ha producido el aumento de temperatura ($\Delta T = 298 - 293 = 5$ K), se siguió midiendo la absorbancia a 472 nm que corresponde a la longitud de onda del máximo de absorbancia del ión $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, ya que presenta una fuerte absorción ($\epsilon_{\text{max}} = 12956 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$). Las demás especies no absorben significativamente a esa longitud de onda. 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 del complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ por el oxígeno del aire disuelto. La concentración del complejo de Ru(II) utilizada fue de $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} . El complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ se utilizó en exceso con una concentración igual a $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} . Las condiciones experimentales elegidas fueron aquellas en las que mejor se obtenían las curvas de relajación.

En todas las disoluciones la fuerza iónica fue ajustada a 0.3 mol dm^{-3} con NaClO_4 para conseguir una constante de tiempo de calentamiento, τ_h , menor de 5 μs .

De acuerdo con otros autores, el complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ se protona en medio ácido ($\text{pH} < 4.4$)³⁰, por tal motivo la cinética se ha estudiado en ausencia y presencia de una mezcla tampón de acético/acetato $\text{pH} = 5$ ($[\text{AcOH}] = [\text{AcO}^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}) no observándose ninguna influencia del mismo en los tiempos de relajación. Por tanto, la cinética se siguió sin ajustar el pH.

Para cada uno de los disolventes estudiados se hicieron cuatro experiencias distintas. Cada una de estas medidas, a su vez, era repetida 25 veces y promediada para reducir la relación señal/ruido. De esta manera, el error estimado en los tiempos de relajación es menor de un 5%. En la Figura 10 se representa una curva de relajación típica del sistema estudiado.

Esta curva se ajusta a una ecuación exponencial (ec. 72) cuya constante nos da la inversa del tiempo de relajación. En la Tabla 21 se recogen los tiempos de relajación, τ , obtenidos de esta forma para todos los medios de reacción empleados.

De acuerdo con las ec. 60 y 70 el tiempo de relajación para la reacción en estudio viene dado por la siguiente expresión:

Figura 10.- Curva de relajación de la reacción $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+} + \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+} + \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en agua para un salto de temperatura desde 293.2 K hasta 298.2 K.

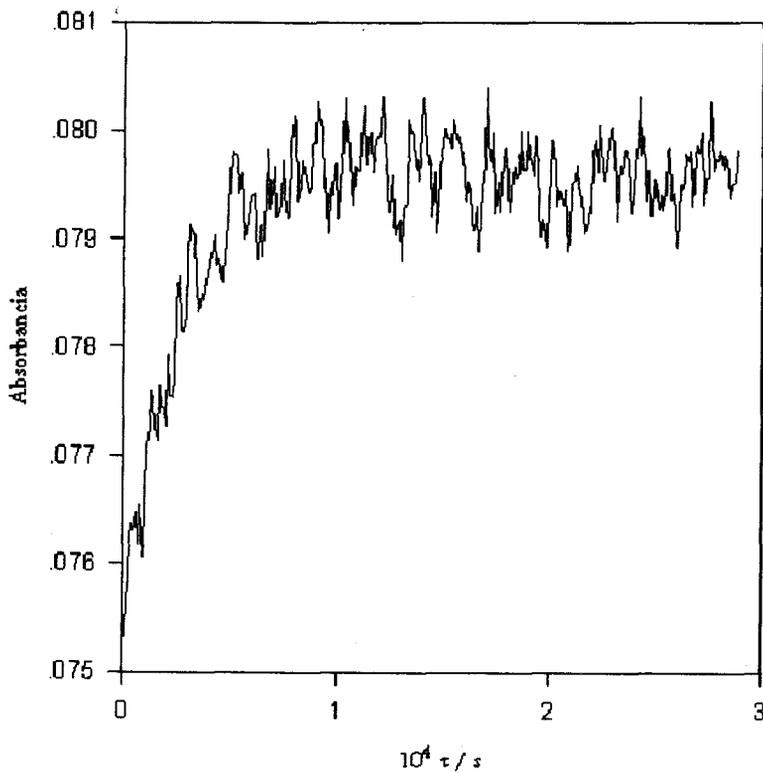


Tabla 21.- Constantes dieléctricas, D_s , e índices de refracción, n , de las mezclas acuorgánicas utilizadas como medios de reacción y los tiempos de relajación, τ , de la reacción $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+} + \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+} + \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ para un salto de temperatura desde 293.2 K hasta 298.2 K.

%W ^a	D_s	n	$\tau/\mu\text{s}$
Agua/etilenglicol			
0	78.5	1.3325	22
10	75.6	1.3418	21
20	72.8	1.3517	27
Agua/metanol			
10	74.0	1.3354	30
Agua/glucosa			
6.44	77.2	1.3420	20
13.11	75.4	1.3521	25
Agua/acetonitrilo			
10	74.7	1.3368	3434

^a Tanto por ciento en peso del codisolvente orgánico en la mezcla.

$$\frac{1}{\tau} = k_1 \left[K \left([\text{Ru}^{2+}]_e + [\text{Fe}^{3-}]_e \right) + [\text{Ru}^{3+}]_e + [\text{Fe}^{4-}]_e \right] \quad (73)$$

siendo $[\text{Ru}^{2+}]_e$, $[\text{Fe}^{3-}]_e$, $[\text{Ru}^{3+}]_e$ y $[\text{Fe}^{4-}]_e$ las concentraciones de equilibrio de las especies $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, respectivamente.

Como puede observarse, para determinar las constantes de velocidad, k_d y k_p , son necesarias las concentraciones de equilibrio de todas las especies que intervienen en el proceso, que se pueden calcular a partir de los valores de la constante de equilibrio, K , y de las concentraciones iniciales de los reactivos, $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. Las constantes de equilibrio se determinaron para todos los medios de reacción y el método empleado se detalla a continuación.

3.2.3.-Constantes de equilibrio

La constante de equilibrio, K , de la reacción en estudio (ec. 60) en los distintos disolventes a 298.2 K se determinaron espectrofotométricamente utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 554 UV-visible. La longitud de onda de medida fue $\lambda = 472$ nm, en la cual absorben las especies $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ ($\epsilon_1 = 12956 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ ($\epsilon_2 = 14 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

Las experiencias se realizaron por dos métodos diferentes, con el objeto de determinar la constante de equilibrio en condiciones en la que el equilibrio estuviera desplazado hacia la derecha o la izquierda según las concentraciones iniciales de las distintas especies participantes en la reacción (ec. 60). En todas las medidas la fuerza iónica fue ajustada a 0.3 mol dm^{-3} con NaClO_4 .

Método A

En este método se partía de las especies $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, de tal forma que el equilibrio estaba desplazado hacia la

derecha (ec. 60). Las disoluciones de los reactivos fueron preparadas justo antes de cada una de las experiencias y se burbujeó nitrógeno a través de ellas para evitar la oxidación de los iones $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ por el oxígeno del aire disuelto. La concentración inicial del complejo de Ru(II) utilizada fue siempre de $5.23 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} . Así mismo, la concentración inicial del ión $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ fue de $1.9 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} en todos los disolventes. La concentración inicial de la especie $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ fue distinta para cada una de las mezclas agua/codisolvente orgánico utilizadas con objeto de obtener la mayor variación de absorbancia posible. Las concentraciones iniciales del ión $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ utilizada para cada uno de los medios están recogidos en la Tabla 22.

La constante de equilibrio de la reacción (ec. 60) fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$K = \frac{x(d_0 + x)}{(a_0 - x)(c_0 - x)} \quad (74)$$

donde a_0 , b_0 y d_0 son las concentraciones iniciales de los complejos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, respectivamente, y x es la concentración de equilibrio del complejo $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$. La variación de las concentraciones de las demás especies en el equilibrio, que se obtuvo a partir de la ecuación:

$$A = a_0 \varepsilon_1 + b_0 \varepsilon_2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)x \quad (75)$$

siendo A la absorbancia de la mezcla en equilibrio, ε_1 y ε_2 los coeficientes de absorción molar de las especies $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\lambda = 472$ nm.

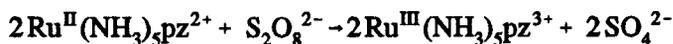
En la Tabla 23 se presentan las constantes de equilibrio obtenidas por este método como K_A .

Tabla 22.- Concentraciones iniciales del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ utilizadas en las medidas de las constantes de equilibrio para todos los medios utilizados.

%W	$10^3 [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$
Agua/etilenglicol	
0	5
10	9.5
20	11.2
Agua/metanol	
10	11.2
Agua/glucosa	
6.44	5
13.11	5
Agua/acetonitrilo	
10	15.8

Método B

El procedimiento seguido en este método consistió en obtener *in situ* el ión $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ según la reacción:



La disolución que contenía las especies $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ se preparó a partir de una disolución $5.23 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $2.2 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Las concentraciones iniciales de los complejos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ fueron $8.6 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} y $4.4 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} , respectivamente.

Las concentraciones iniciales de los iones $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ utilizadas fueron las mismas que las usadas en el *Método A*. En estas condiciones el equilibrio estaba desplazado hacia la izquierda (ver ec. 60).

La constante de equilibrio de la reacción se determinó según la ecuación:

$$K = \frac{(c_0 - x)(d_0 - x)}{(a_0 + x)(c_0 + x)} \quad (76)$$

donde a_0 , b_0 , c_0 y d_0 son las concentraciones iniciales de los complejos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, respectivamente, y x es la variación de las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. Dicho parámetro se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$A = a_0 \varepsilon_1 + b_0 \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)x \quad (77)$$

donde a_0 , b_0 , ε_1 y ε_2 tienen el mismo significado que en la ec. 75 del *Método A*.

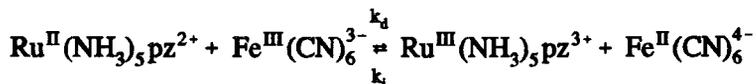
Las constantes de equilibrio obtenidas mediante este método se presentan en la Tabla 23 como K_B . Como podemos observar las constantes de equilibrio obtenidas mediante uno u otro método son prácticamente las mismas. En esta tabla también se recogen las constantes de equilibrio promedio de ambos métodos, K .

Tabla 23.- Constantes de equilibrio de la reacción $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+} + \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+} + \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ obtenidas mediante los dos métodos descritos en el texto, K_A y K_B , y los valores promedios, K , a 298.2 K.

%W	$10^2 K_A$	$10^2 K_B$	$10^2 K$
Agua/etilenglicol			
0	5.2	5.4	5.3
10	3.2	2.9	3.1
20	1.6	2.0	1.8
Agua/metanol			
10	1.8	1.8	1.8
Agua/glucosa			
6.44	5.1	5.4	5.2
13.11	5.2	5.7	5.4
Agua/acetonitrilo			
10	1.2	1.4	1.3

3.2.4.-Constantes de velocidad

Como ya se ha mencionado anteriormente las reacciones en estudio son las que participan en el equilibrio:



y para poder determinar las constantes de velocidad k_d y k_1 (ec. 73), además de los valores del tiempo de relajación, τ (Tabla 21), y de las constantes de equilibrio, K (Tabla 23), son necesarias las concentraciones de equilibrio de todas las especies participantes en la reacción de las experiencias cinéticas. Dichas concentraciones se determinan a partir de los valores de K y de las concentraciones iniciales de los reactivos en las experiencias cinéticas ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}]_0 = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) haciendo uso de la ecuación:

$$K = \frac{x^2}{(a_0 - x)(c_0 - x)} \quad (78)$$

donde x es la concentración de equilibrio de las especies $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ (en las condiciones de las experiencias cinéticas la concentración de equilibrio de ambas especies es la misma). $(a_0 - x)$ y $(c_0 - x)$ son las concentraciones de equilibrio de los complejos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ (a_0 y b_0 son las concentraciones iniciales de ambas especies).

Las concentraciones de equilibrio de todas las especies se recogen en la Tabla 24 en todos los disolventes considerados como medio de reacción.

Por tanto, ya se pueden calcular las constantes de velocidad de los procesos directo e inverso, k_d y k_1 , respectivamente. La constante de velocidad del proceso inverso, k_1 , puede obtenerse utilizando la ec. 73, y sus valores se recogen en la Tabla 25. Así mismo, en esta tabla también se incluyen las constantes de velocidad de la reacción directa, k_d , para

estos medios obtenidas a partir de la ecuación:

$$K = \frac{k_d}{k_i} \quad (79)$$

Tabla 24.- Concentraciones de equilibrio de las especies $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, (a_0-x) ; $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, (b_0-x) ; $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, x , en las experiencias cinéticas a 298.2 K en todos los medios utilizados^a.

%W	$10^5 (a_0-x)$	$10^5 (b_0-x)$	$10^6 x$
Agua/etilenglicol			
0	1.62	9.12	8.84
10	1.78	9.28	7.16
20	1.93	9.43	5.72
Agua/metanol			
10	1.93	9.43	5.72
Agua/glucosa			
6.44	1.62	9.12	8.77
13.11	1.61	9.11	8.90
Agua/acetonitrilo			
10	2.00	9.50	4.97

^a Todas las concentraciones están expresadas en mol dm^{-3} .

Tabla 25.- Constantes de velocidad de la reacción $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+} + \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+} + \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a 298.2 K.

%W	$10^{-7} k_d/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^{-9} k_i/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Agua/etilenglicol		
0	10.30	1.94
10	8.31	2.68
20	4.94	2.75
Agua/metanol		
10	4.45	2.47
Agua/glucosa		
6.44	11.2	2.16
13.11	9.16	1.70
Agua/acetonitrilo		
10	3.34	2.57

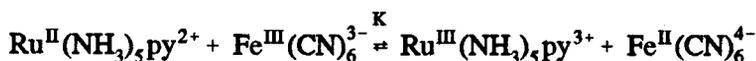
3.2.5.-Espectros

Los espectros de los pares iónicos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, no se pudieron obtener debido a dificultades experimentales: a partir de las constantes de equilibrio, K, se puede deducir que en el equilibrio las especies mayoritarias son los complejos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, en consecuencia las concentraciones de $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ no son suficientes para formar el par iónico

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. En el caso del par iónico $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ el problema radica en la carga de los reactivos, que al ser menores que en el caso anterior la constante de formación del par iónico es mucho menor y, por tanto, las concentraciones necesarias para poder observar el espectro del par iónico $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ son bastantes grandes lo que conlleva problemas de solubilidad en las mezclas acuorgánicas estudiadas. Por ello se adoptó la siguiente estrategia: obtener los datos espectroscópicos sustituyendo el complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ por el complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ (py= piridina) y, posteriormente, calcular las magnitudes espectroscópicas relevantes correspondientes a los pares $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ corrigiendo las diferencias esperables de esa sustitución.

El espectro del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en las diferentes mezclas agua/codisolvente orgánico usados como medio de reacción se llevaron a cabo en el espectrofotómetro Hitachi U-2000 UV-visible.

Las disoluciones del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se prepararon mezclando volúmenes iguales de las disoluciones de $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}](\text{ClO}_4)_2$. Estas especies generan rápidamente las correspondientes especies reducida y oxidada según la reacción⁷⁵:



cuya constante de equilibrio, $K = 10^2$, de forma que el equilibrio está totalmente desplazado hacia la formación de las especies $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Esto es, prácticamente en disolución sólo existen los complejos $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, por tanto, los espectros que se obtuvieron al mezclar las disoluciones de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ son los correspondientes al par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

Las disoluciones de los reactivos fueron preparadas justo antes de

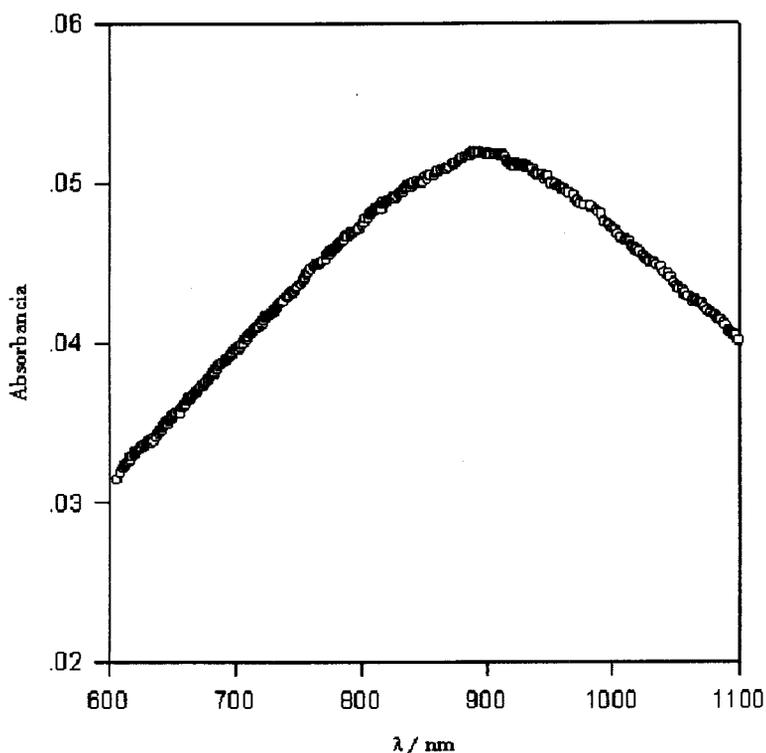
cada una de las experiencias espectroscópicas (se burbujeó nitrógeno a través de ellas para evitar la oxidación del complejo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ por el oxígeno disuelto en el aire). Así mismo, las disoluciones de la especie $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ y de la mezcla de los reactivos se aislaron de la luz, antes de registrar los espectros, debido a su fotosensibilidad. Las concentraciones de los complejos de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ fueron siempre de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente.

A las disoluciones de los reactivos se les añadió piridina ($[\text{py}] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$) y una disolución tampón acético/acetato de $\text{pH} = 5$, $[\text{AcO}^-] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, para evitar la formación de compuestos binucleares^{60, 76}.

Las bandas de transferencia de carga metal-metal (MMCT) fueron obtenidas mediante la sustracción de los espectros de los reactivos del espectro correspondiente a la mezcla de éstos. Esta banda MMCT presenta un máximo a $905 \pm 2 \text{ nm}$ y un coeficiente de absorción molar $\epsilon_{\text{max}} = 33 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ en agua, en concordancia con los valores esperados $\lambda_{\text{max}} = 910 \pm 15 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 33 \pm 5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ⁶⁰. En la Figura 11 se muestra la banda MMCT que corresponde al par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en la mezcla agua/acetonitrilo 10%.

A la banda MMCT del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se le aplicó un método de derivación, de tal manera que el máximo de absorción de dicha banda coincidía con el valor de absorbancia cero del espectro derivada. Este tratamiento se utilizó para fijar mejor la longitud de onda del máximo de absorción de la banda, ya que ésta es muy poco intensa y el máximo de absorción se encontraba en un intervalo de longitudes de onda muy amplio ($\pm 15 \text{ nm}$). Con el método de derivación este intervalo se reducía bastante, por ejemplo, en el caso del agua la longitud de onda oscilaba en $\pm 2 \text{ nm}$. La Tabla 26 recoge los valores de la longitud de onda del máximo de absorbancia, λ_{max} , así como los valores de $E_{\text{op}} = h\nu_{\text{max}}$, energía correspondiente al máximo de la banda MMCT del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a 298.2 K en los diferentes medios utilizados.

Figura 11.- Banda MMCT del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en la mezcla agua/acetonitrilo 10% a 298.2 K.



Es importante señalar que la fuerza iónica de las experiencias espectroscópicas fue de $I = 0.055 \text{ mol dm}^{-3}$, distinta a ésta en las experiencias cinéticas y espectrofotométricas de las constantes de equilibrio ($I = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$). En un trabajo previo, se observó que los valores de E_{op} para el complejo binuclear $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ apenas variaban con la fuerza iónica⁴³. Considerando que la carga global del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ es la misma que la del complejo

binuclear anterior, es esperable que la E_{op} de este par iónico sea también poco sensible a la variación de la fuerza iónica del medio.

Tabla 26.- Longitud de onda, λ_{max} , y energía, E_{op} , del máximo de absorción de la banda MMCT correspondiente al par iónico $Ru^{III}(NH_3)_5py^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ a 298.2 K.

%W	λ_{max}/nm	$E_{op}/kJ\ mol^{-1}$
Agua/etilenglicol		
0	905	132
10	918	130
20	929	129
Agua/metanol		
10	903	132
Agua/glucosa		
6.44	896	133
13.11	888	135
Agua/acetonitrilo		
10	915	131

3.3.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como anteriormente se ha dicho, la predicción de la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , para reacciones de transferencia electrónica en las que los efectos estáticos y dinámicos del disolvente influyen en la velocidad del proceso, ha sido el motivo de esta parte del trabajo.

Para llevar a cabo el objetivo planteado es necesario determinar las constantes de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} (sección 1 de este apartado), de la reacción en estudio (ec. 60), a partir de los resultados de las experiencias cinéticas.

Además de la k_{et} , es preciso obtener la energía de reorganización, λ , y la variación de energía libre, ΔG° , del proceso de transferencia electrónica, para calcular a partir de ellas la energía libre de activación, ΔG^\ddagger_{calc} (secciones 2 y 3).

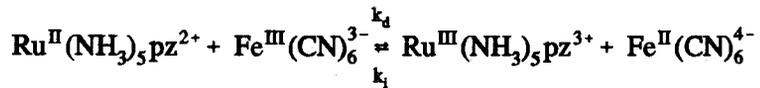
Por último, como se verá en la sección 3 para la determinación de la energía libre de activación experimental, ΔG^*_{exp} , según la ecuación:

$$\Delta G^*_{\text{exp}} = RT \ln \frac{\kappa_{\text{el}} v_n}{k_{\text{et}}} \quad (80)$$

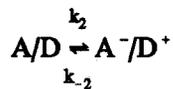
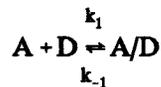
el cálculo de κ_{el} y v_n es también necesario, ya que como se indicó en la introducción los efectos dinámicos del disolvente influyen en la velocidad del proceso de transferencia electrónica a través del factor de frecuencia nuclear.

3.3.1.- Constante de velocidad de transferencia electrónica.

Las constantes de velocidad k_d y k_i de la reacción:



están resumidas en la Tabla 25. Estas constantes de velocidad son magnitudes complejas, dado que las reacciones de transferencia electrónica proceden al menos en la siguientes etapas:



Para la reacción en estudio $A = \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, $D = \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$, $A^- = \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $D^+ = \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$. La primera etapa representa la formación del complejo precursor a partir de los reactivos; la segunda, la activación del complejo precursor, la transferencia electrónica y la formación del complejo sucesor, en este caso, $k_2 = k_{\text{et}}^{\text{d}}$ y $k_{-2} = k_{\text{et}}^{\text{i}}$; y la tercera, la formación de los productos separados a partir del complejo sucesor.

La constante de equilibrio del proceso (ec. 60) viene dada por la expresión:

$$K = \frac{[D][A]}{[D^+][A^-]} = \frac{k_{\text{d}}}{k_{\text{i}}} \quad (81)$$

Si se aplica la hipótesis de equilibrio, esto es, si considera que la etapa de transferencia electrónica es la limitante, siendo precedida y seguida por equilibrios rápidos:

$$k_{\text{et}}^{\text{d}}[A/D] = k_{\text{et}}^{\text{i}}[A^-/D^+] \quad (82)$$

Sean K_{IP}^{d} la constante de formación del complejo precursor A/D a partir de los reactivos separados y K_{IP}^{i} la constante de formación del complejo sucesor a partir de los productos separados:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_{\text{IP}}^{\text{d}} = \frac{[A/D]}{[A][D]} \quad (83)$$

$$\frac{k_{-3}}{k_3} = K_{\text{IP}}^{\text{i}} = \frac{[A^-/D^+]}{[A^-][D^+]} \quad (84)$$

Si se despejan las concentraciones $[A/D]$ y $[A^-/D^+]$ de las ecuaciones anteriores y se sustituyen en la ec. 82 resulta:

$$k_{\text{et}}^{\text{d}} K_{\text{IP}}^{\text{d}} [A][D] = k_{\text{et}}^{\text{i}} K_{\text{IP}}^{\text{i}} [A^-][D^+] \quad (85)$$

que operando:

$$\frac{[A][D]}{[A^+][D^-]} = \frac{k_{et}^d K_{IP}^d}{k_{et}^i K_{IP}^i} \quad (86)$$

por lo que se deduce que:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{k_{et}^d K_{IP}^d}{k_{et}^i K_{IP}^i} \quad (87)$$

La formación del complejo precursor $[A/D]$ es un equilibrio rápido si el producto de la constante de formación de dicho complejo y de la concentración del reactivo en exceso (la especie A, en este caso) es menor que la unidad, $K_{IP}^d [A] \ll 1$; requisito que se satisface en las condiciones empleadas. Por tanto, para el proceso directo la constante de velocidad k_d viene dada por:

$$k_d = k_{et}^d K_{IP}^d \quad (88)$$

Por tanto, a partir de la ec. 87 se deduce que la constante de velocidad k_i :

$$k_i = k_{et}^i K_{IP}^i \quad (89)$$

Para el cálculo de las constantes de velocidad de los procesos de transferencia electrónica directo e inverso, k_{et}^d y k_{et}^i , es necesario conocer los valores de las constantes de formación de los complejos precursor y sucesor respectivamente (K_{IP}^d y K_{IP}^i).

Estas constantes de asociación se han calculado mediante el tratamiento de Eigen-Fuoss. De acuerdo con éste, K_{IP} viene dada por⁶⁷:

$$K_{IP} = \frac{4\pi N_A r^3}{3000} \exp\left(-\frac{w}{RT}\right)$$

$$w = \frac{z_1 z_2 e^2 N_A}{D_s r (1 + \kappa r)} \quad (90)$$

$$\kappa = \left[\frac{8\pi N_A e^2 I}{1000 D_s k_B T} \right]^{1/2}$$

donde z_1 y z_2 son las cargas de los dos reactivos con sus respectivos signos, r es la distancia de máxima aproximación, κ es la inversa de la longitud de Debye y D_s la constante dieléctrica estática del medio.

La distancia de máxima aproximación varía dependiendo de que el complejo $Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}$ se acerque al $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ por los ligandos amoníacos o por el ligando pirazina del complejo de Ru^{II} . Si el acercamiento se produce por el lado de los ligandos NH_3 , la distancia de máxima aproximación es $r = 8.4 \text{ \AA}^{76}$, y si esta aproximación tiene lugar a través de la pirazina dicha distancia es de 12 \AA^{75} . La diferencia en r de aproximadamente 4 \AA influye notablemente en los valores de K_{IP}^d y K_{IP}^i obtenidas a partir de las expresiones anteriores, como puede verse en las Tablas 27 y 28. Por este motivo se han utilizado las dos aproximaciones para determinar las constantes de velocidad de transferencia electrónica de los procesos directo e inverso. Estas constantes de transferencia electrónica, k_{et}^d y k_{et}^i , se obtienen obviamente aplicando las ec. 88 y 89 con los datos de k_d y k_i de la Tabla 25 y los correspondientes valores de K_{IP}^d y K_{IP}^i de las Tablas 27 y 28. Los valores de k_{et}^d y k_{et}^i así obtenidos se recogen en las Tablas 27 y 28 en las dos aproximaciones consideradas.

Tabla 27.- Constantes de formación del complejo precursor y constantes de velocidad de transferencia electrónica de los procesos directo, K_{IP}^d y k_{et}^d , e inverso, K_{IP}^i y k_{et}^i , a 298.2 K suponiendo que el acercamiento de las especies tiene lugar por el lado de los ligandos NH_3 de los complejos de rutenio.

%W	D_s	K_{IP}^d/M^{-1}	$10^{-6} k_{et}^d/s^{-1}$	K_{IP}^i/M^{-1}	$10^{-7} k_{et}^i/s^{-1}$
Agua/etilenglicol					
0	78.5	11.4	9.05	86.7	2.24
10	75.6	12.0	6.92	96.6	2.77
20	72.8	12.7	3.89	107.9	2.55
Agua/metanol					
10	74.0	12.4	3.59	102.6	2.41
Agua/glucosa					
6.44	77.2	11.7	9.61	90.9	2.37
13.11	75.4	12.1	7.59	97.4	1.74
Agua/acetónitrilo					
10	74.7	12.2	2.73	100.0	2.57

Tabla 28.- Constantes de formación del complejo precursor y constantes de velocidad de transferencia electrónica de los procesos directo, K_{IP}^d y k_{et}^d , e inverso, K_{IP}^i y k_{et}^i , a 298.2 K suponiendo que el acercamiento de las especies tiene lugar por el lado del ligando pirazina (pz) de los complejos de rutenio.

%W	D_s	K_{IP}^d/M^{-1}	$10^7 k_{et}^d/s^{-1}$	K_{IP}^i/M^{-1}	$10^{-7} k_{et}^i/s^{-1}$
Agua/etilenglicol					
0	78.5	6.5	1.59	41.7	4.65
10	75.6	6.6	1.25	44.2	6.07
20	72.8	6.8	0.72	46.8	5.88
Agua/metanol					
10	74.0	6.7	0.66	45.6	5.42
Agua/glucosa					
6.44	77.2	6.5	1.71	42.8	5.05
13.11	75.4	6.7	1.37	44.4	3.83
Agua/acetonitrilo					
10	74.7	6.7	0.50	45.0	5.71

3.3.2.- Determinación de λ e ΔG° .

En las experiencias espectroscópicas se obtuvieron las bandas de transferencia de carga metal-metal del par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en todos los disolventes utilizados, en lugar de las correspondientes a los pares iónicos $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ por las razones indicadas en la parte experimental. A continuación se desarrollará el método para determinar la energía de reorganización, λ , y la variación de la energía libre, ΔG° , de las transferencias electrónicas entre los pares iónicos $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ a partir de la energía del máximo de la banda MMCT antes indicada, E_{op} , y de las constantes de equilibrio obtenidas para la reacción en estudio.

Transferencia electrónica $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$

La energía de una transición óptica está relacionada con la energía de reorganización, λ , y la energía libre, ΔG° , de un proceso de transferencia electrónica mediante la ec. 30:

$$E_{\text{op}} = \lambda + \Delta G^\circ$$

De acuerdo a la ecuación anterior para dos transferencias electrónicas I y II:

$$E_{\text{op}}^{\text{I}} = E_{\text{op}}^{\text{II}} + (\lambda_{\text{I}} - \lambda_{\text{II}}) + (\Delta G^{\circ}_{\text{I}} - \Delta G^{\circ}_{\text{II}}) \quad (91)$$

donde los subíndices I y II corresponden a las transferencias electrónicas que tienen lugar en los pares iónicos $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, respectivamente. Dado que las dos especiesceptoras, $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+}$, tienen la misma carga y radios similares, suponiendo que la distancia de máxima aproximación son las mismas para los dos pares iónicos, puede considerarse que las

energías de reorganización del disolvente, λ_{out} , para ambas transferencias electrónicas son aproximadamente iguales. Además, como las energías de reorganización interna, λ_{in} , son también similares⁶¹, las energías de reorganización total, λ , serán aproximadamente iguales para ambas transferencias electrónicas. Como también los trabajos de acercamiento para la formación de los complejos precursores y sucesores (ver ec. 90) son iguales para ambos procesos, la única diferencia entre las energías del máximo de la banda de los sistemas $Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ y $Ru^{III}(NH_3)_5py^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ corresponde a la diferencia de los potenciales rédox de los pares $Ru(NH_3)_5pz^{3+/2+}$ y $Ru(NH_3)_5py^{3+/2+}$. De este modo, la ec. 91 se reduce a :

$$E_{op}^I = E_{op}^{II} + \delta E \quad (92)$$

donde

$$\delta E = F[E^\circ(Ru(NH_3)_5py^{3+/2+}) - E^\circ(Ru(NH_3)_5pz^{3+/2+})] \quad (93)$$

Los potenciales rédox de estos pares fueron determinados en agua a $I = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ mediante medidas electroquímicas. Sus valores fueron $E^\circ(Ru(NH_3)_5py^{3+/2+}) = 0.322 \text{ V}$ y $E^\circ(Ru(NH_3)_5pz^{3+/2+}) = 0.517 \text{ V}$ vs. ENH. La diferencia de energía libre entre ambos fue $\delta E = -18.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta diferencia se consideró que no variaba en los demás disolventes utilizados.

De acuerdo con la ec. 92 y utilizando los valores de la energía de la transferencia electrónica óptica, E_{op}^{II} , del sistema $Ru^{III}(NH_3)_5py^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ (Tabla 26) puede calcularse la energía de la transición óptica del par iónico $Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$, sus valores se recogen en la Tabla 29 como E_{op}^I .

En la especie $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ existe un desdoblamiento del estado d^5T del metal por acoplamiento spin-órbita, igual que ocurría con la especie $Ru^{III}(CN)_6^{3-}$ de la primera reacción que se ha estudiado. Por tanto, estos

valores de E_{op}^I deben ser corregidos de la contribución del acoplamiento spin-órbita, λ_{so} , mediante la siguiente expresión:

$$E_{op}^i = E_{op}^I - \lambda_{so} \quad (94)$$

Para este propósito se ha utilizado un valor para λ_{so} de $410 \text{ cm}^{-1} = 4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^{60, 61}. En la Tabla 29 también se resumen los valores de la energía del máximo de la banda así corregidos, E_{op}^i .

Tabla 29.- Energías de la transición óptica *experimental*, E_{op}^I , y corregida, E_{op}^i , que tiene lugar en el par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a 298.2 K.

%W	$E_{op}^I/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{op}^i/\text{kJ mol}^{-1}$
Agua/etilenglicol		
0	113	108
10	111	106
20	110	105
Agua/metanol		
10	113	108
Agua/glucosa		
6.44	114	109
13.11	116	111
Agua/acetonitrilo		
10	112	107

Una vez obtenida la E_{op}^i para la transferencia electrónica en el par iónico $Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ es necesario determinar la variación de energía libre del proceso de transferencia electrónica, $\Delta G_i^{\circ'}$, con el objeto de obtener la energía de reorganización, λ_i , correspondiente al proceso de transferencia electrónica inverso. Esta magnitud está relacionada con la variación de energía libre, ΔG° , del proceso Reactivos separados \rightarrow Productos separados a través de la ec. 45:

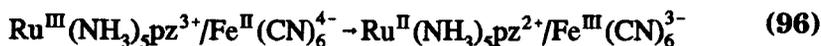
$$\Delta G_i^{\circ'} = \Delta G_i^{\circ} + w_p - w_r$$

donde w_i son los trabajos de acercamiento de los reactivos (r) para formar el complejo precursor ($Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$) y de los productos (p) para la formación del complejo sucesor ($Ru^{II}(NH_3)_5pz^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$). Los términos de trabajo, w_i , se calculan mediante el tratamiento de Eigen-Fuoss anteriormente mencionado e ΔG° se obtuvo a partir de los valores de las constantes de equilibrio de la reacción en estudio, K (Tabla 23), mediante la ecuación:

$$\Delta G_i^{\circ} = -RT \ln K' \quad (95)$$

$$K' = \frac{1}{K}$$

En la Tabla 30 y 31 están recogidos los valores de ΔG_i° y de $(w_p - w_r)_i$, considerando que el acercamiento del $Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}$ al $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ es bien por los ligandos NH_3 ($r = 8.4 \text{ \AA}$) o bien por el ligando pirazina ($r = 12 \text{ \AA}$) del complejo de rutenio, respectivamente. Así mismo, en las tablas anteriores se resumen los valores de la energía libre del proceso de transferencia electrónica inversa:



como $\Delta G_i^{\circ'}$. En estas mismas tablas se recogen los valores de la energía

de reorganización, λ_i , para dicho proceso calculada mediante la ec. 30 y los valores de ΔG° y E_{op}^i .

Tabla 30.—Energías libres del proceso inverso global, ΔG_i° , términos de trabajos de acercamiento, $(w_p-w_r)_i$, energías libres, ΔG_i° y energías de reorganización, λ_i , del proceso de transferencia electrónica inversa (ec. 96) a 298.2 K suponiendo que el acercamiento de los complejos es por el lado de los ligandos NH_3 del complejo de rutenio.

%W	ΔG° ^a	$(w_p-w_r)_i$ ^a	ΔG° ^a	λ_i ^a
Agua/etilenglicol				
0	-7.3	5.0	-2.3	110.6
10	-8.6	5.2	-3.4	109.7
20	-9.9	5.3	-4.6	109.9
Agua/metanol				
10	-9.9	5.2	-4.7	113.0
Agua/glucosa				
6.44	-7.3	5.1	-2.2	111.5
13.11	-7.2	5.2	-2.0	113.3
Agua/acetonitrilo				
10	-10.8	5.2	-5.6	112.9

^a Todas las magnitudes están expresadas en $kJ\ mol^{-1}$.

Tabla 31.—Energías libres del proceso inverso global, ΔG°_i , términos de trabajos de acercamiento, $(w_p-w_r)_i$, energías libres, ΔG°_i y energías de reorganización, λ_i , del proceso de transferencia electrónica inversa (ec. 96) a 298.2 K suponiendo que el acercamiento de los complejos es por el lado del ligando pirazina del complejo de rutenio.

%W	ΔG° ^a	$(w_p-w_r)_i$ ^a	ΔG° ^a	λ_i ^a
Agua/etilenglicol				
0	-7.3	4.6	-2.7	111.0
10	-8.6	4.7	-3.9	111.2
20	-9.9	4.8	-5.1	110.4
Agua/metanol				
10	-9.9	4.7	-5.2	113.5
Agua/glucosa				
6.44	-7.3	4.7	-2.6	111.9
13.11	-7.2	4.7	-2.5	113.8
Agua/acetonitrilo				
10	-10.8	4.7	-6.1	113.4

^a Todas las magnitudes están expresadas en kJ mol^{-1} .

Como puede verse en las Tablas 30 y 31, los valores de ΔG° y, consecuentemente, los de λ , varían solamente en $\approx 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ si el acercamiento es por los amoníacos o por la pirazina del complejo $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}$.

Transferencia electrónica $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$

Para determinar la energía de reorganización, λ , y la variación de energía libre, ΔG° , de la transferencia electrónica en el par iónico $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ se ha considerado que la energía de reorganización correspondiente a esta transferencia electrónica es igual a la energía de reorganización de la transferencia electrónica en el par iónico $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Esta suposición está implícita en el tratamiento clásico de la Teoría de Marcus⁴, si se admite que la curvatura de las superficies parabólicas correspondientes a los reactivos y productos son iguales (ver Fig. 4).

Así mismo, las energías libres, ΔG° , asociadas a ambas transferencias electrónicas, son iguales también, pero de signo opuesto. En las Tablas 32 y 33 se resumen los valores de λ e ΔG° de la transferencia electrónica en el par iónico $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ como λ_{d} e $\Delta G^{\circ}_{\text{d}}$.

Una vez obtenidos los valores de la energía de reorganización y de la variación de la energía libre para las dos transferencias electrónicas en estudio, el cálculo de la energía libre de activación, ΔG^{\ddagger} , es inmediato a través de la ec. 10, como se verá con detalle en el siguiente apartado.

Tabla 32.- Energías libres, ΔG_d^o , y energías de reorganización, λ_d , del proceso de transferencia electrónica directa, $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, a 298.2 K suponiendo que el acercamiento de los complejos es por el lado de los ligandos NH_3 del complejo de rutenio.

%W	$\Delta G_d^o/\text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_d/\text{kJ mol}^{-1}$
Agua/etilenglicol		
0	2.3	110.6
10	3.4	109.7
20	4.6	109.9
Agua/metanol		
10	4.7	113.0
Agua/glucosa		
6.44	2.2	111.5
13.11	2.0	113.3
Agua/acetonitrilo		
10	5.6	112.9

Tabla 33.- Energías libres, ΔG°_d , y energías de reorganización, λ_d , del proceso de transferencia electrónica directa, $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, a 298.2 K suponiendo que el acercamiento de los complejos es por el lado de los ligandos pirazina del complejo de rutenio.

%W	$\Delta G^{\circ}_d/\text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_d/\text{kJ mol}^{-1}$
Agua/etilenglicol		
0	2.7	111.0
10	3.9	111.2
20	5.1	110.4
Agua/metanol		
10	5.2	113.5
Agua/glucosa		
6.44	2.6	111.9
13.11	2.5	113.8
Agua/acetonitrilo		
10	6.1	113.4

3.3.3.- Energía libre de activación

El objetivo planteado es comparar los resultados de la energía libre de activación calculada, ΔG^*_{calc} , a partir de λ e ΔG^* (Tablas 30-33) con los obtenidos a través de las constantes de velocidad de transferencia electrónica.

La constante de velocidad, k_{et} , está relacionada con ΔG^* mediante la ec. 9:

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

donde κ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónica y v_n el factor de frecuencia nuclear. Como se ha indicado anteriormente, en el caso de los procesos de transferencia electrónica en estudio, el disolvente influye en k_{et} a través de v_n (efectos dinámicos), y de ΔG^* (efectos estáticos). Por este motivo, para obtener la energía libre de activación a partir de las constantes de velocidad hay que determinar la variación del término preexponencial, $\kappa_{\text{el}} v_n$, de la ec. 9 con el medio.

Considerando que no hay acoplamiento entre los modos vibracionales internos y externos (disolvente) el factor de frecuencia nuclear, v_n , está dado por la ec. 16¹⁹:

$$v_n = \left[\frac{v_{\text{in}}^2 \lambda_{\text{in}} + v_{\text{out}}^2 \lambda_{\text{out}}}{\lambda_{\text{in}} + \lambda_{\text{out}}} \right]^{1/2}$$

donde v_{in} y v_{out} son las frecuencias de los modos vibracionales internos y externos, respectivamente, λ_{in} es la energía de reorganización interna y λ_{out} es la contribución del disolvente a la energía de reorganización.

La energía de reorganización del disolvente, λ_{out} , se puede calcular a partir de la ecuación⁴:

$$\lambda_{\text{out}} = \lambda - \lambda_{\text{in}} \quad (97)$$

siendo $\lambda_{\text{in}} = 8.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta energía de reorganización fue calculada mediante las ecuaciones 52 y 53 (los valores de las constantes de fuerza promedio, f_k , y de la variación de la distancia, Δd , de los enlaces metal-ligando se obtuvieron de la Ref. 61). Los valores de λ_{out} están dados en las Tablas 34 y 35 considerando las dos posibilidades que tienen los reactivos de acercarse para formar el complejo precursor. Dado que λ es la misma para ambas transferencias electrónicas, directa e inversa, como se ha dicho anteriormente, y que λ_{in} también lo será de acuerdo a la expresión empleada para calcularla, evidentemente las energías de reorganización, λ_{out} , serán también iguales para ambos procesos.

La frecuencia de los modos vibracionales del disolvente, ν_{out} , se puede calcular utilizando la expresión⁷⁷:

$$\nu_{\text{out}} = \tau_L^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{out}}}{16 \pi RT} \right)^{1/2} \quad (98)$$

donde τ_L es el tiempo de relajación longitudinal del disolvente que está dado por:

$$\tau_L = \frac{D_{\text{op}}}{D_s} \tau_D \quad (99)$$

siendo τ_D el tiempo de relajación de Debye. Este último se obtiene a partir de los espectros de relajación dieléctrica suponiendo que el disolvente se comporta como un líquido *tipo Debye*, en el cual la constante dieléctrica es una función de la frecuencia definida por la ecuación⁷⁸:

$$D(\omega) = D_{\text{op}} + \frac{D_s - D_{\text{op}}}{1 + i \omega \tau_D} \quad (100)$$

donde D_s y D_{op} son las constantes dieléctricas estática y óptica del medio,

respectivamente. La respuesta dieléctrica del medio presenta una dependencia con el tiempo monoexponencial caracterizado por un tiempo de relajación τ_D . Sin embargo, el tiempo característico que interesa es el tiempo de relajación dieléctrica longitudinal (o de carga constante), τ_L , que está relacionado con τ_D por la ec. 99. Ambos tiempos de relajación se refieren al mismo mecanismo de relajación molecular pero se diferencian en las condiciones en las cuales se mide la respuesta dieléctrica del medio. El tiempo de relajación dieléctrica τ_D es el tiempo de respuesta cuando se cambia repentinamente un campo eléctrico fijo mientras que τ_L es el tiempo característico del medio cuando se introduce una carga externa fija. En un proceso de transferencia electrónica la coordenada de reacción describe el cambio en la interacción soluto-disolvente cuando se produce un cambio instantáneo de la distribución de carga de las especies que reaccionan. En consecuencia, se considera τ_L como el tiempo de relajación relevante⁷⁸ y es característico de cada disolvente.

Los valores de τ_L^{-1} para los medios utilizados están recogidos en la Tabla 34. Así mismo, en las Tablas 34 y 35 están dados los valores de v_{out} en los distintos medios utilizados en las dos hipótesis de trabajo que se están considerando.

A partir de los valores de v_{out} , λ_{out} , λ_{in} y $v_{in} = 1.25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ⁶¹ pueden obtenerse los valores del factor de frecuencia nuclear, v_n , de todos los medios mediante la ec. 16, los resultados están incluidas también en las Tablas 34 y 35. Como puede observarse v_n disminuye al aumentar la proporción de disolvente orgánico de acuerdo con lo esperado para este tipo de disolvente.

Otro parámetro necesario para poder obtener la energía libre de activación a partir de las constantes de velocidad, k_{et} , mediante la ec. 9 es el coeficiente de transmisión electrónica, κ_{et} , que viene dado por la ec. 18:

$$\kappa_{el} = \frac{2P}{1+P}$$

donde P es la probabilidad de que el sistema una vez que ha alcanzado la región de intersección se transforme en productos, que puede expresarse como indica la ec. 20:

$$P = 1 - \exp \left[- \frac{H_{ab}^2}{h \nu_n} \left(\frac{4 \pi^3}{k_B T \lambda} \right)^{1/2} \right]$$

donde H_{ab} es el elemento matriz de acoplamiento electrónico, ν_n el factor de frecuencia nuclear, λ la energía de reorganización, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

El elemento matriz de acoplamiento electrónico H_{ab} se puede calcular a partir de datos procedentes de las bandas MMCT (ec. 32):

$$H_{ab} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2}}{r} (\epsilon_{max} \nu_{max} \Delta \nu_{1/2})^{1/2}$$

donde ϵ_{max} , $\Delta \nu_{1/2}$, ν_{max} y r tienen el mismo significado que hemos citado en la introducción. El elemento matriz de acoplamiento electrónico de los pares iónicos $Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ y $Ru^{II}(NH_3)_5pz^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ se ha supuesto igual al valor de éste para la transferencia electrónica del par iónico $Ru^{III}(NH_3)_5py^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ debido a la gran similitud entre ellos. El valor de H_{ab} en agua y en todos los medios utilizados es el mismo, puesto que, el valor de ϵ_{max} de la banda MMCT no varía, y la variación de $\Delta \nu_{1/2}$ y ν_{max} es poco significativa al añadir disolvente orgánico al agua. Los valores de H_{ab} obtenidos en las dos hipótesis de trabajo son:

$$H_{ab} = 100 \text{ cm}^{-1} = 1.20 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{si el acercamiento es por los ligandos } NH_3 \text{ (} r = 8.4 \text{ \AA)}.$$

$H_{ab} = 70 \text{ cm}^{-1} = 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ si el acercamiento es por el ligando pirazina ($r = 12 \text{ \AA}$).

A partir de los valores de H_{ab} , de la energía de reorganización (Tablas 30 y 31) y del factor de frecuencia nuclear correspondiente puede calcularse el coeficiente de transmisión electrónica, κ_{el} , mediante las ec. 18 y 20. El elemento matriz de acoplamiento electrónico H_{ab} para una transferencia electrónica térmica es aproximadamente el 75% del valor de H_{ab} obtenido a partir de la ec. 32, esto es con los datos de las bandas MMCT. Esta diferencia es debida a que las transferencias electrónicas óptica y térmica se producen en distintos puntos de la coordenada de reacción⁷² (ver Fig. 4). Los valores de H_{ab} utilizados para calcular κ_{el} fueron 0.9 y 0.6 kJ mol^{-1} dependiendo de que las distancias de máxima aproximación fueran 8.4 \AA y 12 \AA . Con estos valores los resultados para κ_{el} son:

$\kappa_{el} = 0.3$ si el acercamiento es por los ligandos NH_3 ($r = 8.4 \text{ \AA}$).

$\kappa_{el} = 0.2$ si el acercamiento es por el ligando pirazina ($r = 12 \text{ \AA}$).

Como puede observar si el acercamiento es a través del ligando pirazina del complejo de rutenio la adiabaticidad de la reacción es menor debido al menor acoplamiento entre los orbitales del dador y del aceptor (menor H_{ab}).

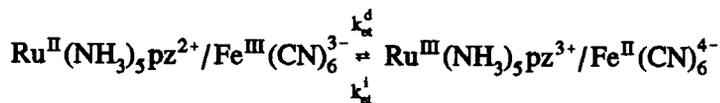
Dado que κ_{el} y ν_n ya han sido calculados, el producto de ambos, $A = \kappa_{el}\nu_n$, esto es el factor preexponencial de la ec. 9 puede calcularse. Los valores para A en los medios utilizados se dan también en las Tablas 34 y 35. Como puede verse en estas tablas los valores de A disminuyen al aumentar la proporción de disolvente orgánico de la mezcla. Si se compara esta tendencia con la variación de k_{et} en estos medios (Tablas 27

y 28), puede verse que los valores de k_{et}^d del proceso de transferencia electrónica directa siguen la misma tendencia que el factor preexponencial (k_{et}^d disminuye al aumentar la proporción de codisolvente), sin embargo, los valores de k_{et}^i para el proceso inverso de transferencia electrónica aumentan con el porcentaje de disolvente orgánico, excepto en el caso de la glucosa, donde los valores de k_{et}^i no muestran una tendencia clara. Consecuentemente, se debe considerar el factor exponencial de la ec. 9, esto es, ΔG^* , para explicar las tendencias observadas en las constantes de velocidad de transferencia electrónica de ambos procesos.

Como se ha indicado anteriormente, la energía libre de activación, ΔG^* , de un proceso adiabático puede calcularse mediante la ec. 57:

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^{o'})^2}{4\lambda} - H_{ab}$$

donde λ representa la energía de reorganización, $\Delta G^{o'}$ la variación de la energía libre del proceso de transferencia electrónica y H_{ab} el elemento matriz de acoplamiento electrónico. Los valores de λ e $\Delta G^{o'}$ han sido ya determinados para ambos procesos de transferencia electrónica considerando que los reactivos se acercan por los ligandos NH_3 o por el ligando pirazina del complejo de rutenio (Tablas 30-33). Los valores de H_{ab} utilizados para calcular ΔG^* fueron los mismos que los utilizados en la estimación del coeficiente de transmisión electrónica, κ_{et} . En las Tablas 36 y 37 se presentan los resultados de ΔG^*_{calc} para los dos procesos de transferencia electrónica estudiados:



según las dos hipótesis de acercamiento de los reactivos para formar el par iónico (complejo precursor). La tendencia de ΔG^*_{calc} en el proceso de transferencia electrónica directa como podemos observar en las Tablas 36

Tabla 34.- Energías de reorganización del disolvente para las reacciones de transferencia electrónica directa e inversa, λ_{out} , inversas de los tiempos de relajación longitudinal, τ_L^{-1} , frecuencias de los modos vibracionales del disolvente, factores de frecuencia nuclear, ν_n , y factores preexponenciales de las constantes de velocidad de transferencia electrónica, A, a 298.2 K para todos los medios utilizados suponiendo que la aproximación de las especies se produce por el lado de los ligandos NH_3 del complejo de rutenio.

%W	λ_{out}^a	$10^{-12}\tau_L^{-1}^b$	$10^{-12}\nu_{out}^b$	$10^{-12}\nu_n^b$	$10^{-12}A^b$
Agua/etilenglicol					
0	101.7	5.35 ^c	4.83	5.83	2.01
10	100.8	4.25 ^c	3.82	5.11	1.76
20	101.1	3.36 ^c	3.03	4.59	1.58
Agua/metanol					
10	104.1	4.35 ^d	3.98	5.19	1.79
Agua/glucosa					
6.44	102.6	4.27 ^e	3.87	5.12	1.77
13.11	104.4	3.62 ^e	3.31	4.73	1.63
Agua/acetonitrilo					
10	104.0	4.67 ^f	4.27	5.40	1.86

^a Expresadas en $kJ\ mol^{-1}$. ^b Todas las magnitudes expresadas en s^{-1} .
^c Ref. 79. ^d Ref. 80. ^e Ref. 81. ^f Ref. 82.

Tabla 35.- Energías de reorganización del disolvente para las reacciones de transferencia electrónica directa e inversa, λ_{out} , frecuencias de los modos vibracionales del disolvente, factores de frecuencia nuclear, ν_n , y factores preexponenciales de las constantes de velocidad de transferencia electrónica, A, a 298.2 K para todos los medios utilizados suponiendo que la aproximación de las especies se produce por el lado del ligando pirazina del complejo de rutenio.

%W	λ_{out}^a	$10^{-12}\nu_{out}^b$	$10^{-12}\nu_n^b$	$10^{-11}A^b$
Agua/etilenglicol				
0	102.1	4.84	5.84	11.3
10	101.3	3.83	5.09	9.9
20	101.5	3.03	4.59	8.9
Agua/metanol				
10	104.6	3.98	5.18	10.1
Agua/glucosa				
6.44	103.0	3.88	5.13	10.0
13.11	104.9	3.32	4.73	9.2
Agua/acetonitrilo				
10	104.5	4.28	5.40	10.5

^a Expresadas en kJ mol^{-1} . ^b Todas las magnitudes expresadas en s^{-1} .

y 37 es clara, $(\Delta G^*_d)_{\text{calc}}$ aumenta al aumentar la proporción de codisolvente orgánico en todos los medios, tanto si el acercamiento es por los ligandos NH_3 como si es por la pirazina. Consecuentemente para este proceso puede concluirse que tanto los efectos dinámicos como los efectos estáticos favorecen la disminución de la constante de velocidad de transferencia electrónica.

En relación al proceso de transferencia electrónica inverso, $(\Delta G^*_i)_{\text{calc}}$ (Tablas 36 y 37) disminuye al aumentar la proporción de etilenglicol y al añadir acetonitrilo o metanol al agua, mientras que en el caso de la glucosa aumenta. Como el factor preexponencial disminuye al aumentar el porcentaje de codisolvente orgánico (Tablas 34 y 35) y la variación de k_{et}^i (Tablas 27 y 28) en estos medios es pequeña comparada con la variación de k_{et}^d (Tablas 27 y 28), puede concluirse que los efectos dinámicos y estáticos del disolvente se compensan mutuamente produciendo una variación de k_{et}^i aleatoria y pequeña al cambiar el disolvente orgánico.

Además, los valores obtenidos de ΔG^*_{calc} pueden compararse con los obtenidos a partir de los datos de k_{et} (Tablas 27 y 28) y los datos del factor preexponencial (Tablas 34 y 35). En las Tablas 36 y 37 están recogidos estos resultados como ΔG^*_{exp} para ambos procesos de transferencia electrónica y en las dos hipótesis de acercamiento de los reactivos. Puede verse en estas tablas que las tendencias de ΔG^*_{calc} e ΔG^*_{exp} son las mismas y que la concordancia entre ambas series de datos es excelente en ambas hipótesis de acercamiento de los reactivos, tanto para el proceso de transferencia electrónica directo como para el inverso. No obstante, la concordancia entre ΔG^*_{calc} e ΔG^*_{exp} es mayor cuando el acercamiento de los reactivos es por el ligando pirazina del complejo de rutenio. En la Figura 12 se representan los valores de ΔG^*_{calc} vs. ΔG^*_{exp} del proceso de transferencia electrónica inversa, y como se puede observar existe una buena correlación lineal entre ambas series de datos.

Tabla 36.- Energías libres de activación experimental, ΔG°_{exp} , y calculada, ΔG°_{calc} , de los dos procesos de transferencia electrónica de la reacción $Ru^{II}(NH_3)_5pz^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ a 298.2 K suponiendo que la aproximación de los reactivos se produce por el lado de los ligandos NH_3 del complejo de rutenio.

%W	PROCESO DIRECTO		PROCESO INVERSO	
	$(\Delta G^{\circ}_d)_{exp}^a$	$(\Delta G^{\circ}_d)_{calc}^a$	$(\Delta G^{\circ}_i)_{exp}^a$	$(\Delta G^{\circ}_i)_{calc}^a$
Agua/etilenglicol				
0	30.5	27.9	28.3	25.6
10	30.9	28.2	27.4	24.9
20	32.0	28.9	27.3	24.3
Agua/metanol				
10	32.5	29.7	27.8	25.1
Agua/glucosa				
6.44	30.1	28.1	27.8	25.9
13.11	30.4	28.4	28.4	26.4
Agua/acetónitrilo				
10	33.3	30.2	27.7	24.4

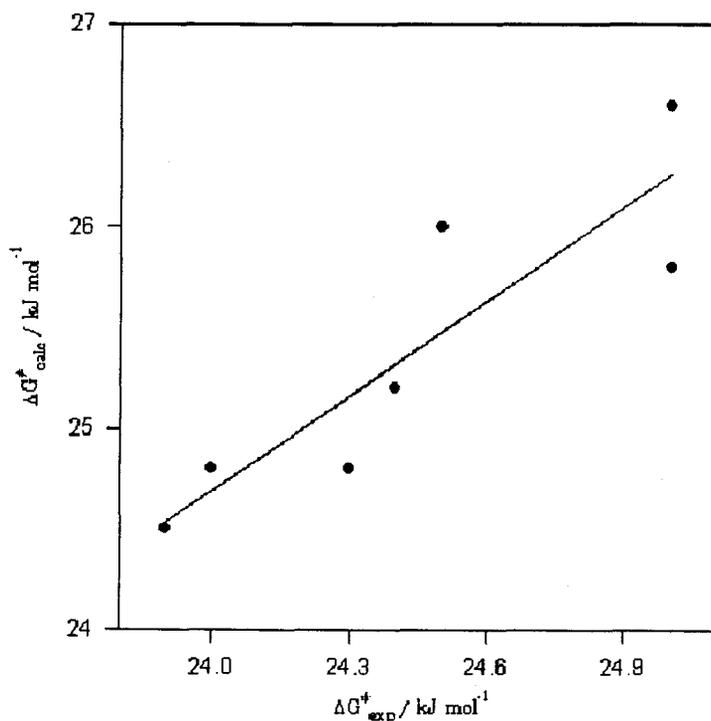
^a Todas las energías expresadas en $kJ\ mol^{-1}$.

Tabla 37.- Energías libres de activación experimental, ΔG_{exp}^* , y calculada, ΔG_{calc}^* , de los dos procesos de transferencia electrónica de la reacción $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a 298.2 K suponiendo que la aproximación de los reactivos se produce por el lado del ligando pirazina del complejo de rutenio.

%W	PROCESO DIRECTO		PROCESO INVERSO	
	$(\Delta G_{\text{d}}^*)_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$(\Delta G_{\text{d}}^*)_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$(\Delta G_{\text{i}}^*)_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$(\Delta G_{\text{i}}^*)_{\text{calc}}^{\text{a}}$
Agua/etilenglicol				
0	27.7	28.5	25.0	25.8
10	28.0	29.2	24.0	24.8
20	29.1	29.6	23.9	24.5
Agua/metanol				
10	29.6	30.4	24.4	25.2
Agua/glucosa				
6.44	27.2	28.7	24.5	26.0
13.11	27.5	29.1	25.0	26.6
Agua/acetónitrilo				
10	30.4	30.8	24.3	24.8

^a Todas las energías expresadas en kJ mol^{-1} .

Figura 12.- Representación gráfica de los valores de la energía libre de activación calculada, $(\Delta G^\ddagger)_{\text{calc}}$, frente a los valores experimentales de esta magnitud, $(\Delta G^\ddagger)_{\text{exp}}$, del proceso de transferencia electrónica inversa en la suposición de que los reactivos se aproximan por el lado del ligando pirazina del complejo de rutenio.



En conclusión, los resultados obtenidos para las energías libres de activación calculada y experimental muestran que la aproximación de los reactivos para formar el complejo precursor es más probable por el lado del ligando pirazina que por los ligandos NH_3 . Además, se pone de relieve que también en esta reacción ($\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$) igual que ocurría en la reacción anteriormente estudiada ($\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$) es posible estimar la variación de ΔG^\ddagger en el proceso de transferencia electrónica a partir de la determinación independiente de λ e ΔG° .

Así mismo, teniendo en cuenta que los cálculos se han llevado cabo utilizando el mismo valor de la energía de reorganización para los dos procesos de transferencia electrónica (directo e inverso), los resultados obtenidos en este estudio demuestran que la aproximación de tomar las superficies de energía de los estados de reactivos y de productos como parábolas de la misma curvatura es adecuada. Por otra parte, los valores de λ se han calculado a partir de datos ópticos. Esto implica que está involucrada la zona de alta energía de la superficie de energía libre, es decir, la zona correspondiente a un valor grande de la coordenada de reacción. La excelente concordancia entre las energías libres de activación calculada y experimental demuestra que a altos valores de la coordenada de reacción también se mantiene el carácter parabólico de las superficies de energía libre (al menos con un buen grado de aproximación), esto implica que la respuesta del disolvente es en buena medida lineal. De hecho, estos resultados confirman los obtenidos por Warshel⁸³ mediante la simulación de procesos de transferencia electrónica.

4.- REACCIÓN DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA INTRAMOLECULAR
EN EL COMPLEJO BINUCLEAR
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$:
EFECTOS DE CAMPOS ELÉCTRICOS
EN REACCIONES DE
TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA

4.1.-INTRODUCCIÓN

Los efectos del medio sobre las reacciones químicas, entendidos en un sentido amplio, engloban los efectos de cualquier perturbación sobre la superficie de energía o sobre la dinámica de la relajación del medio. Generalmente esos efectos se consiguen variando el disolvente. Pero existen otros procedimientos. Así, la aplicación de un campo eléctrico puede variar tanto uno como otros efectos (estáticos y dinámicos). De hecho, los efectos de los campos eléctricos sobre la reactividad química han sido un área de creciente interés en los últimos años⁸⁴.

En relación a los procesos de transferencia electrónica, el campo eléctrico puede afectar a todos los parámetros relevantes que modulan la velocidad de reacción: la energía de reorganización del disolvente depende de las características dieléctricas del medio⁴, las cuales pueden ser

modificadas por el campo mediante los efectos de saturación dieléctrica⁸⁵. Por otra parte, la energía libre de la reacción depende del campo ya que las energías libres de los reactivos y productos también dependen de la constante dieléctrica del medio y, además, el momento dipolar de la transición electrónica (óptica y térmica) interacciona con el campo⁸⁶. El campo también puede modificar la adiabaticidad de la reacción, a través de la polarización de los orbitales de los reactivos que están involucrados en la transferencia electrónica⁸⁶. Esta polarización puede producir un aumento (o una disminución) del solapamiento de los orbitales del dador y del aceptor produciendo las consiguientes modificaciones en la adiabaticidad⁸⁶.

Por otra parte, el campo eléctrico puede modificar la dinámica del disolvente y por tanto, el factor preexponencial de la constante de velocidad¹⁹. Además, los coeficientes de difusión de las especies que intervienen en la reacción pueden ser bastante diferentes en presencia y en ausencia de campo eléctrico⁸⁷. Esto también ocurre con las correlaciones de equilibrio, tal y como las funciones de correlación directa. Finalmente, se ha sugerido que el teorema de la fluctuación-disipación (la energía absorbida por un sistema expuesto a la influencia de un campo externo, y que posteriormente se disipa como calor, es proporcional a la función de autocorrelación, que describe cómo las fluctuaciones espontáneas vuelven al estado de equilibrio) y otros importantes teoremas de la mecánica estadística pueden no ser válidos en presencia de un campo fuerte⁸⁷.

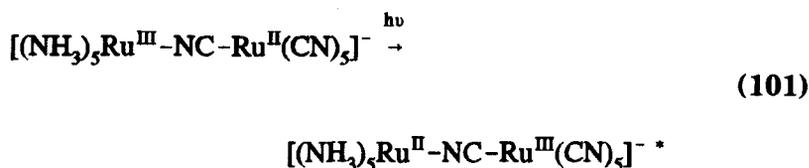
Por todo ello existe un creciente interés en el estudio de los efectos del campo sobre las reacciones de transferencia electrónica tanto desde un punto de vista teórico⁸⁸ como experimental⁸⁴. Para producir efectos apreciables, en particular cambios medibles en las energías libres de reacción y reorganización, es necesario aplicar un campo bastante intenso del orden de aproximadamente 10^7 V/m⁸⁸. Estos campos tan intensos se

encuentran en la región cercana a un electrodo^{89 a} y también en las proximidades de la superficie de las micelas (cargadas)^{89 b}. Por tanto, la existencia de campos de esta magnitud en la interfase de sistemas microheterogéneos, como las micelas, hacen que estos medios sean adecuados para el estudio de esos efectos sobre la velocidad de reacción de procesos químicos.

En este trabajo se han estudiado también los efectos del campo eléctrico sobre las transferencias electrónicas. Para ello se emplearon como medio de reacción sistemas micelares constituidos por los tensioactivos dodecilsulfato sódico (SDS) (tensioactivo aniónico) y cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTACl) (tensioactivo catiónico). El objetivo principal de este estudio es medir la variación de la energía libre de activación de un proceso de transferencia electrónica en estos medios. Esto se ha conseguido mediante el empleo de técnicas estáticas (ópticas y electroquímicas) siguiendo la misma estrategia que se ha utilizado anteriormente en las tres reacciones estudiadas.

En el caso de los sistemas micelares lo más conveniente es estudiar un proceso de transferencia electrónica intramolecular debido a que para los procesos de transferencia electrónica de esfera externa, en los cuales al menos uno de los reactivos tenga carga de signo contrario al de las cabezas polares del tensioactivo, la banda MMCT de un par iónico es muy difícil de obtener. Esto es debido a que el acercamiento mutuo de los reactivos se ve desfavorecido, puesto que, el reactivo con carga de signo contrario a la micela se sitúa sobretodo en la interfase de la misma mientras el reactivo con carga del mismo signo se sitúa fundamentalmente en el medio acuoso continuo, lejos por tanto del otro reactivo. Por ello se ha seleccionado la reacción de transferencia electrónica intramolecular que tiene lugar en el complejo binuclear pentaaminrutenio (III) (μ -ciano) pentacianorutenio (II), $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$. Se eligió este compuesto porque presenta una banda de

transferencia de carga metal-metal muy clara en agua^{90, 91} y porque pertenece a los complejos de clase II en la clasificación de Robin-Day⁶⁶ (es decir, la interacción entre los dos centros metálicos, que viene dado por el grado de deslocalización del estado fundamental α^2 , es menor que $2 \cdot 10^{-2}$) que es esencial para poder aplicar la ec. 30. Además, como los dos centros de rutenio son electroquímicamente reversibles se puede obtener la energía libre de la transferencia electrónica, ΔG° , que corresponde a la transición:



A partir de los valores de la energía del máximo de la banda MMCT, E_{op} , y de los valores de ΔG° podemos obtener la energía de reorganización. De esta forma, podemos estimar la energía libre de activación del proceso de transferencia electrónica *térmica* asociado a la transición óptica a partir de la ec. 10.

4.2.-PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1.-Reactivos

El complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ se sintetizó de acuerdo con el procedimiento empleado por Vogler⁹⁰:

Síntesis del complejo $\text{Na}[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$

Se mezclan disoluciones equimoleculares de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ y $\text{K}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, obteniéndose el correspondiente par iónico de color rojo oscuro: $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. A continuación la disolución de color rojo se calienta a 60 °C durante 2h. Se observa al calentar un cambio de color, desde el rojo hasta el azul intenso característico del complejo de valencia mixta $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$.

La disolución azul se concentra al máximo y se añade metanol. El

precipitado azul intenso se filtra y se lava con metanol. El compuesto anterior se disuelve en H_2O y se pasa por una resina intercambiadora de cationes (en forma sódica), para purificar el complejo. La disolución obtenida se concentra y el complejo deseado precipita añadiendo metanol. Se lava el precipitado con metanol y se seca con éter dietílico. Los valores de $\lambda_{max} = 683 \pm 1 \text{ nm}$ y $\epsilon_{max} = 2850 \pm 50 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ obtenidos para el compuesto están en concordancia con los valores esperados según la bibliografía^{90, 91}.

Otros compuestos utilizados

El tensioactivo dodecilsulfato sódico (SDS), de la marca Merck p.s., fue recristalizado con etanol, lavado con éter dietílico y secado al vacío sobre P_2O_5 .

El tensioactivo cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTACl) 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 Mohr⁹²: se prepara una disolución de 25 ml de CTACl $1.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y K_2CrO_4 de la misma concentración. Los iones cloruro del tensioactivo son valorados, con agitación, con una disolución de $AgNO_3$ $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. 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.

Por último, la resina intercambiadora de cationes fue Intercambiador de iones I (intercambiador de cationes fuertemente ácido) de la marca Merck.

4.2.2.- Espectros

Los espectros del complejo binuclear en las distintas disoluciones de tensioactivos se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi U-2000 a 298.2 K. La concentración de este complejo en las disoluciones de SDS fue de $8.7 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} , mientras que en las disoluciones de CTACl las concentraciones variaron desde $2.3 \cdot 10^{-4}$ hasta $3.6 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} . Estas concentraciones eran las máximas posibles compatibles con la estabilidad de las disoluciones micelares (CTACl). El rango de concentraciones de SDS y CTACl utilizado fue desde $1 \cdot 10^{-2}$ hasta $2 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} . Ni el coeficiente de absorción molar en el máximo de la banda, ϵ_{max} , ni la anchura de la banda a la semialtura de la misma, $\Delta\nu_{1/2}$, experimentaron variación alguna respecto a sus valores en agua ($\epsilon_{\text{max}} = 2850 \pm 50$ mol $^{-1}$ dm^3 cm^{-1} y $\Delta\nu_{1/2} = 4600 \pm 100$ cm^{-1}). En la Figura 13 se representa un espectro característico.

El complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ muestra una banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) correspondiente al proceso correspondiente $\text{Ru}^{\text{II}} t_{2g}^6 \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}} t_{2g}^5$. La Tabla 38 muestra las energías del máximo de absorción para las bandas MMCT. Los valores de la energía correspondiente a la transferencia de carga metal-metal entre ambos centros metálicos están expresados como $E_{\text{op}}^{\text{exp}} = h\nu_{\text{max}}$. Puede verse en la Tabla 38 que los valores de E_{op} son independientes de la concentración de tensioactivo. Sin embargo, los valores de E_{op} en las disoluciones de SDS (micelas aniónicas) son distintos a los encontrados para las disoluciones de CTACl (micelas catiónicas). Los valores de E_{op} correspondientes a las disoluciones del tensioactivo aniónico son similares a los obtenidos en disoluciones acuosas de electrólitos. En la Tabla 38 también se muestran los valores de la energía del máximo de la banda MMCT del complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ en disoluciones acuosas de LiNO_3 tomados de la Ref. 43.

Figura 13.- Banda MMCT experimental del complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ en una disolución de CTACl 0.1 mol dm^{-3} a 298.2 K .

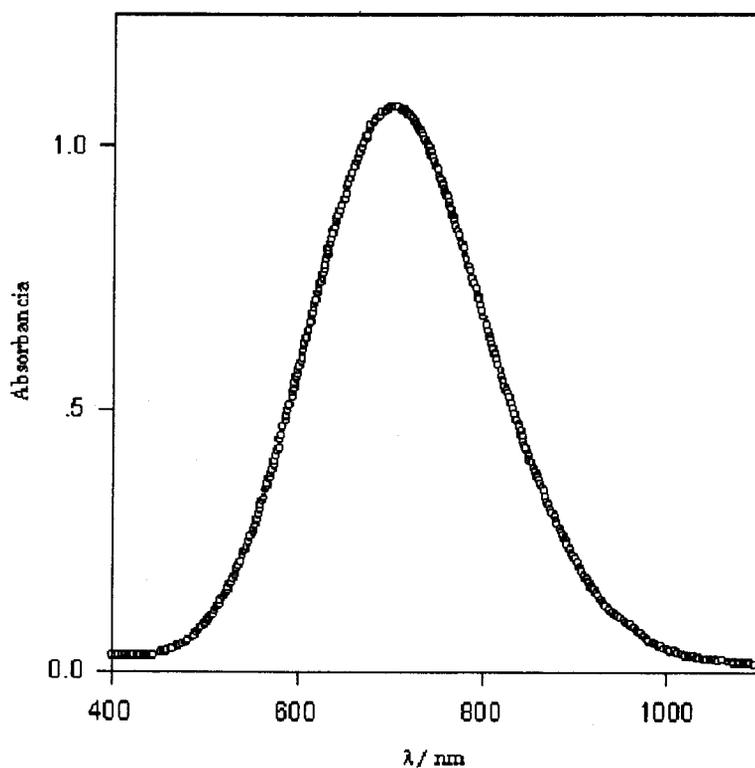


Tabla 38.- Energías del máximo de la banda MMCT experimental y corregida, E_{op}^{exp} y E_{op} , de la transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Ru^{II}(CN)_5]^-$ a 298.2 K.

SDS		
[SDS]/mol dm ⁻³	$E_{op}^{exp}/kJ mol^{-1}$	$E_{op}/kJ mol^{-1}$
0.010	175.4	161.1
0.025	175.9	161.6
0.030	175.4	161.1
0.050	175.6	161.3
0.10	175.6	161.3
0.20	176.1	161.8
CTACl		
[CTACl]/mol dm ⁻³	$E_{op}^{exp}/kJ mol^{-1}$	$E_{op}/kJ mol^{-1}$
0.010	170.6	156.3
0.025	170.6	156.3
0.030	170.6	156.3
0.054	170.6	156.3
0.103	170.6	156.3
0.205	170.4	156.1

Tabla 38.- Continuación.

LiNO ₃ ^a		
[LiNO ₃]/mol dm ⁻³	E _{op} ^{exp} /kJ mol ⁻¹	E _{op} /kJ mol ⁻¹
0.2	176.4	162.1
0.6	176.7	162.4
1.0	177.5	163.2
2.0	178.8	164.5
3.0	179.3	165.0
4.0	180.1	165.8
5.0	180.7	166.4

^a Datos tomados de la Ref. 43.

Esta tabla también incluye los valores de la energía de la transición corregida, E_{op}, calculada mediante la ec. 37:

$$E_{op} = E_{op}^{exp} - \lambda_{so}$$

En esta ecuación el parámetro λ_{so} representa la corrección al valor de E_{op}^{exp} obtenido experimentalmente debida al acoplamiento spin-órbita del centro cianuro-rutenio (III) en el estado excitado. Para esta corrección se ha utilizado un valor de $\lambda_{so} = 1200 \text{ cm}^{-1} = 14.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶¹, como en los casos de los capítulos 2 y 3.

4.2.3.- Electroquímica

Los potenciales de onda media para los dos centros de rutenio del

complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ se determinaron en las disoluciones de SDS y CTACl mediante la técnica voltametría de pulso diferencial (VPD). El equipo, el procedimiento y los electrodos auxiliar y de referencia se han descrito anteriormente en esta memoria. El electrodo de trabajo utilizado en este caso es un electrodo de pasta de carbono en Nujol, Metrohm 1124. Las concentraciones del complejo de valencia mixta utilizadas fueron las mismas que las de las experiencias espectroscópicas. En la Figura 14 se representa un voltagrama típico del complejo binuclear.

En la técnica VPD se obtiene directamente el potencial de pico, E_p . La relación entre E_p y $E_{1/2}$ para un proceso reversible es⁹³:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2} \quad (102)$$

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 (2 mV), por tanto:

$$E_p - E_{1/2} \quad (103)$$

Los potenciales rédox de los dos centros de rutenio del complejo binuclear $\text{Na}[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ así obtenidos aparecen en la Tabla 39.

Figura 14.- Voltagrama de pulso diferencial del complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ en CTACl 0.1 mol dm^{-3} a 298.2 K . (a) Potencial de pico del centro amino-rutenio. (b) Potencial de pico del centro cianuro-rutenio.

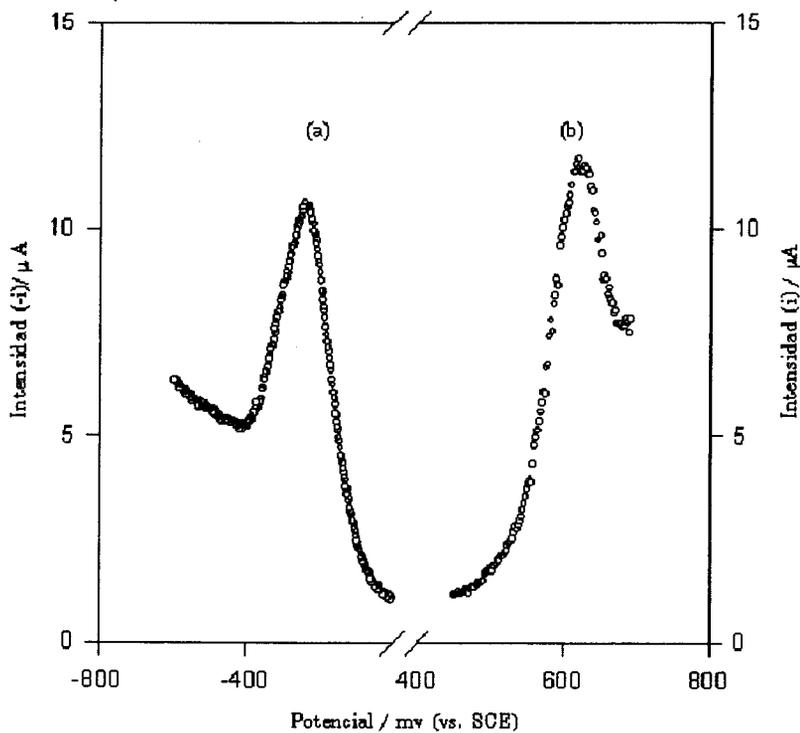


Tabla 39.- Potenciales rédox vs. ENH, $E_{1/2}$ (Ru_a = centro amino-rutenio y Ru_b = centro cianuro-rutenio) del complejo binuclear $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Ru^{II}(CN)_5]^-$ en las disoluciones micelares de SDS y CTACl utilizadas a 298.2 K.

SDS		
[SDS]/mol dm ⁻³	$E_{1/2}(Ru_a)/V$	$E_{1/2}(Ru_b)/V$
0.010	-0.027	1.107
0.025	-0.033	1.098
0.030	-0.034	1.083
0.050	-0.044	1.083
0.10	-0.045	1.084
0.20	-0.062	1.067
CTACl		
[CTACl]/mol dm ⁻³	$E_{1/2}(Ru_a)/V$	$E_{1/2}(Ru_b)/V$
0.010	-0.069	0.890
0.025	-0.014	0.875
0.030	-0.002	0.877
0.054	0.011	0.870
0.103	0.005	0.859
0.205	-0.001	0.850

4.3.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha citado con anterioridad, el objetivo perseguido en la realización del estudio de la transferencia electrónica en el complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ es doble. Por una parte se trata de estudiar los efectos del campo eléctrico sobre los parámetros relevantes (energía libre del proceso de transferencia electrónica, ΔG° , y energía de reorganización, λ) que contribuyen a la energía libre de activación del proceso de transferencia electrónica *térmica* asociado, en sistemas micelares de SDS y CTACl. En segundo lugar, a partir de los valores de ΔG° y λ , se estimarán los valores de la energía libre de activación del proceso de la forma utilizada en las tres reacciones estudiadas anteriormente. Por ello, en primer lugar se procederá al cálculo de la energía libre del proceso de transferencia electrónica y de la energía de

reorganización.

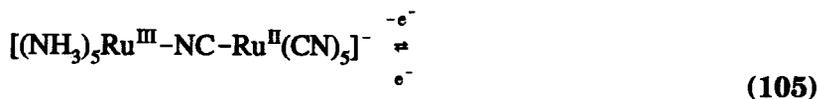
Energía libre y energía de reorganización del proceso de transferencia electrónica

La variación de energía libre, ΔG° , correspondiente a la transferencia electrónica puede calcularse a partir de los potenciales rédox de los dos centros de rutenio (Tabla 39) mediante la ecuación:

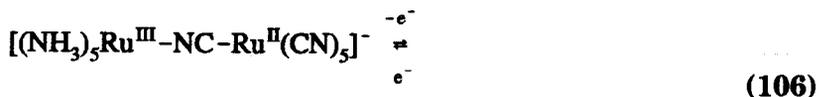
$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E_{1/2} \quad (104)$$

donde $n=1$ y $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{Ru}_a) - E_{1/2}(\text{Ru}_b)$, donde Ru_a es el centro amino-rutenio y Ru_b representa el centro cianuro-rutenio.

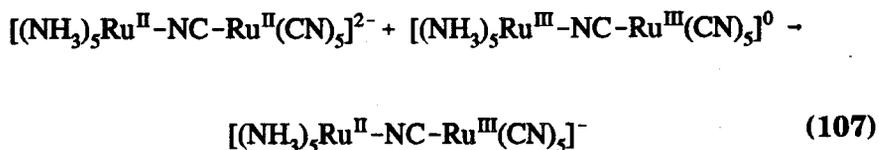
Hay que puntualizar que los potenciales rédox obtenidos para el centro amino-rutenio corresponden al proceso:



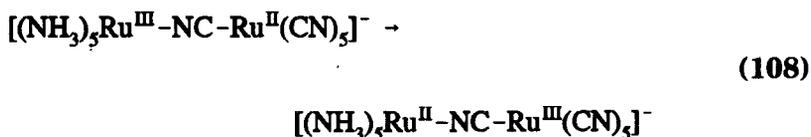
y los del cianuro rutenio a:



Por tanto, el cálculo de ΔG° a partir de la ec. 104 lleva implícita la suposición de que el potencial rédox de cada centro de rutenio no está influido por el estado de oxidación del otro centro de rutenio. Estrictamente hablando, los valores de ΔG° obtenidos corresponden más bien a los de la reacción de dismutación:



que las del proceso rédox:



Sin embargo, algunos autores⁹⁴ han establecido que las diferencias entre las energías libres correspondiente a ambos procesos (ec. 107 y 108) dependen de las propiedades del medio de reacción. Esta diferencia es mínima para disolventes cuyos números dadores (DN) son aproximadamente 15⁹⁴. Como para el agua el número dador (DN) es 14⁹⁵, las diferencias entre las energías libres de ambas reacciones debe ser muy pequeña y tener además un valor constante. Es decir, este valor sería independiente del medio de reacción si éste no influye en el acoplamiento entre los centros de rutenio. En este caso, la independencia del medio (SDS y CTACl) en la interacción entre los dos centros de rutenio se pone de manifiesto por la no dependencia de la concentración de SDS y CTACl en la intensidad de la banda MMCT. Es decir, para el complejo binuclear estudiado el coeficiente de absorción molar, ϵ_{max} , de la banda de absorción no se ve afectado por el medio, ni tampoco la anchura de la banda a la semialtura de la misma, $\Delta\nu_{1/2}$, por lo que puede concluirse que el tensioactivo no varía el acoplamiento entre los dos centros metálicos. Por tanto, si como se ha indicado, el acoplamiento es constante, la variación de ΔG° cuando aumenta la concentración de SDS y de CTACl será debida únicamente a la influencia del tensioactivo. Los valores de ΔG° así obtenidos se incluyen en la Tabla 40.

Así mismo, en esta tabla también se recogen los valores de la

energía de reorganización, λ , calculados utilizando la ec. 30³².

Tabla 40.- Energía libre, ΔG° , y energía de reorganización, λ , de la transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ en disoluciones micelares de SDS y CTACl a 298.2 K.

SDS		
[SDS]/mol dm ⁻³	ΔG° /kJ mol ⁻¹	λ /kJ mol ⁻¹
0.010	109.5	51.6
0.025	109.2	52.4
0.030	107.8	53.3
0.050	108.8	52.5
0.10	108.9	52.4
0.20	108.9	52.9
CTACl		
[CTACl]/mol dm ⁻³	ΔG° /kJ mol ⁻¹	λ /kJ mol ⁻¹
0.010	92.5	63.8
0.025	85.8	70.5
0.030	84.8	71.5
0.054	82.9	73.4
0.103	82.4	73.9
0.205	82.1	73.9

En primer lugar se considerarán los resultados correspondientes a las micelas aniónicas (SDS). El comportamiento de los potenciales de onda media, $E_{1/2}$, de los dos centros de rutenio del complejo binuclear en las disoluciones micelares de SDS (Tabla 39) es el que cabía esperar de acuerdo con la carga de cada centro: el centro amino-rutenio (catiónico) es menos oxidante conforme aumenta la concentración de SDS. Este hecho está en concordancia con lo esperado teniendo en cuenta que los potenciales de onda media vienen dados por:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \quad (109)$$

En presencia de una micela cargada negativamente tanto γ_{ox} como γ_{red} deben disminuir (γ_{red} es el coeficiente de actividad de la forma reducida del centro amino-rutenio (III), es decir, de la especie amino-rutenio (II)) pero el decrecimiento de γ_{ox} será mayor que el correspondiente a γ_{red} debido a la mayor carga positiva de la especie oxidada. Por tanto, el potencial de onda media, $E_{1/2}$, disminuye. En lo que se refiere al centro cianuro-rutenio del complejo binuclear, que tiene carácter aniónico, la forma reducida tendrá una carga negativa más alta que la oxidada. Por tal motivo, la especie reducida estará más desestabilizada que la especie oxidada debido a la interacción con el campo originado por las micelas aniónicas, y, consecuentemente, el potencial rédox de este centro también disminuye.

Las variaciones que se observan en los potenciales de onda media de los dos centros de rutenio en SDS ponen de manifiesto que, aunque el complejo binuclear debe estar fuera de la capa de Stern de las micelas, está bajo la influencia del campo eléctrico micelar (la capa de Stern es una región de la micela que está formada por los grupos iónicos de los tensioactivos, una cierta fracción de contraiones y moléculas de agua en la zona de la interfase más próxima a la micela⁹⁶).

Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 40 la influencia del campo eléctrico presente en las micelas de SDS sobre la energía libre del proceso de transferencia electrónica, ΔG° , es pequeña. Consecuentemente, como E_{op} no varía, la energía de reorganización λ es prácticamente constante en el intervalo de concentraciones de SDS estudiado (Tabla 40). De hecho, los valores de ΔG° y λ son similares a los valores obtenidos para estos parámetros en disoluciones de electrólitos y que se presentan en la Tabla 41⁴³. Estos datos apoyan la idea de que las disoluciones de electrólitos y las disoluciones micelares tienen un comportamiento análogo, considerándose a los sistemas micelares como electrólitos altamente asimétricos⁹⁷.

Tabla 41.- Energía libre, ΔG° , y energía de reorganización, λ , de la transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Ru^{II}(CN)_5]^{-}$ en disoluciones de $LiNO_3$ a 298.2 K ^a.

LiNO ₃		
[LiNO ₃]/mol dm ⁻³	$\Delta G^{\circ}/kJ mol^{-1}$	$\lambda/kJ mol^{-1}$
0.2	111.5	50.6
0.6	111.7	50.7
1.0	112.5	50.7
2.0	112.8	51.7
3.0	113.3	51.7
4.0	114.1	51.7
5.0	114.4	52.0

^a Valores tomados de la Ref. 43.

Por otra parte, a partir de los valores de λ y ΔG° de la Tabla 40 es posible calcular la energía libre de activación correspondiente al proceso de transferencia electrónica como en las tres reacciones estudiadas anteriormente utilizando la ec. 10:

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

y los valores de ΔG^* obtenidos aparecen en la siguiente tabla.

Tabla 42.-Energía libre de activación, ΔG^* , de la transferencia electrónica térmica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Ru^{II}-(CN)_5]^-$ a 298.2 K.

SDS		CTACl		LiNO ₃	
[SDS]/ mol dm ⁻³	ΔG^* / kJ mol ⁻¹	[CTACl]/ mol dm ⁻³	ΔG^* / kJ mol ⁻¹	[LiNO ₃]/ mol dm ⁻³	ΔG^* / kJ mol ⁻¹
0.010	125.7	0.010	95.7	0.2	129.8
0.025	124.6	0.025	86.6	0.6	130.0
0.030	121.7	0.030	85.4	1.0	131.3
0.050	123.9	0.054	83.2	2.0	130.8
0.10	124.1	0.103	82.6	3.0	131.6
0.20	123.7	0.0205	82.5	4.0	132.9
---	---	---	---	5.0	133.1

^a Valores tomados de la Ref. 43.

Los valores de ΔG^* (Tabla 42) primero decrecen alcanzando un mínimo para una concentración de tensioactivo (SDS) de $3 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ y después crecen. Por tanto, se debería esperar un máximo en la velocidad de la transferencia electrónica *térmica*. Sin embargo, esta conclusión no es completamente firme porque las variaciones de la energía libre de activación son pequeñas y están cercanas a los límites de error de este parámetro (~ 2 kJ mol⁻¹), que proceden del error de $E_{1/2}$ (~ 10 mV). En cualquier caso, como era predecible la influencia de las micelas aniónicas sobre la velocidad de la transferencia electrónica *térmica* es pequeña, dado la carga negativa del complejo binuclear.

En cuanto a los resultados correspondientes a las disoluciones del tensioactivo catiónico (CTACl), la Tabla 39 muestra que el centro amino-rutenio se hace más oxidante mientras que el centro cianuro-rutenio se hace más reductor. Las variaciones del potencial rédox del oxidante (centro amino-rutenio) son las que cabían esperar en base a la interacción electrostática de este centro con el campo de la micela de carga positiva. Sin embargo, el centro cianuro-rutenio del complejo binuclear tiene carga negativa, que es mayor en la forma reducida que en la oxidada. Por tanto, para este centro se esperaría que γ_{red} decreciese más que γ_{ox} como consecuencia de la interacción con el campo eléctrico creado por la micela de carga positiva. De acuerdo con la ec. 109, esto produciría un aumento de $E_{1/2}$, que es el comportamiento contrario al observado. Como puede observarse en la Tabla 39 el potencial rédox del centro cianuro-rutenio decrece al aumentar la concentración de CTACl.

No obstante, el comportamiento de $E_{1/2}$ del centro cianuro-rutenio, contrario al esperado atendiendo sólo a las interacciones electrostáticas del centro con las micelas, ha sido observado previamente por otros autores: *los potenciales rédox de pares con carga de signo contrario a la carga de las micelas varían en el sentido opuesto al esperado considerando simplemente interacciones electrostáticas*^{98, 99}. De hecho, se ha determinado

el potencial rédox del par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en disoluciones de CTACl, y en concordancia con los datos de la Tabla 39, se observó que decrecían al aumentar la concentración de tensioactivo catiónico ($E_f^\circ = 0.406 \text{ V}$ para $[\text{CTACl}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ y $E_f^\circ = 0.393 \text{ V}$ para $[\text{CTACl}] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$). Estos resultados pueden explicarse considerando que los centros de carga con signo opuesto a la carga micelar están localizados en la capa de Stern de las micelas⁹⁹. En esta capa, el fuerte campo eléctrico de la micela produce un fuerte decrecimiento de la constante dieléctrica local, como consecuencia de los efectos de saturación dieléctrica. Esta disminución de la constante dieléctrica local producirá un aumento tanto de γ_{ox} como de γ_{red} de la ecuación 109, que será más marcado en γ_{red} ya que éste corresponde a una especie con una carga más alta (en valor absoluto). Por tanto, *el decrecimiento del potencial rédox del reductor no es debido tanto al efecto directo del campo sobre este centro como al efecto del campo sobre el disolvente, que conduce a un estado dieléctricamente más saturado que el medio acuoso continuo.*

Como se puede observar en la Tabla 40 la energía de reorganización, λ , aumenta de forma acusada en presencia de CTACl ($\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Este hecho implica que la energía de reorganización de una transferencia electrónica en la que los reactivos están cerca de una micela aumenta. Este efecto es análogo al efecto de la nube iónica sobre las reacciones de transferencia electrónica, es decir, es similar al efecto observado en λ cuando hay electrólitos en el medio: aparece una contribución adicional de la energía de reorganización debida a la reorganización de las posiciones de los iones¹⁰⁰ (Tabla 41), pero mucho mayor como consecuencia de la fuerte interacción con la micela y a la baja movilidad de esta última.

Finalmente, unas palabras en relación a los datos de la Tabla 42. Los valores de ΔG^\ddagger en presencia de CTACl disminuye en aproximadamente 10 kJ mol^{-1} . Esto implicaría un aumento de la

velocidad de la transferencia electrónica (térmica) en un factor de 50; es decir, se observa un efecto catalítico de la micela (o del campo micelar). Este efecto es aun mayor cuando se comparan los valores de ΔG^* de las disoluciones de CTACl con los correspondientes a las disoluciones acuosas: en este caso, a partir de los datos de la Tabla 42 se puede estimar que la velocidad aumenta en un factor de $\sim 10^8$ (!).

En conclusión: se han estudiado los efectos tanto de las micelas aniónicas como de las catiónicas sobre la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}-(\text{CN})_5]^-$. Los resultados obtenidos en presencia del tensioactivo aniónico son similares a los obtenidos en disoluciones de electrólitos. Sin embargo, en presencia de un tensioactivo catiónico los parámetros relevantes de las reacciones de transferencia electrónica, ΔG^* y λ , varían de forma acusada, siendo esta variación mucho mayor que en presencia de sales. Dichas variaciones producen un fuerte decrecimiento de la energía libre de activación del proceso *térmico*; es decir, existe un efecto catalítico de las micelas. De hecho, este efecto está relacionado con los fenómenos de la catálisis bifásica¹⁰¹ y del reconocimiento molecular¹⁰², y como ellos puede tener importantes aplicaciones prácticas.

**5.-DISCUSIÓN GENERAL DE LOS
EFECTOS DEL MEDIO EN LA
ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN**

Como se ha repetido anteriormente, la energía de reorganización es la magnitud central del tratamiento de Marcus y de los tratamientos posteriores de los procesos de transferencia electrónica. En todos ellos se admite que las transferencias electrónicas son procesos de túnel (del electrón) no radiativo, en los que un electrón situado en un orbital del dador se transfiere a un orbital del aceptor. Para ello las energías de ambos orbitales, distintas en principio, deben igualarse. La igualdad se logra mediante la modificación del entorno de los reactivos, esto es, de sus capas de solvatación interna y externa. El coste energético que ello supone viene determinado por la energía de reorganización, $\lambda^{65 b}$. Dicha energía tiene dos componentes, la energía de reorganización necesaria para modificar los ángulos y longitudes de enlace de los reactivos para

alcanzar la configuración nuclear del estado de transición, λ_{in} , y la correspondiente a la reorganización del disolvente, λ_{out} . En este capítulo se va a estudiar los efectos del medio sobre λ_{out} , ya que λ_{in} puede considerarse independiente del medio como se ha repetido en capítulos anteriores.

5.1.-Efectos del disolvente en la energía de reorganización externa

La energía de reorganización externa viene determinada totalmente por el disolvente y, en consecuencia, es el parámetro sobre el que más influye el medio en el que se desarrolla la reacción. Tan es así que frecuentemente hace olvidar la influencia que el medio ejerce sobre la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica, k_{et} , a través de los otros factores que la constituyen (ec. 9).

En la aproximación clásica de Marcus, la energía de reorganización externa, suponiendo que los reactivos son esféricos, viene dada por:

$$\lambda_{out} = N_A e^2 \left[\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{r_{AD}} \right] \gamma \quad (110)$$

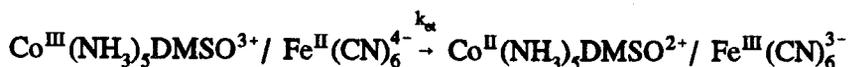
donde $\gamma = 1/D_{op} - 1/D_s$, es el factor de Pekar, r_A y r_D los radios del aceptor y dador, respectivamente, y d_{AD} la distancia dador-aceptor en el complejo precursor. De acuerdo con esta ecuación, la influencia del disolvente en λ_{out} se da explícitamente a través del factor de Pekar, y está implícita en r_A , r_D y d_{AD} . Si bien algunos estudios llevados a cabo por distintos autores parecen confirmar la validez de la expresión de Marcus¹⁰³, esto es, la energía de reorganización decrece al disminuir el factor de Pekar, no siempre sucede así. De hecho la aplicación de la ec. 110 da peores resultados en mezclas binarias de disolventes que en disolventes puros. En estas mezclas el comportamiento dieléctrico del medio es complicado

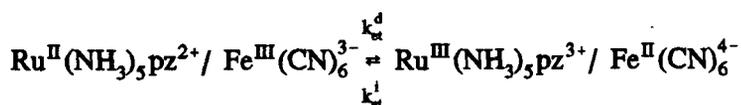
y los efectos de solvatación preferencial cambian la composición del disolvente en las zonas próximas a los reactivos. Este cambio de composición local no sólo altera la constante dieléctrica, sino que además, si el componente del disolvente que solvata al dador preferencialmente tiene una energía de ionización más baja que el otro componente, la transferencia del electrón desde el dador se favorecerá¹⁰⁴. Se ha sugerido también que, en algunos casos, los cambios en la composición conllevan cambios en el mecanismo¹⁰⁵.

En disolventes mixtos se han observado en ciertos casos variaciones no monótonas de la velocidad de reacción. Las constantes son más bajas en las mezclas que requieren mayores cambios en la composición local después de la transferencia electrónica⁵⁰.

En relación con la discusión previa, debe señalarse también que se han desarrollado varios modelos para explicar los efectos del disolvente (en mezclas binarias) para transferencias electrónicas ópticas. Dado la relación entre las transferencias electrónicas, ópticas y térmicas, estos modelos deberían ser adaptables, con algunas modificaciones, a estos últimos procesos¹⁰⁶.

De acuerdo con lo anterior, como λ_{out} es producto de un factor geométrico y del factor de Pekar, que decrece al disminuir la constante dieléctrica, y como λ_{in} es independiente del medio, y por lo tanto constante, la energía de reorganización total (λ) debe decrecer al disminuir el factor de Pekar. En las mezclas agua/codisolvente orgánico que se han utilizado en el estudio de las transferencias electrónicas:





el factor de Pekar, γ , decrece al aumentar el porcentaje del codisolvente orgánico. Sin embargo, la energía de reorganización total, λ , no presenta la variación esperada según la ec. 110 en ninguna transferencias electrónicas anteriores. Para la primera de ellas, en el caso de las mezclas acuosas de etilenglicol y glucosa, λ no sigue una tendencia clara (Tablas 18 y 20, respectivamente), mientras que en las mezclas agua/acetonitrilo y agua/metanol la variación es contraria a la esperada, es decir, crece al disminuir el factor de Pekar (Tabla 19). En la segunda reacción, la energía de reorganización no tiene una tendencia clara en las mezclas agua/etilenglicol, mientras que, en el resto de disolventes mixtos empleados varía en sentido contrario al que predice el tratamiento de Marcus (Tabla 31). Este hecho sugiere que hay una componente energética adicional en λ_{out} que no se está teniendo en cuenta cuando se calcula esta magnitud con la ec. 110, componente que, de acuerdo con lo indicado al principio de este apartado, debe tener su origen en los efectos de solvatación preferencial. De hecho, la ecuación que da λ_{out} se obtiene considerando el disolvente como un medio continuo y, por tanto, no puede tener en cuenta una contribución de carácter molecular, como la debida a la solvatación preferencial.

La influencia de la solvatación preferencial en λ_{out} puede explicarse como sigue: debido a la transferencia electrónica, las especies participantes cambian su carga. Este cambio trae como consecuencia una reorganización de las moléculas del disolvente, al menos en la primera capa de solvatación (y probablemente en otras). Esto supone una energía de reorganización extra debido a que los cambios de solvatación preferencial provocan un movimiento traslacional de algunas moléculas del disolvente. Por supuesto, esta energía de reorganización extra no está

presente en disolventes puros. Esta contribución adicional ha sido sugerida por Curtis y colaboradores⁵⁰ a partir de medidas termodinámicas y por Hupp²⁹ para transferencias electrónicas ópticas en mezclas de disolvente. También Piotrowiak¹⁰⁷ y otros⁹⁴ han explicado sus resultados en procesos de transferencias electrónicas ópticas en disoluciones de electrólitos considerando una componente extra de la energía de reorganización debida al movimiento traslacional de los iones. No obstante, por lo que conocemos, en la bibliografía actual no existe una referencia previa a esta contribución de la energía de reorganización para explicar los efectos del disolvente en reacciones de transferencia electrónica. En cierto modo, esta componente adicional sería la contrapartida, en el caso de las mezclas agua/codisolvente, de la componente extra de la energía de reorganización que se observa en disoluciones de electrólitos mencionada en el capítulo anterior.

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

5.2.- Cálculo de la energía de reorganización de exceso

Para explicar el método de cálculo de la energía de reorganización de exceso se considerará el proceso de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

En el cálculo de λ_{exc} se debe considerar la energía de reorganización externa, λ_{out} , en todas las mezclas agua/codisolvente. Esta contribución a la energía de reorganización se calcula fácilmente a partir de la diferencia entre λ (energía de reorganización total) y la energía de reorganización interna ($\lambda_{in} = 190.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) mediante la ec. 97. Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 43-45 como λ_{out} . Esta energía de reorganización del disolvente *experimental* contiene la energía de reorganización externa (de Marcus), a la que se llamará λ_{out}^{calc} , y la

contribución extra que se quiere calcular. Es decir:

$$\lambda_{\text{out}} = \lambda_{\text{out}}^{\text{calc}} + \lambda_{\text{exc}} \quad (111)$$

Por tanto, si se obtiene $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$, la diferencia entre λ_{out} y $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$ da la energía de reorganización de exceso, λ_{exc} . Marcus propone la ec. 110 para el cálculo de $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$. En esencia esta ecuación permite calcular $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$ a partir del producto de un factor geométrico, F, y el factor de Pekar:

$$\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}} = F\gamma \quad (112)$$

En este estudio, el factor geométrico no se obtuvo a partir de la expresión de Marcus, pues de acuerdo a Hupp y colaboradores¹⁰⁸ la distancia de máxima aproximación, d_{AD} , se debe considerar como la distancia efectiva a la cual transcurre la transferencia electrónica y no como la distancia geométrica entre el dador y el aceptor (suma de los radios de los dos reactivos). Por esta razón, se optó por un cálculo alternativo. Dado que en el agua pura no existe la componente adicional de λ , λ_{exc} , la energía de reorganización externa se obtiene directamente al restar $\lambda - \lambda_{\text{in}}$. En este caso, el factor geométrico F puede expresarse de la siguiente forma:

$$F = \frac{\lambda_{\text{out}}^{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 206 \text{ kJmol}^{-1} \quad (113)$$

Ya sólo queda multiplicar este factor geométrico por el factor de Pekar de cada mezcla para obtener $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$ en cada uno de los medios utilizados. Los valores obtenidos se recogen en las Tablas 43-45. Así mismo, en dichas tablas se presentan los valores de la energía de reorganización de exceso, λ_{exc} .

Esta magnitud también se ha calculado para el proceso de transferencia electrónica $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ (para su inversa es la misma ya que se han supuesto que las curvas de energía de reactivos y productos son parábolas de la misma curvatura) mediante el método

anterior. En este caso para calcular $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$ el factor geométrico utilizado fue $F = 185 \text{ kJ mol}^{-1}$. Los valores de $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$ y λ_{exc} para esta reacción se recogen en las Tabla 46 (los valores de la energía de reorganización del disolvente *experimental* se tomaron de la Tabla 35).

Tabla 43.- Fracciones molares de codisolvente, X_S , energías de reorganización externas calculadas a partir de $\lambda - \lambda_{\text{in}}$, λ_{out} , y según Marcus, $\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}$ y energías de reorganización de exceso para la transferencia electrónica $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{2+}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en las mezclas agua/etilenglicol.

%W	X_S	$\lambda_{\text{out}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{out}}^{\text{calc}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{exc}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0	0	113.2	113.2	0
10	0.0312	113.5	111.5	2.0
20	0.0676	113.9	109.7	4.2
30	0.1106	111.7	108.0	3.7
40	0.1621	110.6	106.1	4.5
50	0.2249	110.7	104.5	6.2
60	0.3032	110.3	102.6	7.7
70	0.4037	111.3	100.9	10.4
80	0.5372	110.5	99.0	11.5

Tabla 44.- Fracciones molares de codisolvente, X_S , energías de reorganización externas calculadas a partir de $\lambda - \lambda_{in}$, λ_{out} , y según Marcus, λ_{out}^{calc} y energías de reorganización de exceso para la transferencia electrónica $Co^{III}(NH_3)_6DMSO^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-} \rightarrow Co^{II}(NH_3)_6DMSO^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ en las mezclas agua/acetonitrilo y agua/metanol.

%W	X_S	$\lambda_{out}/kJ\ mol^{-1}$	$\lambda_{out}^{calc}/kJ\ mol^{-1}$	$\lambda_{exc}/kJ\ mol^{-1}$
Agua/acetonitrilo				
0	0	113.2	113.2	0
10	0.0465	116.0	112.3	3.7
20	0.0989	115.0	111.4	3.6
30	0.1583	117.4	110.9	6.5
40	0.2263	118.2	110.4	7.8
50	0.3049	117.9	110.0	7.9
Agua/metanol				
10	0.0587	118.7	112.5	6.2
20	0.1232	119.5	111.9	7.6
30	0.1941	122.5	111.2	11.3
40	0.2726	127.8	110.6	17.2

Tabla 45.- Fracciones molares de codisolvente, X_S , energías de reorganización externas calculadas a partir de $\lambda - \lambda_{in}$, λ_{out} , y según Marcus, λ_{out}^{calc} y energías de reorganización de exceso para la transferencia electrónica $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-} \rightarrow Co^{II}(NH_3)_5DMSO^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ en las mezclas agua/glucosa.

%W	X_S	$\lambda_{out}/kJ\ mol^{-1}$	$\lambda_{out}^{calc}/kJ\ mol^{-1}$	$\lambda_{exc}/kJ\ mol^{-1}$
0	0	113.2	113.2	0
6.44	0.0068	114.9	111.5	3.4
13.11	0.0149	114.2	109.7	4.5
19.55	0.0237	114.0	108.0	6.0
25.99	0.0339	114.2	106.2	8.0
37.72	0.0571	113.4	102.6	10.8
49.22	0.0883	111.7	99.1	12.6

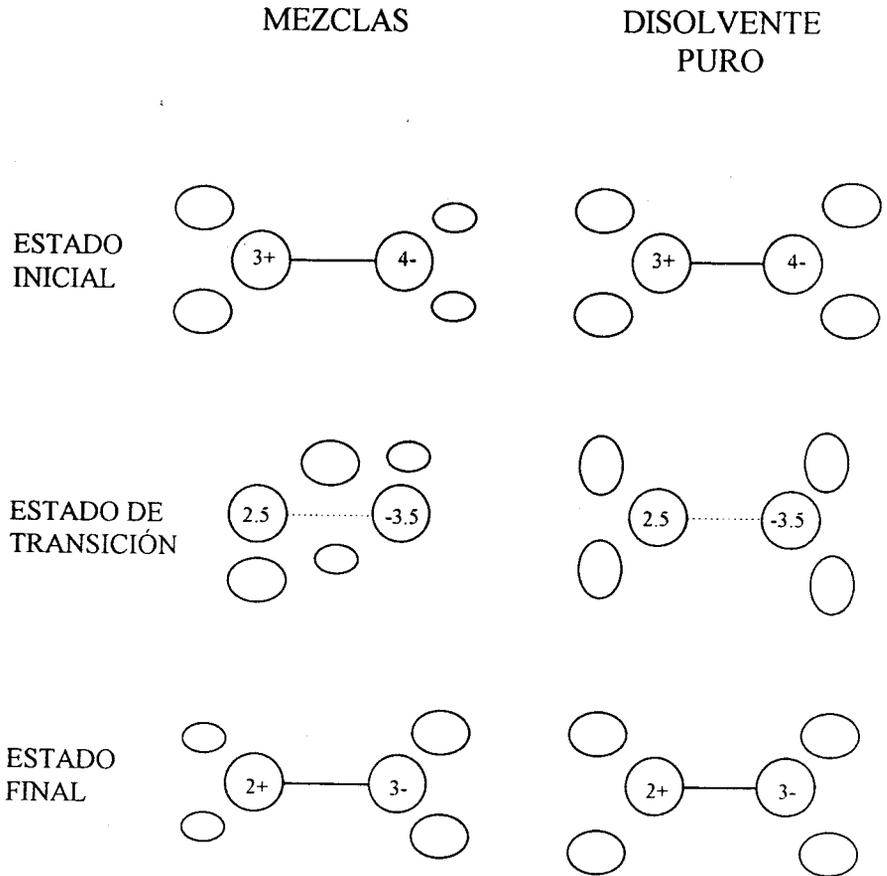
Tabla 46.- Fracciones molares de codisolvente, X_s , energías de reorganización externas calculadas a partir de $\lambda - \lambda_{in}$, λ_{out} , y según Marcus, λ_{out}^{calc} y energías de reorganización de exceso para las transferencias electrónicas $Ru^{II}(NH_3)_5pz^{2+}/Fe^{III}(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Ru^{III}(NH_3)_5pz^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$.

%W	X_s	$\lambda_{out}^{calc}/kJ\ mol^{-1}$	$\lambda_{exc}/kJ\ mol^{-1}$
Agua/etilenglicol			
0	0	102.1	0
10	0.0312	100.6	0.7
20	0.0676	99.0	2.5
Agua/metanol			
10	0.0587	101.5	3.1
Agua/glucosa			
6.44	0.0068	100.6	2.4
13.11	0.0149	99.0	5.9
Agua/acetonitrilo			
10	0.0465	101.3	3.2

Como puede verse en las Tablas 43-46, λ_{exc} aumenta al crecer la proporción de codisolvente orgánico en todos los medios estudiados y en ambos procesos de transferencia electrónica. Este hecho apoya la hipótesis de que esta componente tiene su origen en los fenómenos de solvatación preferencial puesto que, al ser el medio más rico en el componente orgánico, mayor es λ_{exc} como sería de esperar teniendo en cuenta que esta componente es debida a la presencia del mismo. Es importante señalar que la causa de esta componente extra de la energía de reorganización no está en la solvatación preferencial en sí misma, sino en los cambios de ésta en el proceso de activación: en el proceso de transferencia electrónica las especies participantes cambian su carga y, como consecuencia, aparece una contribución en la energía de reorganización debida al movimiento de algunas moléculas del disolvente, ya que en el estado de transición la posición de las moléculas de los dos componentes del disolvente, y no solamente la polarización del mismo, debe ser intermedia entre las posiciones que corresponden a la solvatación (preferencial) de los estados inicial y final. En la Figura 15 se representa de forma esquemática este proceso.

Como puede verse en esta figura, en el estado de transición las moléculas de un disolvente puro sólo cambian su orientación para adaptarse a la nueva distribución de cargas. Sin embargo, en el caso de un disolvente mixto las moléculas de los dos componentes del mismo cambian su posición, además de su orientación, como consecuencia del cambio en la solvatación preferencial. En el estado de transición existe una posición y orientación intermedia de las moléculas de los dos componentes del disolvente mixto en relación a la solvatación de equilibrio de los estados inicial y final.

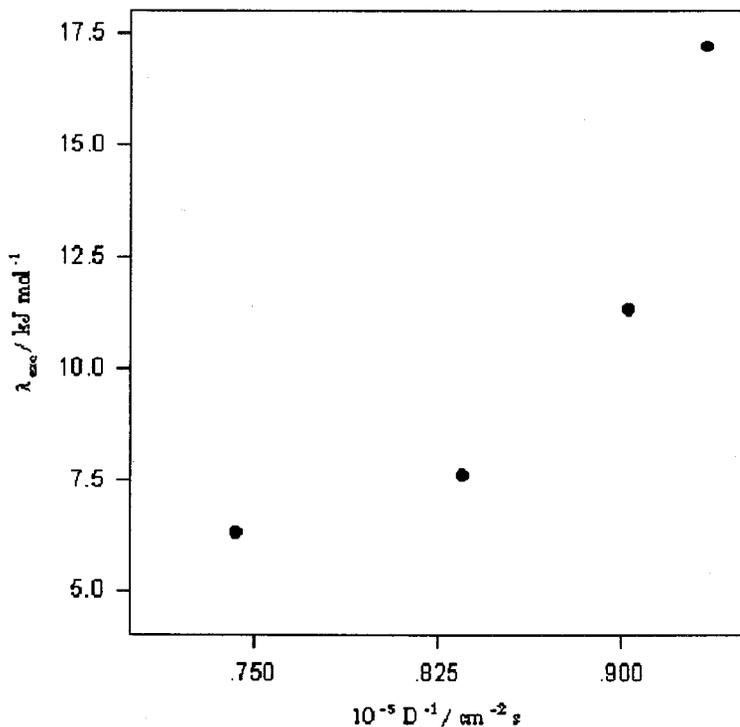
Figura 15.- Reorganización de las moléculas de un disolvente mixto y de un disolvente puro en un proceso de transferencia electrónica.



Si la energía de reorganización de exceso, λ_{exc} , se debe al movimiento traslacional de las moléculas de las especies que componen la mezcla, ésta debe estar correlacionada con un parámetro que dé idea del movimiento de las moléculas del disolvente, como es el coeficiente de difusión, D . En la Figura 16 se representa la energía de reorganización de exceso de la transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $Co^{III}(NH_3)_5DMSO^{3+}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ para las mezclas agua/metanol frente a la

inversa del coeficiente de difusión del componente orgánico de las misma¹⁰⁹, y como se puede observar λ_{exc} crece cuando el coeficiente de difusión disminuye, es decir, cuando el movimiento de las moléculas de metanol está más impedido, lo cual parece confirmar el origen traslacional de la energía de reorganización de exceso.

Figura 16.- Representación de la energía de reorganización de exceso, λ_{exc} , frente a la inversa del coeficiente de difusión del metanol en las mezclas agua/metanol a 298.2 K.



En conclusión, se ha demostrado que las propiedades dieléctricas del disolvente por sí solas no pueden describir los efectos del medio sobre la energía de reorganización de un proceso de transferencia electrónica, en el caso de disolventes mixtos, a causa de la existencia de una componente extra de la reorganización del disolvente originada por los cambios de la solvatación preferencial que tienen lugar durante la transferencia electrónica en disolventes mixtos. Esto implica que en el proceso de activación no sólo tiene que cambiar la polarización sino que además deben moverse algunas moléculas del disolvente. Por supuesto, esta componente está ausente en disolventes puros.

6.-CONCLUSIONES

1.- Se ha demostrado que es posible predecir la energía libre de activación de procesos de transferencia electrónica, tanto en ausencia como en presencia de efectos dinámicos del disolvente, a partir de medidas estáticas (ópticas, electroquímicas y/o termodinámicas).

2.- En los sistemas micelares se ha puesto de manifiesto que el efecto del campo eléctrico micelar sobre las transferencias electrónicas es más importante cuando el sistema reactivo y la micela tienen carga de distinto signo.

3.- En las mezclas agua/codisolvente orgánico existe una componente extra en la energía de reorganización, a la que se ha llamado λ_{exc} , que es debida al movimiento de las moléculas del disolvente como consecuencia de los cambios en la solvatación preferencial en el proceso de activación y que contribuye sensiblemente a la energía de reorganización total.

7.-BIBLIOGRAFÍA

- (1) G. R. Fleming y P. G. Wolynes, *Physics Today*, **36** (1990).
- (2) A. Aviram, *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 1615 (1992).
- (3) M. D. Todd, K. V. Mikkelsen, J. T. Hupp y M. A. Ratner, *New J. Chem.*, **15**, 97 (1991).
- (4) R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964), y referencias de este trabajo.
- (5) N. S. Hush, *J. Chem. Phys.*, **28**, 962 (1956).
- (6) Véase por ejemplo, I. Rips, J. Klafter y J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8857 (1990), y referencias de este trabajo.
- (7) M. M. Graciani, E. Muñoz, R. Jiménez, F. Sánchez y M. Galán, *J. Chem. Research (S)*, 186 (1992).
- (8) A. Haim, *Pure and Appl. Chem.*, **55**, 89 (1983).
- (9) M. L. Moyá, J. Burgess y F. Sánchez, *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 469, (1993).
- (10) P. Pérez-Tejeda, J. Benko, M. López, M. Galán, P. López, M. Domínguez, M. L. Moyá, F. Sánchez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 1155 (1996).
- (11) M. L. Moyá, F. Sánchez y J. Burgess, *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 891 (1993).
- (12) P. Pérez-Tejeda, M. López. y F. Sánchez, resultados aún sin publicar.
- (13) A. Haim, *Comments Inorg. Chem.*, **4**, 113 (1985).
- (14) T. J. Meyer, *Mixed Valence Compounds*, D. N. Brown (Ed), D. Riede Pub. Co, 1980, 80.
- (15) H. Frauenfelder y P. G. Wolynes, *Science*, **229**, 337 (1985).
- (16) H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940).
- (17) P. F. Barbara y W. Jarzeba, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 195 (1988).
- (18) L. D. Zusman, *Chem. Phys.*, **49**, 295 (1980).
- (19) M. J. Weaver, *Chem. Rev.*, **92**, 463 (1992).
- (20) S. G. Su y J. D. Simon, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2693 (1987).

- (21) P. F. Barbara y W. Jarzeba, *Adv. Photochem.*, **15**, 1 (1990).
- (22) G. C. Walker, E. Akkesson, A. E. Jhonson, N. E. Levinger y P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3728 (1992).
- (23) M. Opallo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **83**, 339 (1986).
- (24) W. Harrer, G. Grampp y W. Jaenicke, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 263 (1984).
- (25) H. Frauenfelder y P. G. Wolynes, *Science*, **229**, 337 (1985).
- (26) a) L. Landau, *Sov. Phys.*, **1**, 89 (1932). b) C. Zener, *Proc. R. Soc. Ser A*, **137**, 696 (1932).
- (27) H. Sumi y R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4894 (1986).
- (28) K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Happer Row, New York, 1966, 3ª Edición.
- (29) J. T. Hupp y J. Weydert, *Inorg. Chem.*, **26**, 2657 (1987).
- (30) U. Fürholz y A. Haim, *Inorg. Chem.*, **26**, 3243 (1987).
- (31) M. S. Matamoros-Fontela, P. López-Cornejo, P. Pérez, R. Prado-Gotor, R. de la Vega, R. y F. Sánchez, F., *New J. Chem.*, **39** (1998).
- (32) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 391 (1967).
- (33) K. Y. Wong P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.*, **28**, 369 (1981).
- (34) K. Tominaga, D. A. V. Kliner, A. E. Johnson, N. E. Levingher y P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1228 (1993).
- (35) P. Pérez-Tejeda, J. Benko, M. L. Moyá y F. Sánchez, *J. Mol. Liq.*, **65/66**, 261 (1995).
- (36) P. Pérez-Tejeda, P. López, M. L. Moyá, M. Domínguez, F. Sánchez, E. Carmona y P. Palma, *New J. Chem.*, **20**, 95 (1996).
- (37) P. Pérez-Tejeda, F. Sánchez, y M. Galán, *J. Mol. Structure (Theochem)*, **371**, 153 (1996).
- (38) M. Galán, M. Domínguez, R. Andreu, M. L. Moyá y F. Sánchez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 937 (1990).
- (39) M. Y. Ovchinnikova, *Teor. Eksper.*, **17**, 651 (1981).
- (40) P. López, E. Muñoz, F. Sánchez y M. Galán, *Int. J. Chem.*, **24**,

1083 (1992).

- (41) M. Galán, R. Jiménez, y F. Sánchez, *Ber. Bunsenges Phys Chem.*, **97**, 16 (1993).
- (42) E. Muñoz, M. M. Graciani, R. Jiménez, A. Rodríguez, M. L. Moyá y F. Sánchez, *Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 299 (1994).
- (43) F. Sánchez, M. Galán, M. Domínguez y P. Pérez-Tejeda, *New J. Chem.* (en prensa) (1998).
- (44) A. Chandra y B. Bagchi, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8367 (1991).
- (45) J. Aqvist, y T. Hannson, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9512 (1996).
- (46) a) C. Carmona, F. Sánchez, A. Rodríguez y J. Burgess, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3731 (1990). b) A. Rodríguez, E. Muñoz, R. Jiménez, C. Carmona, F. Sánchez y J. Burgess, *Transition Met. Chem.*, **16**, 102 (1991). c) A. Rodríguez, C. Carmona, E. Muñoz, F. Sánchez y J. Burgess, *Transition Met. Chem.*, **16**, 535 (1991).
- (47) a) M. L. Moyá, A. Barrios, M. M. Graciani, R. Jiménez, E. Muñoz, F. Sánchez y J. Burgess, *Transition Met. Chem.*, **16**, 165 (1991). b) I. Tejera, A. Rodríguez, F. Sánchez, M. L. Moyá y J. Burgess, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2573 (1991). c) I. Tejera, R. Jiménez, A. Rodríguez, F. Sánchez y M. L. Moyá, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 227 (1992). d) Véase también ref. 9.
- (48) P. Guardado y R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, **29**, 3473 (1990).
- (49) M. J. Blandamer, J. Burgess, y R. I. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 385 (1976).
- (50) J. C. Curtis, R. L. Blackbourn, K. S. Ennix, S. Hu, J. A. Roberts, y J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **28**, 3791 (1989).
- (51) a) E. Muñoz, C. Gómez-Herrera, M. M. Graciani, M. L. Moyá y F. Sánchez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 129 (1991). b) C. Gómez-Herrera, M. M. Graciani, M. L. Moyá y F. Sánchez, *J. Colloid. Interface Sci.*, **141**, 454 (1991). c) P. López, A. Rodríguez, C. Gómez-Herrera, F. Sánchez y M. L. Moyá, *J. Chem. Soc.*

- Faraday Trans.*, **88**, 2701 (1992). d) P. López, A. Rodríguez, C. Gómez-Herrera, F. Sánchez y M. L. Moyá, *J. Colloid. Interface Sci.*, **159**, 53 (1993). e) P. López, A. Rodríguez, E. Muñoz, C. Gómez-Herrera, F. Sánchez y M. L. Moyá, *J. Colloid. Interface Sci.*, **166**, 503 (1994). f) P. López, A. Rodríguez, C. Gómez-Herrera, F. Sánchez y M. L. Moyá, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 525 (1995). g) P. López, F. Sánchez, M. L. Moyá y R. Jiménez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 3381 (1996). h) P. López-Cornejo, R. Jiménez, M. L. Moyá, F. Sánchez y J. Burgess, *Langmuir*, **12**, 4981 (1996). i) A. Rodríguez, M. M. Graciani, R. Balahura y M. L. Moyá, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16978 (1996). j) A. Rodríguez, M. M. Graciani y M. L. Moyá, *Langmuir*, **12**, 4090 (1996). k) F. Sánchez, M. L. Moyá, A. Rodríguez, R. Jiménez, C. Gómez-Herrera, C. Yanes y P. López-Cornejo, *Langmuir*, **13**, 3084 (1997). l) R. Jiménez, M. M. Graciani, A. Rodríguez, M. L. Moyá, F. Sánchez y P. López-Cornejo, *Langmuir*, **13**, 187 (1997)..
- (52) N. E. Dixon, W. G. Jackson, M. J. Lancaster, G. A. Lawrance y A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **20**, 470 (1981).
- (53) I. Krack y R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, **25**, 1473 (1986).
- (54) P. Ford, De F. P. Rudd, R. Gaunder y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1187 (1968).
- (55) C. G. Kuehn y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 689 (1976).
- (56) J. B. Hasted, *Water: A Comprehensive Treatise*, F. Franks (Ed.), Plenum Press, New York, 1973, Vol. II, p. 423.
- (57) P. Pérez Tejada, R. Jiménez Sindreu, P. López Cornejo y F. Sánchez Burgos, *Current Topics in Solution Chemistry*, **2**, 49 (1997).
- (58) N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, **13**, 1005 (1968).
- (59) J. M. Sevilla, M. Domínguez, F. García-Blanco y M. Blázquez, *Computers Chem.*, **13**, 197 (1989).

- (60) J. C. Curtis y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **21**, 1562 (1982).
- (61) B. S. Brunschwig, S. Ehrenson y N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3657 (1986).
- (62) E. D. German, *Rev. Inorg. Chem.*, **5**, 123 (1983).
- (63) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 1 (1983).
- (64) G. C. Walker, P. F. Barbara, S. K. Doom y J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5712 (1991).
- (65) a) R. A. Marcus y N. Sutin, *Comm. Inorg. Chem.*, **5**, 119 (1986). b) R. A. Marcus y N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.*, **811**, 265 (1985).
- (66) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.*, **41**, 273 (1994).
- (67) a) C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958). b) M. Eigen, *Z. Physik. Chem. (N. F.)*, **1**, 176, (1954).
- (68) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganica and Coordination Compounds*, Willey-Interscience, New York, 1978, 3ª Edición, p. 19.
- (69) Z. Zhou y S. U. M. Khan, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5292 (1989).
- (70) a) M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **95**, 30 (1991). b) *Inorganic Method*, J. J. Zuckermann (Ed.), VCH, London, 1985, Vol. 15, p.51.
- (71) A. J. Miralles, A. P. Szecsy y A. Haim, *Inorg. Chem.*, **21**, 697 (1982).
- (72) M. H. Chou, C. Creutz y N. Sutin, *Inorg. Chem.*, **31**, 2318 (1992).
- (73) C. Creutz y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1086 (1973).
- (74) C. F. Bernasconi, *Relaxation Kinetics*, Academic Press, New York, 1976.
- (75) A. J. Miralles, R. E. Armstrong y A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1416 (1977).
- (76) J. C. Curtis y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6248 (1978).
- (77) T. Gennet, D. F. Milner y M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2787 (1985).
- (78) H. Heitele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 359 (1993).

- (79) P. S. Yastremskii, V. S. Khar'kin, V. S. Goncharov y A. K. Lyashchenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, **57**, 49 (1983).
- (80) D. Bertolini, M. Cassettari y G. Salvetti, *J. Chem. Phys.*, **78**, 365 (1983).
- (81) S. Mashimo, N. Miura y T. Umehara, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6759 (1992).
- (82) M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price y M. Davies (Eds.), Van Nostrand Reinhold, London, 1969.
- (83) A. Warshel y W. Parson, *Annual Rev. Phys. Chem.*, **42**, 279 (1991).
- (84) Ver por ejemplo: a) R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1111 (1993). b) *Molecular Electronics in Science and Technology*, A. Aviram (Ed.), A.I.P. Press, 1992. c) S. Franzen y S. G. Boxer, *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems*, J. R. Bolton, N. Mataga y G. McLendon (Eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1991, Capítulo 9.
- (85) C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1973, 2ª Edición, Vol. 1, Capítulo 7.
- (86) K. Lao, S. Franzen, R. J. Stanley, D. G. Lambright y S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13165 (1993).
- (87) B. Bagchi y A. Chandra, *Adv. Chem. Phys.*, **80**, 1 (1991).
- (88) A. Farazdel, M. Dupuis, E. Clementi y A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4206 (1990).
- (89) a) J. O'M. Bockris y A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, Vol. 2. b) Ver por ejemplo: D. Grand y S. Hautecloque, *J. Phys. Chem.*, **94**, 837 (1990) y referencias de este trabajo.
- (90) A. Vogler y J. Kisslinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2311 (1982).
- (91) K. Tominaga, D. A. V. Kliner, A. E. Jhonson, W. E. Levinger y P.

- F. Barbara, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1228 (1993).
- (92) R. J. Stolzberg, *J. Chem. Ed.*, **65**, 621 (1988).
- (93) W. E. Geiger, *Inorganic Reactions and Methods*, J. J. Zuckerman (Ed.), VCH Publishers, Florida, 1986, Vol. 15, p 104.
- (94) R. L. Blackburn y J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 399 (1988).
- (95) V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, 1978, p 20.
- (96) Ver por ejemplo: C. A. Bunton, F. Nome, F. H. Quina y L. S. Romsted, *Acc. Chem. Res.*, **24**, 357 (1991).
- (97) Ver por ejemplo: Y. C. Lin y S. H. Chen, *Physica A*, **231**, 277 (1996).
- (98) Y. Ohsawa, Y. Shimazaki y S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, **114**, 235 (1980).
- (99) K. M. Davies, A. Hussam, B. R. Jr. Rector, I. M. Owen y P. King, *Inorg. Chem.*, **33**, 1741 (1994).
- (100) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965).
- (101) W. A. Herrmann y C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1524 (1993).
- (102) a) R. M. Nielson, J. T. Hupp y D. I. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9085 (1995). b) R. M. Nielson, L. A. Lyon y J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **35**, 970 (1996).
- (103) a) R. M. Nielson y S. Wherland, *Inorg. Chem.*, **23**, 1338 (1984). b) M. J. Powers y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4393 (1978).
- (104) K. A. Anderson y S. Wherland, *Inorg. Chem.*, **29**, 3822 (1990).
- (105) A. Declémy, C. Rulliere y P. Kottis, *Laser Chem.*, **10**, 413 (1990).
- (106) J. Katriel y M. A. Ratzner, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5065 (1989).
- (107) a) P. Piotrowiak y J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13502 (1993). b) P. Piotrowiak, *Inorg. Chem. Acta*, **225**, 269 (1994).
- (108) L. Karki, M. P. Lu y J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15637 (1996).

- (109) M. Ferrario, M. Haughney, I. R. McDonald y M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5156 (1990).

MANUEL LÓPEZ LÓPEZ
 PREDICCIÓN DE CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA
 PROYECTOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA A PARTIR DE
 MEDIDAS ESTÁTICAS

SOBRESALIENTE CUM LAUDE

(POR UNANIMIDAD)

23

Octubre

98

Manuel López

López

López

López

Manuel

Manuel