

b 15973864
i 19784235

13918 -

X/899



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL MEDIO SOBRE LAS REACCIONES
DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA QUE TIENEN LUGAR ENTRE
LOS COMPLEJOS $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ Y EN EL
COMPLEJO BINUCLEAR $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$**

Tesis Doctoral presentada por
Fernando Muriel Delgado

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

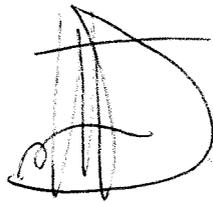
Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 109 número 332 del libro
Correspondiente.

Sevilla, 22-09-03

El Jefe del Negociado de Tesis



Tesis Doctoral
en Ciencias Químicas
(Química Física)



Fdo. Fernando Muriel Delgado

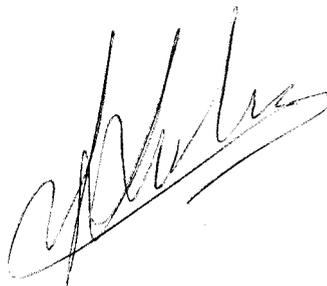
Francisco Sánchez Burgos y Rafael Jiménez Sindreu

CERTIFICAN:

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



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



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

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

CERTIFICA:

que la Tesis Doctoral titulada: *Estudio de los efectos del medio sobre las reacciones de transferencia electrónica que tienen lugar entre los complejos $[Fe(CN)_6]^{4-}$ + $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}$ y en el complejo binuclear $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$* presentada por D. Fernando Muriel Delgado para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, se ha realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los profesores D. Francisco Sánchez Burgos y D. Rafael Jiménez Sindreu.

Sevilla, 1 de Septiembre de 2003



Fdo.: José Hidalgo Toledo

Quisiera dar las gracias

A mis directores, los Profesores D. Francisco Sánchez Burgos y D. Rafael Jiménez Sindreu, por todo el tiempo y el esfuerzo que han dedicado a ayudarme, a orientarme y a formarme.

A los Doctores D. Manuel López López y D. Rafael Prado Gotor por toda la ayuda que me han brindado, así como por los buenos (y malos) momentos compartidos.

A las Profesoras Dña. Pilar Pérez Tejeda y Dña. Pilar López Cornejo por la colaboración que me han ofrecido durante todos estos años.

A todos los compañeros que han pasado por aquí por todo lo que han dejado y compartido.

A todos los compañeros del Departamento de Química Física que me han echado una mano (por echármela) y a los que no (porque seguro que si se lo hubiese pedido me la hubieran echado).

A todos los que me preguntaban cuándo iba a terminar esta tesis.

A mis amigos, que me han aguantado el "rollo" de la tesis durante todos estos años.

A la "Honoris Causa" por su paciencia, amor y ayuda.

A mi familia por lo que ellos saben.

*De momento, el único infinito que existe
es el de nuestra ignorancia.*

(Anónimo)

A mis padres

ÍNDICE

1.- Introducción	1
1.- Efectos del medio en reacciones de transferencia electrónica	16
1.1.- Efectos del medio sobre la constante de asociación	17
1.2.- Efectos del medio sobre el coeficiente de transmisión electrónico	25
1.3.- Efectos del medio sobre el factor de frecuencia nuclear. Efectos dinámicos	31
1.4.- Efectos del medio sobre la energía de reorganización externa	38
1.5.- Efectos del medio sobre la energía de reorganización interna	46
Bibliografía	51
2.- Efectos salinos sobre la cinética de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$	59
2.1.- Introducción	61
2.2.- Parte Experimental	67
2.2.1.- Reactivos	69
2.2.2.- Cinéticas	73
2.2.3.- Electroquímica	75
2.3.- Discusión de Resultados	81
2.4.- Bibliografía	107
3.- Efectos del disolvente sobre la reacción de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$	111
3.1.- Introducción	113
3.2.- Parte Experimental	119
3.2.1.- Reactivos	121
3.2.2.- Cinéticas	122
3.2.3.- Electroquímica	124
3.3.- Discusión de Resultados	129
3.4.- Bibliografía	151

4.- Estimación de constantes de velocidad correspondientes a la reacción de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ a partir de medidas estáticas (ópticas y termodinámicas)	155
4.1.- Introducción	157
4.2.- Parte Experimental	167
4.2.1.- Reactivos	169
4.2.2.- Electroquímica	169
4.2.3.- Espectros	170
4.3.- Discusión de Resultados	177
4.3.1.- Determinación de $\Delta G^{\circ'}$ en agua a partir de medidas espectroscópicas	181
4.3.2.- Corrección de $E_{\text{op}}^{\text{exp}}$	189
4.4.- Bibliografía	197
5.- Estudio de la constante de velocidad para el proceso de salida del ligando agua en el complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (bajo spin)	201
5.1.- Preámbulo	203
5.2.- Introducción	209
5.3.- Parte Experimental	215
5.3.1.- Reactivos	217
5.3.2.- Cinéticas	218
5.3.3.- Resultados de las medidas cinéticas	219
5.4.- Discusión de Resultados	223
5.5.- Bibliografía	233
6.- Efectos salinos sobre la cinética de transferencia electrónica intramolecular en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$	237
6.1.- Introducción	239
6.2.- Parte Experimental	243
6.2.1.- Reactivos	245
6.2.2.- Cinéticas	248
6.2.3.- Electroquímica	250
6.3.- Discusión de Resultados	253

6.4.- Bibliografía	273
7.- Efectos del disolvente sobre la cinética de transferencia electrónica intramolecular en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$	277
7.1.- Introducción	279
7.2.- Parte Experimental	283
7.2.1.- Reactivos	285
7.2.2.- Cinéticas	286
7.2.3.- Electroquímica	288
7.3.- Discusión de Resultados	291
7.4.- Bibliografía	305
8.- Estimación de constantes de velocidad correspondientes a la reacción de transferencia electrónica intramolecular en el complejo $(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$	309
8.1.- Introducción	311
8.2.- Parte Experimental	315
8.2.1.- Reactivos	317
8.2.2.- Espectros	318
8.3.- Discusión de Resultados	323
8.4.- Bibliografía	339
9.- Comparación de los resultados obtenidos en la reacción intermolecular y en la reacción intramolecular: conclusiones finales	343
9.1.- Comparación de los resultados obtenidos en medios salinos	346
9.2.- Comparación de los resultados obtenidos en mezclas agua-codisolvente orgánico	350
9.3.- Comparación de resultados obtenidos a partir de medidas estáticas	354
9.4.- Conclusiones finales	355

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 2

- Tabla 2.1.-** Constantes de velocidad observadas ($10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$) para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en disoluciones de LiNO_3 . 74
- Tabla 2.2.-** Constantes de velocidad observadas ($10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$) para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en disoluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. 74
- Tabla 2.3.-** Constantes de velocidad observadas ($10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$) para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en disoluciones de Na_2SO_4 . 75
- Tabla 2.4.-** Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, E° / V , respecto al ENH en distintos medios salinos a 298.2 K. 79
- Tabla 2.5.-** Potenciales estándar formales del par rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, E° / V , respecto al ENH en distintos medios salinos a 298.2 K. 79
- Tabla 2.6.-** Valores de $K_{\text{IP}} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ medidos y ajustados correspondientes a la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en los diferentes medios salinos estudiados. 86
- Tabla 2.7.-** Valores de $10^3 k_{\text{et}} / \text{s}^{-1}$ medidos y ajustados correspondientes a la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en los diferentes medios salinos estudiados. 87
- Tabla 2.8.-** Valores para la función $\Phi(c) / \text{\AA} \text{ kJ mol}^{-1}$ en los diferentes medios salinos estudiados. 90
- Tabla 2.9.-** Valores obtenidos de los trabajos de acercamiento w_{R} y w_{P} (kJ mol^{-1}) en los distintos medios salinos estudiados para el par iónico $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$. 94
- Tabla 2.10.-** Potenciales rédox de pares $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{3+}$ (bajo spin) / $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ (alto spin) en agua a 298.2 K y suma de los parámetros electroquímicos para todos los ligandos, E_{L} . 99

Tabla 2.11.- Potenciales estándar formales del par redox $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, $E^{\circ'}$ / V, respecto al ENH en distintos medios salinos a 298.2 K. 101

Tabla 2.12.- Energías libres, $\Delta G^{\circ'}/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en los distintos medios salinos a 298.2 K. 101

Tabla 2.13.- Energías libres de reorganización, $\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en los distintos medios salinos a 298.2 K. 103

Capítulo 3

Tabla 3.1.- Constantes de velocidad en s^{-1} para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, k_{et} , constantes dieléctricas, ϵ_s , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 125

Tabla 3.2.- Potenciales estándar formales del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $E^{\circ'}$, frente al electrodo normal de hidrógeno en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 127

Tabla 3.3.- Potenciales estándar formales del par redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, $E^{\circ'}$, frente al electrodo normal de hidrógeno en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 128

Tabla 3.4.- Potenciales estándar formales del par redox $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, $E^{\circ'}$, frente al electrodo normal de hidrógeno en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 134

Tabla 3.5.- Valores de energía libre, $\Delta G^{\circ'}$, para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 136

Tabla 3.6.- Valores de energía de reorganización, λ , obtenida a partir de ΔG^\ddagger y de $\Delta G^{\circ\prime}$, y según Marcus, λ_{calc} , y energías de reorganización en exceso, λ_{exc} , (todas en kJ mol^{-1}) para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

137

Tabla 3.7.- Datos de constantes de fuerza (dyn cm^{-1}) y de Δd_k (\AA) de los enlaces metal-ligando para los reactivos y productos de las transferencias electrónicas (térmicas y ópticas) que tienen lugar en los pares iónicos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

139

Tabla 3.8.- Constantes de velocidad en s^{-1} para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar entre los complejos $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$, k_{et} , constantes dieléctricas, ϵ_s , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua-metanol a 298.2 K.

146

Tabla 3.9.- Valores de k_{obs} ($10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), de K_{IP} ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$) y de k_{et} (s^{-1}) para la reacción de oxidación entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a 298.2 K en mezclas agua-metanol.

147

Capítulo 4

Tabla 4.1.- Potenciales estándar formales, $E^{\circ\prime}$, frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

171

Tabla 4.2.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

175

Tabla 4.3.- Valores de la energía del máximo de la banda MMCT, E_{op} , correspondiente a la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

192

Tabla 4.4.- Valores de energía libre de activación experimental, calculada y corregida, $\Delta G^{\ddagger}_{\text{exp}}$, $\Delta G^{\ddagger}_{\text{calc}}$ y $\Delta G^{\ddagger}_{\text{corr}}$, respectivamente correspondiente a la transferencia electrónica térmica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

193

Capítulo 5

Tabla 5.1.- Variación de la constante de velocidad experimental (observada), k_{obs} , para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$, con la concentración del complejo de cobalto. La concentración del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ fue siempre $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, la fuerza iónica 0.15 mol dm^{-3} (ajustada con LiClO_4) y a una temperatura de 298.2 K.

220

Tabla 5.2.- Constantes de velocidad, k_{obs} , para la reacción formación de complejos binucleares del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

227

Tabla 5.3.- Constantes de velocidad de disociación, k_i , de diferentes ligandos del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, a 298.2 K.

230

Capítulo 6

Tabla 6.1.- Valores de $10^3 k_{\text{et}}/\text{s}^{-1}$ del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en los distintos medios salinos a 298.2 K.

249

Tabla 6.2.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares redox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, E_1° , y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, E_2° , en disoluciones que contienen diferentes concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K.

251

Tabla 6.3.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E^{\circ'}$, en disoluciones que contienen diferentes concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K. 261

Tabla 6.4.- Energías libres, $\Delta G^{\circ'}/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en disoluciones que contienen distintas concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K. 262

Tabla 6.5.- Energías libres de reorganización, $\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en disoluciones que contienen distintas concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K. 262

Tabla 6.6.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_1^{\circ'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_2^{\circ'}$, en disoluciones que contienen diferentes concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K. 269

Tabla 6.7.- Energías libres, $\Delta G^{\circ'}/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en los distintos medios salinos a 298.2 K. 270

Tabla 6.8.- Energías libres de reorganización, $\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en los distintos medios salinos a 298.2 K. 270

Capítulo 7

Tabla 7.1.- Valores de $10^2 k_{\text{et}} / \text{s}^{-1}$ del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$, constantes dieléctricas, ϵ_s , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 287

Tabla 7.2.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E_1^{\circ'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E_2^{\circ'}$, en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 288

Tabla 7.3.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E^{\circ'}$, en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 295

Tabla 7.4.- Valores de energía libre, $\Delta G^{\circ'}$, para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 296

Tabla 7.5.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_1^{\circ'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_2^{\circ'}$, en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 298

Tabla 7.6.- Valores de energía libre, $\Delta G^{\circ'}$, para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K (obtenidos a partir del ciclo termodinámico). 299

Tabla 7.7.- Valores de energía de reorganización, λ , obtenida a partir de ΔG^{\ddagger} y de $\Delta G^{\circ'}$, y según Marcus, λ_{calc} y energías de reorganización en exceso, λ_{exc} para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K. 300

Capítulo 8

Tabla 8.1.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{RupzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K. 320

Tabla 8.2.- Potenciales estándar formales, E° , frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par $[(CN)_5Ru^{III/II}pzCo^{III}(NH_3)_5]^{+/0}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K. 328

Tabla 8.3.- Valores de la energía del máximo de la banda MMCT correspondientes a la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K. 330

Tabla 8.4.- Valores de energía libre de activación experimental, $\Delta G_{exp}^{\#}$ y calculada, $\Delta G_{cal}^{\#}$, correspondiente a la transferencia electrónica térmica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K. 335

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN*

Las reacciones de transferencia electrónica han suscitado un interés creciente en el último medio siglo. Este interés es fácilmente comprensible teniendo en cuenta que este tipo de procesos juegan un papel esencial en un gran número de procesos químicos, físicos y biológicos. De hecho, esos procesos están presentes tanto en nuestra vida cotidiana como en otras áreas que, aparentemente, nos resultan

* Esta introducción se ha realizado, en buena parte, tomando como base revisiones previas de nuestro grupo: a) F. Sánchez-Burgos, M.L. Moyá y M. Galán, *Prog. React. Kinet.*, 1994, **19**, 1. b) P. Pérez-Tejeda, R. Jiménez, P. López y F. Sánchez, *Curr. Top. Solution Chem.*, 1997, **2**, 49. c) R. Prado, R. Jiménez, P. Pérez, P. López, M. López, A. Sánchez, F. Muriel y F. Sánchez, *Prog. React. Kinet. Mech.*, 2000, **25**, 371.

más lejanas. Baste decir, a título de ejemplo, que nuestra visión está conectada directamente con reacciones de transferencia electrónica, como lo están los procesos ligados a nuestra alimentación y a nuestra respiración.

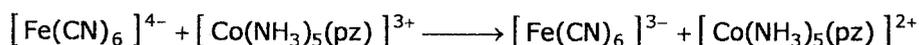
El interés por estos procesos, al que antes nos referíamos, tiene que ser tanto al enfoque básico de su estudio como al de sus aplicaciones. Así, desde un punto de vista académico, los procesos de transferencia electrónica son de interés por la influencia que sobre ellos ejerce la energética, la dinámica, la geometría y la estructura electrónica de las moléculas que participan en ellos. En efecto, un proceso de transferencia electrónica en disolución involucra fenómenos de solvatación, de activación y fenómenos cuánticos¹. En cuanto a la faceta de sus posibles aplicaciones, se encuentran entre ellas la electrónica molecular^{2a}, el diseño de sistemas para capturar y almacenar la energía solar^{2b}, la técnica PTT (Photodynamic Tumor Therapy)^{2c}, etc. Una lista más extensa de estas posibilidades de aplicación puede encontrarse en las referencias 2d y 2e.

El electrón es la menor de las partículas del mundo químico y por ello podría pensarse que los procesos de transferencia electrónica, en los que "simplemente" se transfiere un electrón desde un donador, D, a un aceptor, A, sin rotura ni formación de enlaces, serían fáciles de abordar desde un punto de vista teórico. Pero no es así; la transferencia de un electrón requiere una preparación (reorganización) previa de los reactivos, y, una vez producida, los productos resultantes también deben reorganizarse. Pero hay más: no sólo reactivos y productos deben reorganizarse, su entorno (el disolvente, si la reacción tiene lugar en disolución) también ha de disponerse adecuadamente. De manera que, en definitiva, son procesos complejos que comprenden una serie de actos reactivos que se producen con tiempos característicos muy diversos: los de las reorganizaciones del disolvente y de los propios

reactivos y el del "salto" del electrón. Todos esos procesos contribuyen, como luego se verá, al valor de la constante de velocidad del proceso, k_{et} .

La mayoría de los estudios que se han llevado a cabo sobre el tema de las transferencias electrónicas han sido realizados en medio acuoso, sin embargo también existe una cantidad considerable de datos correspondientes a otros medios de reacción ³. Con frecuencia, el interés de este tipo de investigaciones se centra en los cambios que el medio de reacción puede producir sobre la velocidad y la energía del proceso. Estos cambios son especialmente relevantes cuando el proceso considerado es una transferencia electrónica. De hecho, la energía de interacción de una especie cargada con el medio es del mismo orden de magnitud que la correspondiente a la energía de enlace químico. Por tanto, la solvatación de los reactivos (y productos) juega un papel esencial en los procesos de transferencia electrónica. Es por este motivo por lo que el estudio y la comprensión de los efectos del medio sobre los procesos de transferencia electrónica tienen gran importancia.

Dado que nuestro estudio tiene que ver con los efectos del medio en dos procesos de transferencia electrónica, uno intermolecular:

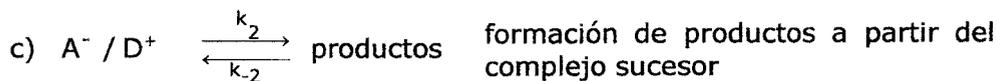
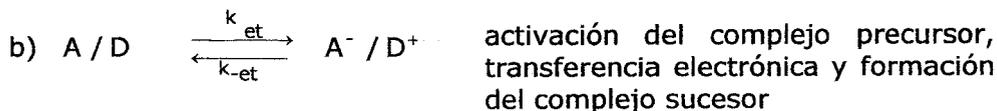
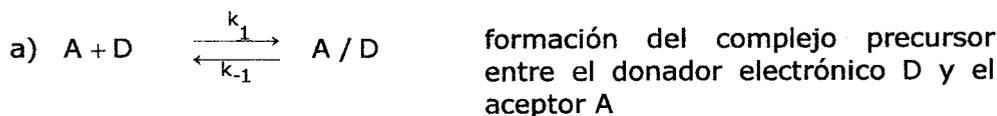


y otro intramolecular:



parece pertinente considerar cómo el medio de reacción puede influir en estos procesos.

Ante todo conviene indicar que los modelos sobre procesos de transferencia electrónica, que permiten el análisis de los efectos del medio sobre la cinética de las reacciones de este tipo, se refieren al proceso de transferencia electrónica propiamente dicho (caracterizada por una constante de velocidad k_{et}). Ese proceso, salvo en el caso de las transferencias intramoleculares, como la segunda de las estudiadas en este trabajo, no coincide con el proceso global (reactivos \rightarrow productos). Eso se debe a que (al igual que sucede con otros procesos en disolución) las reacciones de transferencia electrónica se realizan en una serie de pasos, que son al menos los siguientes:



La constante de velocidad para el proceso reactivos \rightarrow productos k_{obs} , contiene contribuciones de los tres pasos descritos. La separación de estas contribuciones para tener k_{et} puede hacerse seleccionando sistemas adecuados: así, si la reacción va acompañada de una disminución de energía libre muy considerable, la contribución de los procesos inversos de los pasos b y c puede ignorarse. Sin embargo, las demás contribuciones siguen presentes y han de ser tomadas en cuenta. En todo caso, la relación de k_{obs} con las otras constantes de velocidad

del esquema puede establecerse considerando las características concretas del proceso que se está estudiando. A título de ejemplo consideraremos varios casos posibles:

I) Si $k_{et} \ll k_1$, y $k_{et} \ll k_{-1}$, el proceso primero es un equilibrio rápido, seguido de una transferencia electrónica lenta desde el donador al aceptor. En estos sistemas, la constante de velocidad experimental puede escribirse como:

$$k_{obs} = K_{IP} k_{et} \quad (1)$$

donde K_{IP} es la constante de equilibrio del proceso de transformación del complejo precursor ($K_{IP} = k_1/k_{-1}$).

II) Cuando la condición anterior no se cumple, aplicando la condición de estado estacionario al complejo precursor, se puede demostrar que k_{obs} viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_{et}}{k_{-1} + k_{et}} \quad (2)$$

Esta ecuación se reduce a la anterior (como era de esperar) cuando $k_1, k_{-1} \gg k_{et}$. En el caso contrario ($k_{et} \gg k_{-1}$):

$$k_{obs} = k_1 \quad (3)$$

es decir, la constante de velocidad medida se corresponde con la formación del complejo precursor. Esta situación se da cuando el proceso de transferencia electrónica es muy rápido (por ejemplo

si uno de los reactivos está electrónicamente excitado y el proceso está controlado por difusión). Es claro que, en esas circunstancias, k_{obs} no contiene información sobre k_{et} .

III) Un caso particular de interés en relación con nuestro trabajo, como luego se verá, se da cuando el complejo precursor es muy estable respecto de los reactivos y, además se trabaja en exceso de uno de ellos (el donador D, por ejemplo). En esas circunstancias, la constante de velocidad observada (en s^{-1}) viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_{et} K_{IP} [D]}{1 + K_{IP} [D]} \quad (4)$$

de tal manera que si se trabaja a altas concentraciones de D ($K_{IP}[D] \gg 1$), k_{obs} coincide con k_{et} .

Por supuesto, pueden encontrarse situaciones más complejas para estos procesos donde la expresión de k_{obs} es más complicada ⁴.

Por otro lado, la constante de velocidad correspondiente al proceso de transferencia electrónica, k_{et} , puede expresarse como ⁵:

$$k_{et} = \kappa_{el} \nu_n \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (5)$$

donde κ_{el} , ν_n y ΔG^\ddagger son el coeficiente de transmisión electrónica ($\kappa_{el} = 1$ para procesos adiabáticos), el factor de frecuencia nuclear y la energía libre de Gibbs de activación, respectivamente.

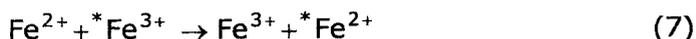
Esta energía, considerando el modelo de oscilador armónico para las fluctuaciones del disolvente, puede ser expresada como ⁵:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^{o'}}{\lambda} \right]^2 \quad (6)$$

donde $\Delta G^{o'}$ es la variación de energía libre correspondiente al proceso complejo precursor \rightarrow complejo sucesor y λ es la energía de reorganización. Esta magnitud suele ser considerada como la suma de dos contribuciones: λ_r , que es la energía de reorganización de los ángulos y longitudes de los enlaces de los reactivos para alcanzar la configuración del complejo sucesor, y λ_o , que es la energía de reorganización del disolvente. La ecuación 6 lleva implícitas una serie de suposiciones: 1) las vibraciones son armónicas, 2) el límite clásico es aplicable ($h\omega_i / 2\pi \ll k_B T$), 3) las frecuencias y los modos normales de vibración son los mismos en los estados inicial y final ⁶.

Tiene interés considerar con cierto detalle el desarrollo de los estudios sobre transferencias electrónicas que condujeron al establecimiento de la ecuación 5. Tras la Segunda Guerra Mundial, el desarrollo tecnológico producido como consecuencia de ésta, especialmente en el campo de la Electrónica, incidió muy favorablemente en el campo de la Cinética Química, permitiendo la adquisición de una serie de datos que, hasta entonces, resultaban inaccesibles (por ejemplo constantes de velocidad para procesos muy rápidos). Por otra parte, el desarrollo de la tecnología nuclear hizo posible que se dispusiera de una variedad de isótopos que permitieron el estudio de los procesos de transferencia de electrones más sencillos que puedan concebirse: aquellos en los que un electrón se transfiere entre

dos iones constituidos por dos isótopos de un mismo elemento con grado de oxidación que se diferencian en una unidad, tales como ^{2d}:



Estas reacciones no sólo son sencillas, desde un punto de vista químico, por el hecho de que en ellas no se rompen ni se forman enlaces. Además, en estos procesos, los productos son, químicamente, idénticos a los reactivos. Eso hace que el balance energético sea cero, una circunstancia que simplifica su estudio.

Cuando se dispuso de un suficiente número de datos, el terreno estuvo abonado para la aparición de los primeros tratamientos teóricos. El primer paso en este terreno se debió a Franck que, en 1949, comunicó a Libby su idea de que el principio de Franck-Condon debe cumplirse en los procesos de transferencia térmica de electrones en disolución⁷. Este último, en una notable comunicación presentada en la reunión de la American Chemical Society de 1949, estableció que, en analogía con los procesos radiativos, en los que la probabilidad de transición viene determinada por los factores de Franck-Condon verticales, las probabilidades, esto es, las velocidades de los procesos de transferencia térmica de electrones, están marcadas por los factores de Franck-Condon horizontales. La importancia de estos factores fue establecida definitivamente por Libby en un artículo publicado en 1952⁸.

Libby progresó algo más y consiguió explicar por qué los procesos de autointercambio, del tipo de la reacción que aparece en la ecuación 7, son, generalmente, tanto más rápidos cuanto más voluminosos son los iones que participan en ellos.

Las ideas de Libby impresionaron a Marcus, que hasta entonces se había movido en campo de la cinética de las reacciones en fase gaseosa, concretamente en las reacciones unimoleculares⁹. Marcus llevó

a cabo el primer cálculo cuantitativo del factor de Franck-Condon para un proceso de transferencia electrónica en disolución¹⁰. Para eso tuvo en cuenta que la disposición de las moléculas del disolvente en torno a un ión depende, fuertemente, de la carga de este. Eso implica que, para un ión dado que participe en un proceso de transferencia de electrones, la orientación de las moléculas del disolvente próximas a él, será distinta antes y después de la transferencia.

Pero el movimiento de las moléculas del disolvente es muy lento en comparación con el movimiento del electrón, de manera que no pueden ajustarse inmediatamente al salto de este, de acuerdo con las ideas de Libby. Según esto, se produce un estado de alta energía debido a que la estructura de la capa de solvatación del ión no será, hasta que el disolvente se reajuste, la que corresponde a su carga (y a su radio, porque la pérdida o ganancia de un electrón hace variar el radio del ión). La aparición del estado de alta energía (que puede describirse también como una polarización no equilibrada del disolvente) constituye una barrera (de energía) que determina la cinética de la reacción. Esa barrera, de acuerdo con lo que la experiencia muestra, será mayor para pequeños iones que dan lugar a un campo más intenso y, por ello, están más fuertemente solvatados que los iones voluminosos.

Otra interesante observación que contribuyó al desarrollo del tratamiento de Marcus^{10b} fue la de Eyring y colaboradores¹¹: partiendo de la consideración de las entropías de activación de las reacciones de autointercambio (que son grandes y negativas) sugirieron que la reorganización de las capas de solvatación en torno a los iones reactivos se producen antes de que la transferencia del electrón, propiamente dicha, tenga lugar. Finalmente, teniendo en cuenta que los procesos de transferencia de electrones térmicos son procesos no radiativos, es evidente que en ellos se conserva la energía del sistema (reactivos y

disolvente). Todo lo que antecede puede resumirse indicando que durante el acto de la transferencia del electrón:

- 1) La energía del sistema debe conservarse.
- 2) Las coordenadas nucleares (lentas) no cambian durante el proceso de transferencia propiamente dicho.

Estas dos condiciones implican, además, que la energía del electrón que se transfiere ha de ser la misma en los estados inicial y final. Esto último resulta especialmente turbador porque, en general, la energía del electrón en el donador es distinta a la que tiene en el aceptor.

Marcus dio con la solución "simplemente" reparando en que la energía de un electrón localizado en un orbital de una especie dada no es, cuando esta se encuentra en una fase condensada, una magnitud bien definida. Porque esa energía está determinada por la interacción del electrón con otras moléculas próximas y, por tanto, depende de las posiciones de esas moléculas. En otras palabras: la energía del electrón fluctúa. Por tanto, el carácter no radiativo de una transferencia electrónica térmica, en una fase condensada, queda a salvo con tal de que esa transferencia se produzca en el instante en que esas fluctuaciones provoquen una situación tal que la energía del electrón sea la misma antes de la transferencia, esto es, cuando está localizado en el donador, y después de la transferencia, esto es, cuando se localiza en el aceptor. Son, por consiguiente, las fluctuaciones del medio las que permiten la transferencia del electrón. Pero permitirle no es inducirle. Una vez que la condición isoenergética que venimos considerando se ha producido, debe darse algo más: ese algo más es que el electrón en el donador ha de disponer de un "camino" para llegar al aceptor. En los términos empleados por los especialistas esto se expresa diciendo que se produzca un acoplamiento electrónico donador/aceptor. Ese

acoplamiento viene determinado por (o puede calcularse mediante) una integral en la que aparecen las funciones de onda que describen al electrón en el estado inicial y en final y el operador de Hamilton del sistema (eso es así en la aproximación monoeléctronica del problema).

De manera que la velocidad del proceso de transferencia del electrón dependerá de la probabilidad de que se produzca la fluctuación adecuada (cuantificada por el factor de Franck-Condon) y de la probabilidad de que, una vez que dicha fluctuación se ha producido, el electrón pase del donador al aceptor (cuantificada por el factor de acoplamiento electrónico)¹².

Por tanto, el cálculo de la constante de velocidad para un proceso de transferencia electrónica, una vez que el donador y el aceptor están en contacto, requiere calcular los dos factores anteriores.

Retomando el hilo de los trabajos de Marcus, que era el del cálculo de los factores electrónicos y nucleares (de acoplamiento electrónico y de Franck-Condon respectivamente), hay que decir, ante todo, que el cálculo de Marcus, en su primera versión, se limitó al cálculo del segundo de estos factores. Supuso que el factor de acoplamiento electrónico era lo bastante grande como para que el proceso pudiera considerarse adiabático, es decir, como para hacer que cada vez que se alcanza el estado activado del complejo precursor, la probabilidad de transferencia del electrón sea la unidad. También supuso que dicho factor de acoplamiento electrónico sería lo bastante pequeño como para que la aproximación diabática de las superficies de energía de reactivos y productos (de los complejos precursor y sucesor) pudiera mantenerse.

Por supuesto, esta suposición encierra elementos contradictorios. Pero Marcus se refirió a una situación de compromiso que puede cuantificarse asignando un valor de, aproximadamente, 2 kJ mol^{-1} al

factor de acoplamiento electrónico¹⁰. En estas condiciones, el factor preexponencial de la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica se limita, prácticamente, al factor de frecuencia clásico, tal como lo da, por ejemplo, la Teoría del Estado de Transición¹³.

De manera que, de acuerdo con lo que se acaba de indicar, el tratamiento original de Marcus sólo es aplicable a procesos en los que el factor de acoplamiento electrónico se sitúe en torno a los 2 kJ mol⁻¹. Además, los procesos deben estar libres de los efectos dinámicos del disolvente, de manera que resulte aplicable la Teoría del Estado de Transición. Admitido esto, el cálculo de la constante de velocidad se reduce al del factor de Franck-Condon.

De acuerdo con el tratamiento de Marcus, el repetido factor depende solamente de dos contribuciones: la energía libre de reacción, (que, por supuesto, puede obtenerse mediante experimentos de índole termodinámica) y la energía de reorganización, que es la energía necesaria para reorganizar el entorno de los reactivos (complejo precursor) desde su posición de equilibrio a la posición de equilibrio que correspondería al estado de los productos (complejo sucesor), pero manteniéndose los reactivos como tales. En otras palabras: es la energía necesaria para reorganizar el entorno de los reactivos como si se hubiera producido la transferencia electrónica, pero sin que esta se produzca.

Para calcular esta energía Marcus utilizó el modelo primitivo, el mismo que años antes usó Max Born para calcular la energía de hidratación de los iones en fases condensadas¹⁴. Este modelo considera a los reactivos como esferas rígidas conductoras, caracterizadas por su carga y su radio. El disolvente se considera como un dieléctrico continuo. Marcus, como Born, consideró que la energía de reorganización se origina como consecuencia de los cambios de la polarización del dieléctrico. No obstante, hay una diferencia significativa

entre el cálculo de Born y el de Marcus. El del primero se refiere a una situación de equilibrio, el de Marcus a una situación de no equilibrio.

Para el cálculo de la energía de reorganización, Marcus dividió la polarización del medio en dos componentes^{14,15}. La primera componente corresponde a la polarización electrónica, que responde instantáneamente a cualquier perturbación y que, por eso, estará siempre en equilibrio con el campo eléctrico de los reactivos. La otra componente es la nuclear de respuesta mucho más lenta y que en determinadas circunstancias, no estará en equilibrio con los campos presentes. Una y otra polarización se caracterizan, respectivamente, por las constantes dieléctricas óptica y estática del medio. Si la respuesta del medio es proporcional a la perturbación, esto es, si el dieléctrico es lineal, la energía (debida a la polarización) del medio es cuadrática con respecto al campo. De acuerdo con ello, las superficies de energía de reactivos y productos son superficies parabólicas.

La energía de reorganización en estas circunstancias puede calcularse de forma relativamente sencilla. Depende del tamaño de los reactivos, de la distancia a la que estos se sitúan en el complejo precursor, y del factor de Pekar¹⁶. Este factor es la diferencia entre la inversa de la constante dieléctrica óptica y la inversa de la constante dieléctrica estática. El factor de Pekar también puede obtenerse a partir de medidas experimentales de manera que los únicos datos a estimar son los radios de las especies entre las que se transfiere el electrón, que son magnitudes mal definidas en fases condensadas¹⁷.

1.- Efectos del medio en reacciones de transferencia electrónica.

En el estudio de los efectos del medio sobre k_{et} debe tenerse presente que estos pueden ejercerse sobre todos los factores que la conforman (ecuación 5). De hecho, *los efectos estáticos del medio* influyen sobre k_{et} a través de λ_0 y de ΔG° (a veces con tendencias opuestas). La interpretación se complica aún más si uno se refiere a k_{obs} . Así, se ha comprobado que para algunas reacciones de transferencia electrónica entre iones de signo opuesto la constante de velocidad aumenta cuando la constante dieléctrica del medio disminuye, mientras que para otras se observa lo contrario (véase la discusión del capítulo 3). Estos resultados parecen indicar que en algunos procesos es la influencia del medio sobre la formación del complejo precursor la que determina el comportamiento experimental observado, mientras que en otros casos es la influencia del medio sobre λ_0 la que lo hace ¹⁸. También se han encontrado casos en los que la constante de velocidad, k_{obs} , es casi independiente del medio de reacción, lo que se justifica si existe una compensación de los efectos producidos por el medio sobre K_{IP} y λ_0 cuando varía la constante dieléctrica ¹⁹.

En los apartados siguientes se analizará la influencia del medio sobre los diferentes términos incluidos en k_{obs} . Es importante indicar que en el análisis que sigue se supone que los procesos de transferencia electrónica considerados no están controlados por difusión, puesto que de ser así, una buena parte de las conclusiones obtenidas más adelante no serían válidas.

1.1.- Efectos del medio sobre la constante de asociación.

Existe la posibilidad (que se empleará en un capítulo de este estudio), en ciertos casos, de obtener K_{IP} a partir de datos experimentales: cuando D y A son especies de alta carga y signo opuesto y se trabaja en exceso de uno de ellos, [D] por ejemplo, la expresión para la constante de velocidad observada dada por la ecuación 4 puede escribirse de la siguiente forma:

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

de manera que una representación de k_{obs}^{-1} frente a $[D]^{-1}$ nos permite obtener K_{IP} y k_{et} (véase la figura de la página 85).

Sin embargo, K_{IP} suele ser calculada (o sus valores interpretados) a partir de los trabajos de acercamiento de los reactivos. Para este cálculo se utiliza frecuentemente el modelo del dieléctrico continuo, suponiendo que los reactivos se comportan como esferas rígidas (caracterizadas por su carga y radio). Según este modelo, cuando uno de los reactivos es neutro el trabajo de acercamiento sería cero. Sin embargo, la formación del complejo precursor requiere un trabajo (incluso cuando los dos reactivos son neutros) ya que es necesaria la desaparición de dos cavidades en el disolvente (correspondientes a los reactivos) y la aparición de una nueva que contenga al complejo precursor. Para que el trabajo de acercamiento fuese cero el sistema debería comportarse como una disolución en los que los trabajos de formación de cavidad fuesen cero. Cuando esto no es así, K_{IP} puede relacionarse con K_{IP}^0 (correspondiente a un disolvente de referencia) a través de:

$$K_{IP} = K_{IP}^0 \frac{\gamma_A \gamma_D}{\gamma_{CP}} \quad (9)$$

donde γ_A , γ_D y γ_{CP} son los coeficientes de actividad del aceptor, del donador y del complejo precursor respectivamente. En ese caso los coeficientes de actividad recogerían los trabajos de formación de cavidad (relativos a los del disolvente de referencia).

Los coeficientes de actividad para especies neutras pueden ser estimados suponiendo que los reactivos y el disolvente forman una disolución regular, es decir, una disolución en la que la distribución molecular sea al azar. Cuando esto es así, el coeficiente de actividad de un soluto se puede expresar como:

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i \left[\frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \right]^2 \left[\left(\frac{E_1}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (10)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares del soluto y del disolvente respectivamente, v_1 y v_2 sus volúmenes molares y E_1 y E_2 sus energías de vaporización. Si la disolución es diluida, $x_1 v_1 \ll x_2 v_2$ y la ecuación 10 se transforma en:

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i \left[\left(\frac{E_1}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_2}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (11)$$

los valores de E/v son aproximadamente igual a la presión interna, P , de los líquidos correspondientes. Según eso:

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i \left[(P_1)^{1/2} - (P_2)^{1/2} \right]^2 = v_i \Delta \quad (12)$$

$$\Delta = \left[(P_1)^{1/2} - (P_2)^{1/2} \right]^2$$

Tomando logaritmos en la ecuación 9 y considerando la ecuación anterior para los coeficientes de actividad, tenemos:

$$RT \ln K_{IP} = RT \ln K_{IP}^0 + v_A \Delta_A + v_D \Delta_D - v_{CP} \Delta_{CP} \quad (13)$$

En esta ecuación, el término $(v_A \Delta_A + v_D \Delta_D - v_{CP} \Delta_{CP})$ sería el trabajo correspondiente a la formación del complejo precursor con respecto al mismo trabajo si la disolución fuese ideal. Hay que aclarar que los reactivos y el complejo precursor formarán una disolución regular sólo si son neutros y no poseen momento dipolar permanente. Si esta condición no se cumple, la ecuación 12 no puede ser utilizada.

La formación del complejo precursor, cuando los reactivos son neutros pero poseen un momento dipolar permanente, puede ser analizada utilizando el modelo primitivo. En este contexto, puede usarse la ecuación propuesta por Kirkwood para el incremento de energía libre correspondiente a la transferencia de una esfera con un momento dipolar μ , desde un medio de constante dieléctrica igual a la unidad hasta otra constante dieléctrica ϵ_s :

$$\Delta G = N_A \frac{3 \mu^2}{8 r^3} \left[\frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right] \quad (14)$$

donde r es el radio de la esfera. Por tanto el incremento de energía libre que tiene lugar en la formación del complejo precursor en un medio de constante dieléctrica ϵ_s con respecto a fase gas ($\epsilon_s = 1$) puede ser calculado:

$$\Delta G_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{gas}} = N_A \frac{3}{8} \left[\frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right] \left(\frac{\mu_{\text{CP}}^2}{r_{\text{CP}}^3} - \frac{\mu_{\text{A}}^2}{r_{\text{A}}^3} - \frac{\mu_{\text{D}}^2}{r_{\text{D}}^3} \right) \quad (15)$$

$$\ln (K_{\text{IP}})_s = \ln (K_{\text{IP}})_g + N_A \frac{3}{8} \left[\frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right] \left(\frac{\mu_{\text{CP}}^2}{r_{\text{CP}}^3} - \frac{\mu_{\text{A}}^2}{r_{\text{A}}^3} - \frac{\mu_{\text{D}}^2}{r_{\text{D}}^3} \right) \quad (16)$$

La ecuación 16 está basada en el modelo primitivo, como ya se ha dicho, y por tanto es de esperar que de cuenta de la variación de K_{IP} con ϵ_s sólo de una forma cualitativa. Por otro lado, la ecuación 16 supone que la esfera dipolar interactúa sólo con el disolvente; esto es, esta ecuación es solamente válida para disoluciones diluidas en las que la interacción dipolo-dipolo puede ignorarse. Teniendo en cuenta que las reacciones no se estudian en condiciones de dilución infinita, el uso de la ecuación 13 no sería adecuado.

Si en una reacción entre dos moléculas dipolares el medio contiene una sal (un electrolito de fondo, por ejemplo), las interacciones entre los reactivos y estos iones podrían afectar al valor de K_{IP} . Considerando que K_{IP}° es la constante de equilibrio del proceso de formación del complejo precursor en un medio en ausencia de iones, cuando estos están presentes:

$$\ln K_{\text{IP}} = \ln K_{\text{IP}}^{\circ} + S C \quad (17)$$

donde S es una constante y C la concentración molar del electrolito de fondo. La ecuación 17 se puede reescribir como:

$$K_{\text{IP}} = K_{\text{IP}}^{\circ} \exp(S C) \quad (18)$$

y si S es pequeño:

$$K_{IP} = K_{IP}^{\circ} (1 + S C) \quad (19)$$

es decir, se esperaría una variación lineal de K_{IP} con la concentración de electrolito de fondo.

La influencia del medio sobre K_{IP} es más marcada en los casos donde los reactivos son especies iónicas. En general, cuando la constante dieléctrica del medio es alta, el acercamiento de especies con el mismo signo se verá favorecido, mientras que para especies de diferente signo el efecto será el opuesto. Sobre la base del modelo primitivo, la energía libre de formación para el complejo precursor es:

$$\Delta G = N_A \frac{z_A z_D e^2}{\epsilon_s d_{AD}} \quad (20)$$

donde z_A y z_D son las cargas (con su signo) de los reactivos, d_{AD} la distancia entre ellos en el complejo precursor y N_A es el número de Avogadro. Según la ecuación 20, en un medio donde $\epsilon_s = \infty$, $\Delta G = 0$. Si la constante de equilibrio en dicho medio la representamos como $(K_{IP})_{\infty}$, la constante de equilibrio en un medio de constante dieléctrica ϵ_s vendrá dada por:

$$\ln K_{IP} = \ln (K_{IP})_{\infty} - N_A \frac{z_A z_D e^2}{\epsilon_s d_{AD}} \quad (21)$$

Según esta expresión, K_{IP} debería ser la misma en disolventes con idéntica constante dieléctrica, sin embargo, los datos experimentales demuestran que esto no es así (véase capítulo 3).

El fallo habitual del modelo primitivo para dar cuenta de los datos experimentales pone de manifiesto que no sólo los factores electrostáticos influyen en el valor de K_{IP} . Los factores no electrostáticos juegan, con frecuencia, un papel muy importante, sobre todo en aquellas reacciones donde los reactivos poseen grupos aromáticos¹⁹. El origen de estos efectos no electrostáticos es el llamado *efecto hidrofóbico*, al que se recurre para interpretar la relativa lentitud de los procesos de transferencia electrónica en los que participan especies hidrofílicas e hidrofóbicas, desde el punto de vista de su influencia en la formación del complejo precursor²⁰.

Otro factor que puede influir en el valor de K_{IP} es la posibilidad de la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno entre los reactivos (de hecho los altos valores de K_{IP} encontrados en algunos procesos se han relacionado con este tipo de interacción²¹).

Volviendo a la consideración de la ecuación 21, es importante señalar que dicha ecuación es sólo válida a dilución infinita. En otras circunstancias la fuerza iónica influirá en el proceso de acercamiento de los reactivos debido al apantallamiento de sus cargas. Esto se traduce en un efecto positivo a la hora de aproximarse cargas del mismo signo cuando la fuerza iónica es alta y lo contrario para cargas de distinto signo. Este efecto puede ser cuantificado en disoluciones diluidas a través de la ley límite de Debye-Hückel. Esta ley propone una dependencia de K_{IP} con la fuerza iónica según la expresión:

$$\ln K_{IP} = \ln K_{IP}^{\circ} + 2AZ_A Z_D I^{1/2} \quad (22)$$

donde K_{IP}° es el valor de K_{IP} a dilución infinita y A es la constante de Debye-Hückel. Para disoluciones más concentradas es más apropiada la expresión:

$$\ln K_{IP} = \ln K_{IP}^{\circ} + \frac{2A' z_A z_D I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + SI \quad (23)$$

donde A' y S son parámetros ajustables. De hecho es frecuente encontrar que en disoluciones concentradas el término lineal de la fuerza iónica domine sobre el otro, de manera que la ecuación 23 puede ser simplificada:

$$\ln K_{IP} = \ln K_{IP}^{\circ'} + SI \quad (24)$$

En esta ecuación, $K_{IP}^{\circ'}$ no sería la constante de asociación a dilución infinita, ya que incluiría al factor de Debye-Hückel de la ecuación 23, el cual es casi constante para una fuerza iónica por encima de 1 mol dm^{-3} ²².

Otra forma de abordar los efectos de la fuerza iónica sobre K_{IP} se basa en el empleo del tratamiento de Eigen-Fuoss²³. De acuerdo con dicho tratamiento la constante de asociación viene dada por:

$$K_{IP} = \frac{4\pi N_A d_{AD}^3}{3000} \exp(-w / RT) \quad (25)$$

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

donde κ^{-1} es la longitud de Debye, que depende de la fuerza iónica. El tratamiento de Eigen-Fuoss pronostica que la influencia de los factores electrostáticos se hace constante para altas fuerzas iónicas.

Tratamientos más elaborados basados en diferentes modelos de disoluciones de electrolitos muestran que si A y D son iones de distinto signo, es de esperar una disminución del valor de K_{IP} al aumentar la fuerza iónica (para valores altos de ésta) en disolventes con constantes dieléctricas altas²⁴. Este hecho se justifica considerando que el par iónico formado por los reactivos tiene menor carga que los reactivos por separado, por lo que su estabilización es menor a altas fuerzas iónicas, y eso se traduce en una disminución de K_{IP} .

El electrolito soporte puede tener una influencia indirecta sobre K_{IP} si los iones constituyentes de dicho electrolito pueden asociarse con los reactivos. Esta influencia se traduce en dos posibilidades: a) una disminución de la carga neta y por tanto una variación de K_{IP} , b) la asociación podría bloquear el sitio por donde el reactivo podría ser atacado preferencialmente provocando una disminución de la probabilidad de acercamiento del otro reactivo por el lugar correcto para reaccionar. La consecuencia de todo esto puede ser una disminución de la constante de velocidad de la reacción. Un ejemplo de este caso sería la reacción entre el ferroceno, $Fe(Cp)_2$, y el $Co(dmg)_3(BF_4)_2^+$ (dmg es el ión dimetilglioxima doblemente desprotonado). Los efectos producidos por la fuerza iónica sobre dicha reacción se explican considerando que existe una asociación del reactivo cargado con los iones negativos del electrolito soporte, lo que disminuye su reactividad en relación con la del reactivo libre²⁵.

Por otro lado, también se conocen casos de reacciones catión-catión en los que la asociación de los reactivos con los aniones del electrolito soporte suponen un aumento de la velocidad de reacción por encima de lo que cabría esperar. En este caso este comportamiento interpreta considerando la posibilidad de la existencia de un mecanismo diferente donde tomen parte sólo las especies asociadas y no los reactivos libres²⁶.

De acuerdo con los párrafos anteriores, podemos concluir que la asociación de los reactivos con los iones del electrolito soporte puede producir efectos diferentes sobre reacciones diferentes.

Por otra parte, a la vista de todo lo expuesto, parece clara la dificultad que existe a la hora de estimar mediante un cálculo el valor de K_{IP} , a pesar de que generalmente se suele calcular a través del tratamiento de Eigen-Fuoss. De todas maneras, si lo que se desea es valorar los efectos disolvente sobre la transferencia electrónica, lo mejor es estudiar procesos donde K_{IP} pueda ser obtenida a partir de datos experimentales, o procesos de transferencia electrónica intramolecular, en los que no aparece K_{IP} en la expresión de k_{obs} .

1.2.- Efectos del medio sobre el coeficiente de transmisión electrónico.

El coeficiente de transmisión electrónico, κ_{el} , puede expresarse como²⁷:

$$\kappa_{el} = \frac{2 P_{12}^0}{1 + P_{12}^0} \quad (26)$$

En la expresión anterior, P_{12}^0 es la probabilidad de que los reactivos pasen a productos una vez alcanzada la región de transición. Esta probabilidad viene dada por²⁸:

$$P_{12}^0 = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi^2 H_{ab}^2}{h\nu (S_A - S_B)}\right] = 1 - \exp\left[-\frac{H_{ab}^2}{h\nu_n} \left\{\frac{\pi^3}{\lambda/4}\right\}\right] \quad (27)$$

S_A y S_B son las pendientes de las superficies de energía correspondientes a los complejos precursor y sucesor en la región de cruce, v es la velocidad con que el punto representativo cruza esa región y H_{ab} es el elemento matriz de acoplamiento electrónico entre las funciones de onda de reactivos y productos. Como se desprende de la ecuación 27, P_{12}^0 , y por tanto κ_{el} también, dependen de H_{ab} , v_n y λ . La influencia del medio sobre estas tres magnitudes determinará su influencia sobre κ_{el} . En lo que sigue, sólo se considerará la influencia del medio sobre H_{ab} , pues la influencia sobre las otras dos magnitudes se discutirá más adelante.

Para el estudio experimental de la influencia del medio sobre H_{ab} la mejor elección sería una reacción donde ΔG^\ddagger fuese muy pequeña ya que la influencia del medio se centraría sólo en la parte preexponencial (donde se encuentra κ_{el}) de la expresión de la constante de velocidad (véase ecuación 5). Algunas reacciones donde intervienen estados excitados son las que cumplen esta condición.

El medio de reacción influye sobre κ_{el} induciendo o impidiendo el acoplamiento entre los dos centros que participan en la reacción de transferencia electrónica. La posibilidad de este acoplamiento, inducido por el medio, es especialmente importante cuando los dos centros se encuentran muy alejados físicamente, como ocurre en sistemas formados por metaloproteínas²⁹. En este tipo de acoplamientos participan orbitales electrónicos de algunas de las especies presentes en el medio de reacción (incluso del disolvente) que pueden producir una perturbación (vía acoplamiento) en la función de onda tanto del donador como del aceptor. Esta perturbación causa un incremento en el elemento matriz de acoplamiento electrónico²⁶. Como ejemplo de lo anterior se puede mencionar el efecto del disolvente sobre la reacción

de intercambio entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. La adición de agua a una disolución de estos iones en propanodiol aumenta la constante de velocidad del proceso un orden de magnitud. Se ha sugerido que en esta reacción, el agua juega un papel específico en relación con el acoplamiento intercentros que no juega el alcohol³⁰.

Un interesante ejemplo de cómo el medio de reacción puede modificar el acoplamiento entre el donador y aceptor viene suministrado por la influencia que ejerce el ADN en los procesos de transferencia electrónica entre reactivos insertados en su estructura³¹. Estos estudios se iniciaron como una natural prolongación de los estudios de transferencia electrónica entre reactivos insertados en proteínas que, en principio, pretendían estudiar la influencia de la distancia donador-aceptor (que se ejerce a través de κ_{el} y λ) sobre la cinética de los procesos de transferencia electrónica. Posteriormente este interés se desvió hacia el propio medio de reacción. En este sentido, el interés del ADN proviene de que permite estudiar los procesos de transferencia electrónica a través de apilamientos π : la doble hélice del ADN puede considerarse como un polímero con una columna rígida, acoplada electrónicamente, de bases aromáticas insertas en un polianión soluble (constituido por los residuos azúcar-fosfato). Las propiedades conductoras del apilamiento π favorecen (junto con otros factores) la transferencia electrónica entre reactivos insertos en dicho apilamiento.

La influencia del medio sobre el solapamiento de los orbitales del aceptor y del donador también ha sido estudiada en relación con las transferencias electrónicas ópticas³². Se ha demostrado que el acoplamiento depende de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de los centros que toman parte en el proceso. Esa diferencia puede ser modulada por el disolvente.

Por supuesto, otras especies presentes en el medio de reacción pueden sustituir al disolvente en su función de puente entre los

reactivos. Por ejemplo, algunos iones pueden producir un gran aumento de la velocidad de reacción³³. Sin embargo, la asociación de los reactivos con iones presentes en el medio también puede desfavorecer la reacción. Esto es así porque la asociación produce una disminución de K_{IP} , como se mencionó en la sección anterior. La disminución de K_{IP} se traduce en una mayor separación espacial promedio entre el donador y el aceptor que hará que el coeficiente de transmisión electrónico disminuya³⁴.

Los contraiones producen también cambios en la naturaleza de las especies que toman parte en la reacción. Por ejemplo, en la oxidación de $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ y Fe^{3+} , la velocidad de reacción depende del anión presente en el medio de reacción. Así, si el medio es ácido perclórico, el hierro actúa como $Fe(H_2O)_6^{3+}$, pero en ácido sulfúrico la especie reactiva es $Fe(SO_4)^+$ ³⁵. Naturalmente el cambio de naturaleza de las especies reaccionantes implica un cambio en su acoplamiento.

El disolvente puede también cambiar la masa efectiva de la partícula (electrón) que participa en los procesos de túnel. Este efecto tiene su origen en el acoplamiento entre el disolvente y el movimiento del electrón. En este sentido, la rotación de las moléculas del disolvente es especialmente significativa. Como la probabilidad del túnel electrónico depende de la masa de la partícula que lo experimenta, está claro que una consecuencia de dicho acoplamiento será cambio en κ_{el} ³⁶. En otras palabras, el disolvente provoca una perturbación en la función de onda del electrón transferido. Este efecto será mayor cuanto mayor sea la distancia entre los centros entre los que se da la transferencia electrónica³⁷. Además, este acoplamiento también cambia la energía libre del proceso³⁸.

De hecho la constante de velocidad de la transferencia electrónica depende de la distancia entre los centros. Esta dependencia se puede expresar mediante la ecuación:

$$k_{et} = k_o \exp [-\alpha(r - r_o)] \quad (28)$$

(A veces se observa una dependencia no exponencial del factor electrónico con la distancia. Esta situación, aparentemente, tiene su origen en la existencia de un estado próximo en energía al estado fundamental de reactivos o productos (y que, por tanto, se mezcla con él). El peso de este estado en el estado mixto depende de la distancia y eso cambia la dependencia del factor electrónico de esta variable³⁹).

Volviendo a la consideración de la ecuación 28 se ha de indicar que en ella, α representa la eficiencia del disolvente para disminuir el acoplamiento entre el donador y el aceptor ³¹. El efecto del disolvente sobre α proviene de dos fuentes: primero debido al principio de Pauli, ya que las capas electrónicas llenas de las sustancias que se encuentran entre los reactivos hacen que la mayoría del espacio (si no todo) no esté disponible para que se produzca el solapamiento de las funciones de onda. Segundo, la polarizabilidad de las sustancias que participan, reduce la energía del electrón en ese espacio, compensando de este modo el efecto de exclusión. Es conveniente hacer un llamamiento de atención en relación con la ecuación 28: un aumento en la distancia r , por supuesto reducirá el valor del coeficiente de transmisión electrónico, pero al mismo tiempo afecta al valor de λ_o . Según esto sería difícil saber por adelantado el efecto global. Esta última dificultad aumenta debido a la existencia de problemas relacionados con el cálculo de λ_o ⁴⁰, como se verá en el apartado 1.4.

Las ecuaciones anteriores sobre el coeficiente de transmisión electrónico corresponden a cálculos basados en la consideración de que la barrera energética que atraviesa el electrón es estática. Existen ciertas dudas sobre si esta forma de proceder es correcta. Estas dudas provienen de la consideración del tiempo de túnel, es decir, del tiempo empleado por el electrón en atravesar la barrera. Esta cuestión es relevante, sobre todo para procesos de transferencia electrónica no adiabáticos en que el donador y el aceptor están unidos por un puente que propicia una transferencia electrónica por un mecanismo de superintercambio. Jortner y colaboradores⁴¹ han llegado a la conclusión de que para puentes relativamente largos el tiempo de cruce de la barrera es del orden del de una vibración, por lo que las vibraciones del puente afectan las formas de la barrera cuando el electrón la está cruzando.

Desde otro punto de vista, Castner y colaboradores⁴² han abordado esta cuestión considerando al acoplamiento electrónico como una variable dinámica. Esta idea proviene de que tanto el disolvente como los propios reactivos (las vibraciones de estos para ser precisos) modulan ese acoplamiento entre el centro donador y el aceptor.

De alguna manera esto que acabamos de indicar revela que la descomposición que se ha hecho de k_{et} en distintos factores (ecuación 5) es, en cierto modo, formal.

1.3.- Efectos del medio sobre el factor de frecuencia nuclear. Efectos dinámicos.

En los primeros estudios sobre los procesos que nos ocupan, todos los efectos del disolvente sobre la constante de transferencia electrónica se atribuían a su influencia sobre el término exponencial de la expresión de k_{et} (factor de Franck-Condon). Sin embargo, en algunos casos, los resultados experimentales resultan ser opuestos a las predicciones de los modelos teóricos. Por tanto el disolvente también influye sobre el término preexponencial. (De hecho en la sección anterior ya se consideró cómo afecta a κ_{el}).

Como se verá a continuación, el disolvente puede influir también sobre el factor de frecuencia nuclear. Los efectos que produce el disolvente sobre ν_n se denominan *efectos dinámicos del disolvente*.

Generalmente, este tipo de efectos se discuten en base a la teoría de Kramers⁴³. En esta teoría se supone que las colisiones con el disolvente que producen una fricción que impide el progreso del sistema a lo largo de la coordenada de reacción. Según esto, la expresión de la constante de velocidad es:

$$k = \kappa^{Kr} k_{TST} \quad (29)$$

donde κ^{Kr} es:

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

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

y k_{TST} es la constante de velocidad propuesta por la Teoría del Estado de Transición, m es la masa efectiva del punto representativo que se mueve a lo largo de la coordenada de reacción y ζ es el coeficiente de fricción que da cuenta del efecto (dinámico) del disolvente sobre el desplazamiento a lo largo de la coordenada de reacción. Por último, ω_b caracteriza a la barrera de potencial en la región de transición.

El tratamiento de Kramers predice un aumento de la constante de velocidad cuando aumenta la fricción, en el régimen de baja fricción, mientras que en régimen de alta fricción ocurre lo contrario.

En el caso de las reacciones de transferencia electrónica podemos encontrar otro tipo de fricción relacionada con el disolvente⁴⁴. Esta fricción es consecuencia del fuerte acoplamiento dieléctrico entre el proceso de separación de cargas y el movimiento de los dipolos del disolvente. El origen de este acoplamiento o fricción dieléctrica puede explicarse de la siguiente manera^{45,46}: clásicamente, cuando un dipolo situado en un dieléctrico continuo cambia su orientación, produce un campo eléctrico que cambia con el tiempo. Si la respuesta del medio no es instantánea, el cambio de su polarización estará retrasado con respecto al movimiento del dipolo. Cuando esto ocurre, el resultado es la aparición de un par de fuerzas sobre el dipolo que se opone a su movimiento. Este par de fuerzas equivale a una fricción (dieléctrica en este caso).

La definición precisa de la fricción dieléctrica varía según los autores que se ocupan de esta cuestión. Cuando se examina este problema mediante técnicas de Dinámica Molecular se suele identificar con la diferencia entre la fricción sobre la molécula incluyendo cargas parciales, ζ , y la fricción sobre la misma molécula sin carga ζ^0 :

$$\zeta^{\text{df}} = \zeta - \zeta^0 \quad (30)$$

Sin embargo, en estudios experimentales, la fricción dieléctrica está tratada como un término adicional que se añade a la fricción mecánica, ζ^{mech} :

$$\zeta = \zeta^{\text{mech}} + \zeta^{\text{df}} \quad (31)$$

Frecuentemente, ζ^{mech} se calcula empleando la ley de Stokes y ζ^{df} mediante un modelo analítico basado en la consideración del disolvente como un dieléctrico continuo. Este modelo a veces se amplía añadiendo términos de fricción adicionales para dar cuenta de efectos específicos (o locales) del disolvente⁴⁷. En estas circunstancias:

$$\zeta = \zeta^{\text{mech}} + \zeta^{\text{specific}} + \zeta^{\text{df}} \quad (32)$$

En el trabajo pionero de Zusman⁴⁸, el disolvente se considera un dieléctrico tipo Debye, caracterizado por un tiempo de respuesta τ_D . Dicho tratamiento predice la siguiente expresión para ν_n :

$$\nu_n = \frac{1}{4} \left(\tau_D \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \right)^{-1} \left[\frac{\lambda_o}{\pi RT} \right]^{1/2} = \frac{1}{4} \tau_L^{-1} \left[\frac{\lambda_o}{\pi RT} \right]^{1/2} \quad (33)$$

donde ϵ_∞ y ϵ_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 $\lambda_i \ll \lambda_o$. Si ambas energías son del mismo orden de magnitud, ν_n depende de $\tau_L^{-\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 1$). Hay que indicar que α depende de la adiabaticidad de la reacción.

Frecuentemente, el factor de frecuencia nuclear se expresa como⁴⁹:

$$\nu_n = \left(\frac{\nu_i^2 \lambda_i + \nu_o^2 \lambda_o}{\lambda_i + \lambda_o} \right)^{1/2} \quad (34)$$

donde ν_i y ν_o son las frecuencias promedio de los modos que contribuyen a la energía de reorganización interna y externa (del disolvente) respectivamente.

La expresión de Zusman puede deducirse (pero sólo formalmente) a partir de la ecuación 34 si $\lambda_i \ll \lambda_o$ (hipótesis de Zusman) y ν_o se iguala a:

$$\nu_o = \frac{1}{4} \tau_L^{-1} (\pi RT)^{1/2} \quad (35)$$

El otro caso límite corresponde a aquellas situaciones donde $\lambda_i \gg \lambda_o$. Si esto ocurre, $\nu_n = \nu_i$ y por tanto no existirá dependencia dinámica del disolvente.

La dependencia del factor preexponencial de τ_L o de la viscosidad (según los tratamientos de Zusman o Kramers, respectivamente) puede hacer pensar en orígenes diversos de los términos de fricción en uno y otro caso. Sin embargo, aunque así sea, siempre hay un origen común: la influencia de la dinámica del disolvente en los procesos en disolución tienen siempre su última causa en que las fluctuaciones entre las distintas estructuras (de solvatación) soluto-disolvente no son lo bastante rápidas como para producir una distribución de equilibrio de los reactivos. En cualquier caso, la inversa de la velocidad de termalización

es el tiempo de relajación característico, τ , del sistema. En determinadas circunstancias, τ es proporcional a la viscosidad y por eso el factor preexponencial depende de esta. En el modelo de Zusman $\tau = \tau_L^{50}$.

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 ν_n y τ_L falla. Esta situación se da en disolventes próticos y en las disoluciones de electrolitos cuyos comportamientos dieléctricos no pueden 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 (que 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 relajación⁵¹. 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 experimentalmente⁵². 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 intramoleculares⁵³.

Para el estudio experimental de los efectos dinámicos del disolvente interesan sistemas en que $\kappa_{el} = 1$ (adiabáticos) y donde $\Delta G^\ddagger = 0$ (muy rápidos). En esas condiciones $k_{et} = \nu_n$ y, por tanto, la constante de velocidad refleja directamente los efectos dinámicos. Un ejemplo de esto que acaba de indicarse aparece en un trabajo reciente

de Gramp y colaboradores⁵⁴ en el que se estudia la reacción de autointercambio TEMPO/TEMPO⁺ (TEMPO = radical 2,2,6,6 tetrametil-1-piperidiniloxy). Este proceso (muy rápido) muestra una serie de valores de k_{et} en distintos disolventes cuyos factores preexponenciales correlacionan con los tiempos de relajación longitudinales. De hecho, además, la pendiente de $\log(k_{el} \nu_n)$ vs. $\log(\tau_L \gamma^{-1/2})$ coincide con el valor que se esperaría de acuerdo con la teoría (pendiente = 1).

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^\ddagger varíe poco. En estas condiciones cabe esperar que las variaciones observadas de las constantes de velocidad correspondientes a distintos disolventes se deban casi exclusivamente a diferencias en el factor preexponencial γ , si el proceso es adiabático, sólo a diferencias en el factor de frecuencia nuclear.

Un estudio de este tipo, llevado a cabo por Opallo⁵⁵, consistió en estudiar 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 enlaces tipo puente de hidrógeno aparecían en una recta distinta de aquellos que no los formaban. Este resultado podría explicarse si se considera que para estos últimos ϵ_∞ no puede sustituirse por n^2 (n es el índice de refracción del disolvente). La otra causa posible es que en esos disolventes existen mecanismos de relajación diferentes.

La dinámica del disolvente puede estudiarse también por procedimientos distintos de los derivados del estudio de procesos de transferencia electrónica. Un procedimiento frecuentemente empleado se basa en excitar una molécula en disolución y seguir como varía la

frecuencia de emisión en función del tiempo ($\nu(t)$). A partir de los valores de $\nu(t)$ se calcula $S_\nu(t)$, definida como:

$$S_\nu(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (36)$$

$S_\nu(t)$ suministra una medida de la evolución de la energía de solvatación de la sonda en función del tiempo. La principal dificultad de este método estriba en la determinación de $\nu(0)$. Normalmente esta frecuencia se obtiene a partir de la extrapolación de $\nu(t)$ a $t = 0$ pero a menudo surgen problemas. El problema proviene de que el valor resultante de la extrapolación depende de la resolución temporal del instrumento empleado. Maroncelli y colaboradores⁵⁶ han propuesto que el espectro a tiempo cero sería el espectro hipotético que se observaría para un soluto con relajación vibracional completa y sin relajación alguna del disolvente.

Para terminar este apartado indicaremos que recientemente datos obtenidos por técnicas ultrarrápidas (femtosecond pump-probe techniques) han demostrado que existen procesos de transferencia electrónica ultrarrápidos prácticamente insensibles a la dinámica del medio. Esto, según se ha apuntado, es característico de procesos que se dan en la región invertida. Lami y Santoro⁵⁷ han desarrollado un modelo capaz de explicar estos hechos. El modelo se basa en la consideración de tres clases de oscilaciones acopladas al proceso de transferencia electrónica: 1) un grupo de osciladores que experimentan grandes cambios (en distancias de equilibrio y frecuencias) como consecuencia de los procesos de transferencia electrónica. Estos osciladores son esencialmente intramoleculares pero a veces también existen

osciladores del entorno (como las vibraciones asociadas a enlaces de hidrógeno) que son de este grupo (osciladores P (principal oscillators)). 2) El segundo grupo de osciladores son los osciladores intramoleculares que no pertenecen al grupo anterior. 3) El tercer grupo son los osciladores del medio (que no son osciladores P). El tratamiento se basa en un cálculo exacto de los efectos de los osciladores P en tanto que el efecto de los no P se introduce como una perturbación. En todo caso, el acoplamiento entre los osciladores principales y los otros se considera débil. La transferencia electrónica resulta así promovida esencialmente por los osciladores P y, por tanto, es esencialmente independiente del disolvente.

1.4.- Efectos del medio sobre la energía de reorganización externa.

La expresión que da la formulación de Marcus para esta energía (bajo la suposición de que los reactivos son esferas rígidas) es:

$$\lambda_o = A\gamma \tag{37}$$

$$A = N_A e^2 \left\{ \frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{d_{AD}} \right\}$$

donde $\gamma = (1/n^2 - 1/\epsilon_s)$ es el factor de Pekar, r_D y r_A son los radios del donador y del aceptor respectivamente y d_{AD} es la distancia donador-aceptor en el complejo precursor.

La ecuación anterior corresponde a la descripción de reactivos como esferas rígidas. El modelo de cavidad elipsoidal (que suele usarse con frecuencia en el caso de sistemas orgánicos, pero menos frecuentemente en el caso de sistemas inorgánicos) conduce a la siguiente expresión para la energía de reorganización del disolvente:

$$\lambda_0 = \frac{N_A e^2}{4 \pi \epsilon_0} \left(\frac{F(\varphi, \alpha)}{(a^2 - c^2)^{1/2}} - \frac{1}{d} \right) \gamma \quad (38)$$

a, b y c son los semiejes del elipsoide. El factor $F(\varphi, \alpha)/(a^2 - c^2)^{1/2}$ representa el radio medio del elipsoide⁵⁴. La distancia de los reactivos en el complejo precursor, d, es el doble de ese radio. $F(\varphi, \alpha)$ son integrales elípticas de primera clase cuyas variables vienen definidas por:

$$\varphi = \arcsen \frac{(a^2 - c^2)^{1/2}}{a} \quad (39)$$

$$\alpha = \arcsen \frac{a^2 - b^2}{(a^2 - c^2)^{1/2}} \quad (40)$$

Otra modificación de la ecuación de λ_0 se produce cuando la parte "lenta" de la polarización del disolvente (la componente nuclear) es tal que no puede ser considerada clásica (esto, de hecho, se da cuando en el espectro de absorción dieléctrica del disolvente hay absorción a frecuencias $\omega > k_B T/h$). En ese caso el factor de Pekar de la ecuación de λ_0 debe sustituirse por $1/\epsilon_{int} - 1/\epsilon_s$ con $\epsilon_{int} > n^2$ ⁵⁸.

A la vista de las expresiones 37 y 38, el medio aparentemente sólo puede influir sobre λ_0 a través del factor de Pekar. No obstante, también

puede influir a través de r_D , r_A y d_{AD} si donador y aceptor son especies solvatadas.

Para confirmar la validez de la ecuación 37 se puede estudiar una transferencia electrónica óptica en un sistema simétrico ($\Delta G^\circ = 0$). Se puede demostrar que en este tipo de sistemas, la energía de transferencia electrónica óptica, E_{op} , es igual a la energía de reorganización λ de la correspondiente reacción de transferencia electrónica térmica (a veces hay que establecer correcciones de las que nos ocupamos en los capítulos 4 y 8). Como $\lambda = \lambda_i + \lambda_o$, y λ_i puede ser considerada independiente del disolvente (aunque no es exactamente así como se verá en el próximo epígrafe), es de esperar una relación lineal entre E_{op} y γ .

En algunos casos se ha encontrado esta relación, lo que da un cierto apoyo a la expresión de Marcus. Si embargo, existen casos donde esa linealidad no se encuentra o E_{op} disminuye al aumentar γ ⁵⁹ (precisamente un caso en que la energía de reorganización crece al disminuir γ se considerará en un capítulo posterior). En otros casos, aunque E_{op} varía linealmente con γ , el valor obtenido de la pendiente no tiene sentido⁶⁰.

Para explicar estas desviaciones de las predicciones teóricas hay que tener en cuenta que la expresión de λ_o deriva de una serie de suposiciones:

- a) Se considera que el disolvente puede ser descrito mediante el modelo primitivo, con lo que no se tiene en cuenta la dispersión dieléctrica.
- b) Se considera a los reactivos como esferas rígidas e impenetrables (por lo que la expresión 37 sólo sería correcta si d_{AD} es mayor que la suma de r_A y r_D ⁶¹).

- c) Se considera que la distribución de cargas es la misma que la que habría en el vacío sin tener en cuenta los efectos de saturación dieléctrica^{62, 63}.
- d) Se considera que los modos vibracionales del disolvente tienen un comportamiento clásico⁶⁴.
- e) Se considera que la respuesta del disolvente es lineal, lo que implica que las superficies de energía potencial son parabólicas.

En relación con esto indicaremos que puede demostrarse que la energía de reorganización está relacionada con las fluctuaciones de energía libre en el valle de reactivos (o productos). En la aproximación del dieléctrico lineal y continuo (modelo primitivo) es posible demostrar que dichas fluctuaciones son iguales en uno y otro valle, aunque las correspondientes distribuciones de cargas sean distintas. Eso lleva a que las constantes de fuerza de las parábolas de reactivos y productos han de ser iguales. En consecuencia, si la energía de reorganización es distinta para un proceso de transferencia electrónica y su inverso, eso es consecuencia de que los efectos no lineales son importantes⁶⁵. Una de las causas de no linealidad de la respuesta del medio tiene su origen en los fenómenos de dispersión dieléctrica. De hecho estos efectos provocan cambios en las superficies de energía libre, que dejan de ser parabólicas como se supone en el tratamiento de Marcus⁶⁶. En todo caso la desviación de la respuesta lineal no suele ser muy grande, sobre todo en la parte baja de las parábolas de reactivos y productos (que es donde suele desarrollarse la reacción). Así las simulaciones de procesos de transferencia electrónica ponen de relieve que la aproximación cuadrática de las superficies de energía

funciona adecuadamente en disolventes polares. No obstante se ha sugerido que esta situación puede ser consecuencia accidental de cancelación de efectos: desde un punto de vista energético, la energía de reorganización correspondiente a la polarización de la primera capa de solvatación de los reactivos puede ser similar a la que corresponde a pequeños desplazamientos de muchas moléculas de agua en regiones de solvatación más distantes. Así puede ocurrir que aunque en realidad la polarización del disolvente pueda corresponder al límite de saturación dieléctrica (no armónico) los resultados sean los correspondientes a un medio armónico⁶⁷. Es probable que así sea porque en realidad la respuesta lineal del medio depende no sólo de este. Requiere además que los estados iniciales y finales de la transferencia electrónica no sean polarizables. Si (como es probable) lo son, la interacción del soluto con el campo del disolvente no es una función lineal de este. Más aun la constante de fuerza asociada a la interacción con el disolvente (λ_0) variaría en el transcurso de la reacción, si así lo hace la polarizabilidad. De hecho la polarizabilidad del soluto puede afectar también a los aspectos dinámicos de la solvatación⁶⁸.

- f) En el cálculo de λ_0 no se tienen en cuenta los modos cuánticos del disolvente. En general esto suele ser una aproximación adecuada. Pero pudiera no serlo si el disolvente es prótico porque en esos disolventes los movimientos protónicos pueden estar dominados por efecto túnel⁶⁹.

Está claro que los fallos de la expresión 37 provienen de simplificaciones realizadas en esta serie de suposiciones y no de la hipótesis de Marcus. En particular, en relación con la suposición de que

el disolvente es un dieléctrico continuo es de destacar que la diferencia entre los modelos continuos y los que tienen en cuenta la estructura molecular no estriba sólo en la mayor capacidad de estos últimos para predecir la energética de la interacción soluto-disolvente. Además de esto, los modelos discretos permiten considerar la posibilidad de procesos de solvatación no necesariamente isoelectrónicos, debido a que se producen transferencias de carga entre el soluto y el disolvente⁷⁰.

Por otra parte los efectos específicos del disolvente también afectan a la energía de reorganización. De todos estos efectos, la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno entre los reactivos y las moléculas que constituyen el disolvente es el más importante⁷¹. El efecto de la formación de este tipo de enlaces es equivalente a aumentar la polaridad del disolvente, lo que sería igual, formalmente, a aumentar ϵ_s . Del mismo modo, también aumentaría la polarizabilidad del disolvente que sería equivalente a un aumento de n^2 ⁷².

A la vista de todo lo expuesto parece que la fórmula de Marcus debería dar mejores resultados en disolventes no polares ya que, además de no formar enlaces tipo puente de hidrógeno, el comportamiento de estos se acerca más al descrito por el modelo primitivo⁷³. Sin embargo, la aplicación del modelo primitivo supone que la energía de interacción soluto-disolvente es menor que $k_B T$, cosa que no ocurre en la mayoría de los casos, sobre todo si los reactivos son iones⁷⁴.

En el caso de mezclas binarias de disolventes la aplicación de la expresión de Marcus es aún más problemática. En dichas mezclas el comportamiento dieléctrico del medio es complicado y los efectos de solvatación preferencial cambian la composición del disolvente en zonas próximas a los reactivos. Este cambio en la composición no sólo altera la constante dieléctrica local, sino que también podría favorecerse la

transferencia electrónica si el componente del disolvente que solvata preferencialmente al donador tiene una energía de reorganización menor que otro componente¹⁸. Incluso se ha sugerido un posible cambio en el mecanismo de reacción en algunos casos al cambiar la composición del medio⁷⁵. En muchos casos, las velocidades encontradas son menores para mezclas que requieren grandes cambios en la composición local después de la transferencia electrónica⁷⁶. Esta cuestión se aborda con detalle en algunos capítulos de esta tesis.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto con anterioridad sobre la expresión de Marcus, se ha estimado el valor de λ_0 por otros dos métodos. Uno de ellos es conocido como MSA (mean spherical approximation) donde se considera que los dipolos que forman el disolvente son esferas (rompiendo así la idea de los modelos continuos para el disolvente). El otro método es de simulación y es conocido como de MC (Monte Carlo) donde se calcula la energía del sistema en equilibrio y se mueven después las moléculas al azar para volver a medir dicha energía, el proceso se detendrá al obtener un mínimo.

Al comparar los resultados obtenidos mediante estos dos métodos con la estimación del modelo de Marcus, parece claro que este último sobreestima el valor de λ_0 . Los resultados de los dos métodos sin embrago son muy parejos^{77,78}.

Las diferencias más grandes encontradas entre el método MSA y la formulación clásica se dan para disolventes con baja constante dieléctrica ($\epsilon_s < 5$) y para reactivos pequeños ($r_{\text{react}} / r_{\text{disolv}} \leq 3$). Para disolventes de alta constante dieléctrica y reactivos de radio grande las diferencias son prácticamente despreciables⁷⁹.

Por último, en el caso de que el medio de reacción contenga electrolitos y el complejo precursor sea una especie cargada, la energía de reorganización, λ_0 , incluye también la reorganización de la nube

iónica. Esto se traduce generalmente como un aumento del valor de λ_o , ya que este fenómeno implica añadir al valor calculado para λ_o una contribución extra debida a la reorganización de dicha nube^{80,81}. Esta contribución viene dada por⁸²:

$$\lambda_{at} = \frac{N_A e^2}{\epsilon_s d_{AD}} \left[\frac{\kappa a - 1 + \exp(-\kappa a)}{\kappa a + 1} \right] \quad (41)$$

Al escribir esta ecuación se considera que los radios del aceptor y del donador son iguales y su valor es a y d_{AD} es la distancia de máxima aproximación para los reactivos. Esta expresión describe de forma adecuada la reorganización de la nube iónica para disoluciones diluidas, donde el modelo de Debye-Hückel es válido. Para concentraciones mayores de electrolito lo mejor es utilizar el método MSA⁸³ o algún método alternativo como se verá más adelante.

Debe indicarse que el modelo primitivo, que es el que esencialmente se ha empleado en esta sección tiende a sobreestimar los valores de las magnitudes que con el se calculan. Hay casos, sin embargo, en que se han observado energías de reorganización del disolvente especialmente altas, incluso en relación con las previsiones del modelo primitivo. Esto se ha atribuido a que en esos casos además de la contribución del disolvente habitual, existen componentes adicionales derivadas de movimientos relativos, traslacionales y rotacionales del donador y del aceptor⁸⁴. Esta influencia de los movimientos moleculares sobre λ_o es de relevancia en relación con nuestros resultados (véanse capítulos 3 y 7).

1.5.- Efectos del medio sobre la energía de reorganización interna.

La energía de reorganización interna tiene en cuenta, como se ha dicho, los cambios en las longitudes de enlace y en los ángulos de enlace que se producen como consecuencia de la transferencia electrónica. En el límite clásico (alta temperatura) viene dada por⁵:

$$\lambda_i = \sum_k \frac{f_k^r \cdot f_k^p}{f_k^r + f_k^p} (\Delta q_k)^2 \quad (42)$$

$f_k^{r,p}$ representa la constante de fuerza de la k-ésima vibración normal y Δq_k el cambio en la k-ésima variable (longitud o ángulo de enlace), cuando se pasa de reactivo a producto. Esta expresión suele usarse habitualmente en el cálculo de λ_i . Pero debe tenerse presente que, como se ha dicho, es aplicable, en rigor, en el límite de alta temperatura ($\nu_k \ll k_B T/h$). Esta aproximación suele funcionar bien en el caso de transferencias electrónicas entre reactivos inorgánicos, pero no es así cuando participan moléculas orgánicas, en las que la condición de alta temperatura no suele darse, con lo que las correcciones de túnel nuclear son importantes⁸⁵.

Un método muy elegante para el cálculo de λ_i , que evita problemas (frecuentes) derivados del desconocimiento de los cambios configuracionales que acompañan las transferencias electrónicas, ha sido desarrollado por Nelson y colaboradores⁸⁶. En este caso las energías de las diferentes configuraciones de reactivos y productos se calculan por un método cuántico y λ_i se determina simplemente como la diferencia de esas energías⁸⁶. Clark y colaboradores han realizado cálculos ab initio para determinar λ_i para sistemas orgánicos por ese método⁸⁷.

El medio también ejerce una influencia sobre la energía de reorganización interna, λ_i , aunque normalmente no es tenida en cuenta. Un ejemplo sencillo se puede encontrar en el proceso de transferencia electrónica que tiene lugar entre iones en los que la esfera de solvatación interna está formada por moléculas del disolvente. Parece evidente que un cambio en la naturaleza del disolvente implicará un cambio en la naturaleza de los ligandos y, por tanto, en λ_i .

Otra influencia del disolvente sobre λ_i se pone de manifiesto en aquellas situaciones en las que se puede dar la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno entre el disolvente y los ligandos. Este factor puede producir cambios en la longitud de los enlaces metal-ligando y en las constantes de fuerza, así como en la conformación de los ligandos⁸⁸. En definitiva, λ_i cambiará cuando la capacidad del disolvente para formar enlaces tipo puente de hidrógeno cambie. Como estas influencias son difíciles de cuantificar, los sistemas más convenientes para estudiar los efectos del medio sobre las transferencias electrónicas son aquellos en los que la contribución de λ_i a la energía de activación del proceso sea pequeña. En todo caso, debe señalarse que existen tratamientos que permiten, bajo ciertas aproximaciones, calcular los cambios en las frecuencias vibracionales inducidas por el disolvente⁸⁹. Se ha señalado, además, que pueden existir contribuciones a λ_i distintas de las que corresponden a las deformaciones de los enlaces de los reactivos. Así, la energía de un electrón que está débilmente ligado a uno de los centros que participan en la transferencia electrónica debe ser muy sensible a la proximidad de las moléculas del disolvente. Esto daría lugar a un efecto de exclusión (Pauli) que no se computaría en λ_o , tal como esta se calcula⁹⁰.

De cualquier modo, en la mayoría de los sistemas estudiados se suele considerar que la influencia del medio sobre la energía de reorganización interna es despreciable o que su variación es mucho

menor que la del resto de las magnitudes que controlan la cinética del proceso estudiado.

Conclusión

Como conclusión se debe indicar que todos los efectos de medio discutidos se han hecho sobre la base de un modelo que propone la ecuación 5 como expresión para la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica. Se podría pensar que las conclusiones obtenidas dependen del modelo, sin embargo todos los modelos existentes proponen una expresión para k_{et} que contiene una parte exponencial y otra preexponencial. Ambas partes están influenciadas por los efectos del disolvente. Los efectos estáticos son especialmente significativos en la parte exponencial mientras que los dinámicos tienen más influencia en el término preexponencial. Según esto último se deberá seleccionar el proceso en función del tipo de efecto que se quiera estudiar.

De todo lo expuesto en esta introducción se puede concluir que la influencia del medio sobre los procesos de transferencia electrónica es muy amplia y compleja de abordar por lo que hay que seleccionar sistemas adecuados que permiten estudiar la influencia del medio sobre los distintos términos que conforman k_{et} .

En el presente trabajo el estudio se ha centrado sobre los efectos estáticos del disolvente. Se han seleccionado dos sistemas formados por los mismos centros metálicos con la salvedad de que uno consiste en una reacción de transferencia electrónica intermolecular y otro en una reacción de transferencia electrónica intramolecular. Ambos sistemas se han estudiado en disoluciones concentradas de electrolitos y en mezclas binarias de agua-codisolvente orgánico para interpretar qué ocurre en

cada uno de los casos y qué similitudes o diferencias pueden encontrarse entre estos sistemas sobre la base de todo lo expuesto en la presente introducción.

1.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) G. R. Fleming y P. G. Wolynes, *Physics Today*, 1990, 36.
- 2) a) R. L. Carroll y C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4378. b) D. Gust, T. A. Moore y A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 40. c) Z. R. Liu, K. H. Hecker y R. L. Rill, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 1996, **14**, 331. d) R. A. Marcus, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **32**, 1111. e) Electron Transfer. From Isolated Molecules To Biomolecules. Editado por J. Jortner y M. Bixon. John Wiley and Sons. 1999.
- 3) J. Burgess y E. Pelizzetti, *Prog. React. Kinet.*, 1992, **17**, 1.
- 4) I. Bodek y G. Davies, *coord.. Chem. Rev.*, 1974, **14**, 269.
- 5) R. A. Marcus y N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, **811**, 265.
- 6) T. J. Meyer en: *Mixed Valence compounds* editado por D.N. Brown, D. Reidel Pub. Co., 1980, p. 88.
- 7) W.F. Libby, Abstract 117, Division of Physical and Inorganic Chemistry, 115th National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, CA, March 27 1949.
- 8) W.F. Libby, *J. Phys. Chem.*, 1952, **67**, 863.
- 9) a) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 359. b) R.A. Marcus y R.D. Rice, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 1951, **55**, 894. c) G.M. Wieder y R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1835.
- 10) a) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 979. b) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **27**, 966.
- 11) R.J. Marcus, B. Zwolinski y H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 432.
- 12) Si las dos probabilidades anteriores son muy altas, esto es, si la transferencia electrónica (global) es muy rápida, la reacción puede estar influida no sólo por la probabilidad de la transición, sino también por la dinámica de ésta. Esa dinámica, en el caso sencillo puede describirse a partir del tiempo de relajación longitudinal característico del medio de reacción (véase por ejemplo referencias

43 y 48 de este capítulo). En estas condiciones se dice que el medio de reacción produce efectos dinámicos sobre el proceso. Estos procesos se superponen a los estáticos. Dado que la Teoría del Estado de Transición sólo considera los efectos estáticos, es claro que, en el supuesto de que los efectos dinámicos sean operativos, dicha teoría no resulta aplicable (véase por ejemplo J.T. Hynes en "*Theory of Chemical Reaction Dynamics*" editado por M. Baer. CRC Press, Boca Ratón, Florida 1985 pp. 171 y siguientes).

- 13) S. Glasstone, K.J. Laidler y H. Eyring, "*The Theory of Rates Processes*", Mc. Graw-Hill, New York, 1941.
- 14) M. Born, *Z. Physik*, 1920, **1**, 45.
- 15) En cierto sentido, esta polarización puede ser considerada contradictoria ya que en un dieléctrico continuo, esto es, desprovisto de estructura molecular, puede no tener sentido hablar de componentes electrónicas y nucleares de la polarización.
- 16) S.I. Pekar, "*Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle*". Akademie-Verlag, Berlin, 1954.
- 17) W.M. Latimer, K.S. Pitzer y C.M. Slansky, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 108.
- 18) K. Ohashi, K. Yamamoto, T. Suzuki y Y. Kurimura, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1971, **44**, 3363.
- 19) K. A. Anderson y S. Wherland, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3822.
- 20) N. Sutin, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 2717.
- 21) A. Haim y N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 476.
- 22) F. Muriel-Delgado, R. Jiménez, Carlos Gómez-Herrera y F. Sánchez, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 1203.
- 23) a) M. Eigen, *Z. Physik. Chem. (N. F.)*, 1954, **1**, 176. b) C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5059.
- 24) K. S. Pitzer y L. F. Silvestre, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1239.

- 25) D. Borchardt y S. Wherland, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2537.
- 26) J. F. Endicott y R. Ramasami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **104**, 5252.
- 27) J. Ulstrup y J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 1973, **63**, 4385.
- 28) a) L. Landau, *Sov. Phys.*, 1932, **1**, 89. b) C. Zener, *Proc. R. Soc. Ser A*, 1932, **137**, 696.
- 29) E. Buhks, R. G. Wilkins, S. Isied y J. F. Endicott, *A.C.S. Symp. Ser. N° 198*, 213, 1982.
- 30) N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1766.
- 31) B. E. Bowler, A. L. Raphael y H. B. Gray, *Prog. Inorg. Chem.*, 1990, **38**, 259.
- 32) J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1563.
- 33) T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 5017.
- 34) S. Sahami y M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **124**, 35.
- 35) I. C. Ferreira y A. Arriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1979, **75**, 874.
- 36) Bell, "The Tunnel Effect in Chemistry", p. 139, 140 y 178.
- 37) J. F. Endicott, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3740.
- 38) K. V. Mikkelsen y M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1759.
- 39) a) S. De Monte y M. Braga, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **290**, 136. b) W.B. Davis, M.R. Wasielewski, M.A. Ratner, V. Mujica y A. Nitzan, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 6185.
- 40) D. A. Geselowitz, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4135.
- 41) A. Nitzan, J. Jortner, J. Wilkie, A.L. Burin y M.A. Ratner, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5661.
- 42) E.W. Castner, D. Kennedy y R.J. Cave, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 2869.
- 43) H. A. Kramers, *Physica*, 1940, **7**, 284.
- 44) P. F. Barbara y W. Jarzeba, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 195.
- 45) J. D. Simon, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 128.

- 46) J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3701.
- 47) M.G. Kurnikova, N. Balabai, D.H. Waldek y D.R. Coalson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6121.
- 48) L. D. Zusman, *Chem. Phys.*, 1980, **49**, 285.
- 49) M. J. Weaver, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 463.
- 50) H. Sumi, *Chem. Phys.*, 1996, **212**, 9.
- 51) S. G. Su y J. D. Simon, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 2693.
- 52) P. F. Barbara y W. Jarzeba, *Adv. Photochem.*, 1990, **15**, 1.
- 53) G. C. Walker, E. Akesson, A. E. Johnson, N. E. Levinger y P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3728.
- 54) C. Gramp y K. Rasmussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5546.
- 55) M. Opallo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986, **82**, 339.
- 56) S. Fee y M. Maroncelli, *Chem. Phys.*, 1994, **183**, 235.
- 57) A. Lami y F. Santoro, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 94.
- 58) A.M. Kuznetsov, "*Charge Transfer in Chemical Reactions Kinetics*", Presses Politechniques et Universitaines Romands, 1997, p. 64.
- 59) R. M. Nielson y S. Wherland, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1338.
- 60) M. J. Powers y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4393.
- 61) B. S. Brunschwig, S. Ehrenson y N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3657.
- 62) M. J. Powers y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1289.
- 63) R. D. Cannon, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, 1978, **21**, 179.
- 64) L. I. Krishtalik en: "*Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes*", Consultants Bureau, New York, 1986, p. 258.
- 65) R.B. Yalle y T. Ichiye, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4127.
- 66) a) Y. Georgierskii, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 5251. b) M. Morillo, C. Denk, F. Sánchez y A. Sánchez, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**,

2360. c) M. Morillo, C. Denk, F. Sánchez y A. Sánchez, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 473.
- 67) J.K. Hwang, y A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 715.
- 68) B.D. Bursulaya, D.A. Zichi y H.J. Kim, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10069.
- 69) H. Heitele, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **32**, 959.
- 70) P. Pérez, R. Contreras y A. Aizman, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260**, 236.
- 71) J. K. Beattie y P. J. Smolenaers, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3684.
- 72) P. A. Lay, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 878.
- 73) A. P. Abbott y J. F. Rusling, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8910.
- 74) A. Declémy, C. Rulliere y P. Kottis, *Laser Chem.*, 1990, **10**, 413.
- 75) R. D. Cannon, *Mech. Inorg. Organomet. React.*, 1986, **4**, 1.
- 76) J. C. Curtis, R. L. Blackbourn, K. S. Ennix, S. Hu y J. A. Roberts, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3791.
- 77) Y. Emoto, T. Kakitani y A. Yoshimori, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **178**, 235.
- 78) W. R. Fawcett y L. Blum, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **187**, 173.
- 79) O. W. Kolling, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3950.
- 80) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1982, **43**, 133.
- 81) A. M. Kuznetsov, D. K. Phelps y M. J. Weaver, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, **22**, 815.
- 82) E. D. German y A. M. Kuznetsov, *Elektrokhimiya*, 1987, **23**, 1560.
- 83) E. Waisman, G. Worry y R. A. Marcus, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, **82**, 9.
- 84) K. Kulinowski, I.R. Goned y A.B. Hyers, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9017.
- 85) M.D. Nelson y N. Sutin, *Phys. Chem.*, 1984, **35**, 437.
- 86) S.F. Nelson, S.C. Blackstock y Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 677.

- 87) G. Rauhut y T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9127.
- 88) V. Gutman, G. Resch y V. Linert, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **43**, 133.
- 89) D. Ben-Amolz, M.R. Lee, S.Y. Cho y D.J. List, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 8781.
- 90) S. Larsson, A. Broo, B. Kallerbing y A. Volosov, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Symp.*, 1988, **15**, 1.

**CAPÍTULO 2 EFECTOS SALINOS SOBRE LA CINÉTICA DE
TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA ENTRE LOS
COMPLEJOS $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$**

2.1.- INTRODUCCIÓN

Existen dos posibles vías para analizar los efectos salinos sobre las reacciones de transferencia electrónica. La primera utiliza una formulación termodinámica, basada en la Teoría del Estado de Transición, esto es, parte de la ecuación de Brönsted ¹,

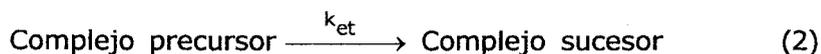
$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \quad (1)$$

En esta ecuación, k_0 representa a la constante de velocidad en un estado de referencia dado y γ_A , γ_B , y γ_{\ddagger} son los coeficientes de actividad de los reactivos A y B y del estado de transición \ddagger . Por supuesto, para emplear la ecuación 1, estos coeficientes de actividad deben ser medidos o calculados. Este cálculo se puede hacer, por ejemplo,

utilizando la ecuación de Debye-Hückel para coeficientes de actividad iónicos, si los reactivos son especies iónicas y se trabaja con disoluciones de electrolitos diluidas, en las que dicha ecuación puede aplicarse.

Una segunda vía, que puede ser utilizada para la interpretación de los efectos salinos (o del disolvente) sería la aplicación del tratamiento de Marcus-Hush para las reacciones de transferencia electrónica ^{2, 3}.

De acuerdo con este tratamiento, la energía libre de activación de una reacción de transferencia electrónica depende del medio en que esta se desarrolla, tal como se indica en el capítulo anterior. Esta dependencia (en ausencia de efectos dinámicos) es consecuencia, fundamentalmente, del efecto producido por el medio de reacción sobre dos parámetros: la energía libre de la reacción y la energía libre de reorganización. Según esto, los efectos del medio sobre las reacciones de transferencia electrónica dependen de las variaciones de dichas energías libres cuando se cambia el disolvente. Es importante insistir en que las energías libres de reacción y de reorganización de las que se está hablando corresponden al proceso:



Sin embargo, el dato experimental, k_{obs} , corresponde al proceso:



Según esto, para poder aplicar el tratamiento de Marcus-Hush, es necesario resolver la cuestión inicial de separar la verdadera

constante de transferencia electrónica de k_{obs} . Esta cuestión se abordará más adelante, pero puede adelantarse, en relación con este tema, que es importante la selección de los reactivos adecuados.

En este capítulo se analizan los datos correspondientes al estudio de la oxidación del complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ con $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}$ (pz = pirazina) en diferentes medios de reacción. Estos medios de reacción son disoluciones concentradas de diferentes sales.

Como más adelante se demostrará, el hecho de tener reactivos con cargas altas (y opuestas) va a permitir obtener k_{et} a partir de k_{obs} . Una vez que k_{et} ha sido obtenida y la energía libre de la reacción 2 ha sido calculada, a partir de la reacción 3, y de los trabajos de formación de los complejos precursor y sucesor, es posible obtener las energías libres de reorganización en los diferentes medios de reacción. Por tanto, es posible conocer cuánto y en qué medida, estos factores controlan la cinética en los diferentes medios de reacción estudiados.

2.2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1.- Reactivos

Los complejos $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ y $\text{K}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ empleados fueron compuestos comerciales de la marca Fluka P.A. e ICN Biomedical P.A, respectivamente.

El complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{OSO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ se sintetizó de acuerdo con el método descrito en la bibliografía⁴, aunque con alguna modificación. Este procedimiento consta de varias etapas:

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

Se disuelven 5 g 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 g 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 al 6%. Cuando la oxidación es completa, se le pasa una corriente de aire durante una hora. La disolución anterior se neutraliza con HCl concentrado. Como una vez alcanzado el punto de neutralización queda el 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 dos 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. El producto obtenido en la filtración se seca con etanol de 95% y éter dietílico. Finalmente se seca en una estufa a 110 °C entre 4 y 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 g de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ seco en 50 g de ácido trifluorometanosulfónico, HCF_3SO_3 , en un matraz de fondo redondo de 3 bocas (150 ml) equipado con un agitador y un termómetro. La disolución se calienta hasta 90°C usando una manta calefactora y se le pasa una corriente de N_2 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 . En el caso de que haya HCl aparecerá un precipitado de AgCl . Se continúa calentando hasta que la prueba de 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 una 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 $[Co^{III}(NH_3)_5(pz)](CF_3SO_3)_3$

Se parte de 1.5 g de $[Co^{III}(NH_3)_5(OSO_2CF_3)](CF_3SO_3)_2$ y de 0.5 g de pirazina (un exceso de 2.5 veces). Es importante que la pirazina sea pura y esté lo más seca posible. Se mezclan los dos sólidos y se muelen un poco. Después se disuelven en la mínima cantidad de sulfolano anhidro. Se deja la disolución en un baño a $75^\circ C$ durante 24 horas. Durante ese tiempo pasará de tener un color vino a tener un color marrón oscuro. Pasado ese tiempo se vierte la disolución sobre 600 ml de éter dietílico anhidro sacado del congelador. (Este proceso se realiza en un recipiente rodeado de hielo y con agitación). Al cabo de un tiempo se retira la mayoría del éter dietílico anhidro y se renueva. Este proceso se repetirá hasta que todo el precipitado quede como un polvo fino y homogéneo. El precipitado resultante de color naranja se filtra, se lava con éter y se seca a vacío sobre P_2O_5 .

El espectro UV-visible obtenido presenta un pico característico a 473 nm y un coeficiente de extinción molar de $52.3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. Estos datos están en concordancia con los publicados ⁴ ($\lambda_{\text{máx}} = 473 \text{ nm}$ y $\epsilon_{\text{máx}} = 53.9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

Síntesis del complejo $[Ru^{II}(NH_3)_5(pz)](ClO_4)_2$

El complejo $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl]Cl_2$ utilizado en la preparación del complejo $[Ru^{II}(NH_3)_5(pz)](ClO_4)_2$ es un compuesto comercial de la marca Alfa P.A. y se usó sin ninguna purificación posterior.

El complejo $[Ru^{II}(NH_3)_5(pz)](ClO_4)_2$ se sintetizó de acuerdo con el procedimiento empleado por Creutz y Taube⁵:

Se mezclan 0.4 g de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ con 8 ml de agua que contienen 0.62 g de trifluoroacetato de plata y se agita durante 4 minutos aproximadamente. Seguidamente se filtra para retirar el precipitado de cloruro de plata resultante obteniendo una disolución amarilla de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{COO})_2$. Este complejo es reducido con 2 g de amalgama de cinc en presencia de un exceso (2 g) de pirazina (Aldrich P.A.). Esta mezcla se mantiene con agitación durante 30 minutos en ausencia de luz. Transcurrido ese tiempo se filtra para eliminar la amalgama y a la disolución obtenida se le añade NaClO_4 en proporción estequiométrica (2.5822 g) para obtener un precipitado marrón. El precipitado se filtra y se lava con una mezcla muy fría agua/metanol 1:1 (v/v). Se deja secar posteriormente al vacío sobre P_2O_5 .

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

Otros compuestos empleados

Las sales LiNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , y $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ utilizadas son de la marca Merck P.A. al igual que el ácido acético y el acetato sódico. 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 Cinéticas

Las experiencias cinéticas se llevaron a cabo empleando un espectrofotómetro Hitachi, modelo 150-20 UV-visible, utilizando un accesorio de mezclado rápido manual Hi-Tech para las reacciones rápidas, midiendo los cambios de la absorbancia a 420 nm, que corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ formado durante la reacción⁶.

La concentración en la mezcla de reacción del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ fue siempre $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. La concentración en esas mezclas del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ varió desde $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ hasta $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Las disoluciones de los reactivos contenían las sales correspondientes empleadas como electrolito soporte.

Todas las experiencias se llevaron a cabo en presencia de $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ para prevenir la precipitación de $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ⁷. De esta manera, el Co^{2+} producido forma el complejo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{edta})]^{2-}$ evitándose así la perturbación antes indicada. Experiencias preliminares 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 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ hasta $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. En todas las experiencias se utilizó una concentración de $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para esa especie.

Las medidas cinéticas se hicieron en condiciones de pseudoprimer orden (véanse las concentraciones de los reactivos). Las constantes de velocidad de pseudoprimer orden, k_{obs} , fueron obtenidas a partir de las pendientes de las rectas resultantes de representar $\ln(A_\infty - A_t)$ frente al tiempo, donde A_∞ y A_t son las absorbancias correspondientes al final de la reacción y a un tiempo t , respectivamente. La reproducibilidad de las constantes de velocidad fue mejor del 5%. Para mantener constante la temperatura de los reactivos y la mezcla de estos se utilizó un termostato Julabo U-3 que permitió fijar la temperatura en

298.2 \pm 0.1 K. Las constantes de velocidad experimentales, k_{obs} , aparecen recogidas en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 como constantes de velocidad de pseudoprimer orden.

Tabla 2.1.- Constantes de velocidad observadas ($10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$) para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en disoluciones de LiNO_3 . ($[\text{Fe}] = 10^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{mol dm}^{-3}$)

[Fe]	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
2.0	74.1	35.3	14.0	9.60	2.60	1.33	0.67
0.8	48.7	28.3	8.31	3.11	1.61	0.75	0.28
0.5	38.1	19.5	6.15	2.26	1.46	0.52	0.23
0.35	34.3	15.0	4.90	1.80	1.35	0.40	0.19
0.3	30.3	14.5	4.16	1.55	0.90	0.32	0.14
0.25	28.1	12.3	4.00	1.58	0.80	0.30	0.12
0.2	24.0	10.3	3.70	1.32	0.69	0.26	0.10

Tabla 2.2.- Constantes de velocidad observadas ($10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$) para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en disoluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. ($[\text{Fe}] = 10^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{mol dm}^{-3}$)

[Fe]	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
2.0	50.3	24.0	7.8	3.40	1.80	1.02
0.8	31.0	13.5	4.0	1.75	0.90	0.34
0.5	20.2	9.8	2.8	1.26	0.47	0.22
0.35	16.2	7.9	2.2	1.09	0.32	0.17
0.3	14.7	6.4	2.1	0.80	0.31	0.14
0.25	13.5	5.8	1.8	0.70	0.27	0.12
0.2	10.8	5.0	1.5	0.51	0.21	-

Tabla 2.3.- Constantes de velocidad observadas ($10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$) para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en disoluciones de Na_2SO_4 . ($[\text{Fe}] = 10^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{mol dm}^{-3}$)

[Fe]	0.25	0.5	1.0	1.5
2.0	27.7	15.6	2.65	1.60
0.8	17.7	8.6	1.51	0.72
0.5	12.2	4.8	1.18	0.48
0.35	9.5	3.7	0.78	0.35
0.3	8.8	3.2	0.71	0.29
0.25	7.1	2.8	0.60	0.27
0.2	6.0	2.4	0.42	0.25

2.2.3.- Electroquímica

Además del estudio cinético y con objeto de conocer la energía libre del proceso de transferencia electrónica, que es necesaria para la interpretación de los resultados, se realizaron también medidas electroquímicas para obtener los potenciales de los pares rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$. En estas medidas se emplearon los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$, que son las formas más estables de cada una de las parejas rédox.

Sistema electroquímico

Para estas medidas se ha utilizado un sistema electroquímico PDC 1212 de INELECSA⁸. 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 mantuvo a temperatura constante, 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 tipo, que permiten la entrada simultánea del electrodo de trabajo, del electrodo de referencia, del electrodo auxiliar y 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 3.0 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 los pares rédox antes mencionados se realizaron mediante voltametría cíclica lineal. La concentración empleada para las medidas electroquímicas de los compuestos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ fueron $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ respectivamente. Para las medidas del potencial de la especie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ se utilizó una disolución reguladora de pH acético-acetato para fijar el pH en 5.7 ($[\text{acético}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[\text{acetato}] = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$) con objeto de evitar la protonación de la pirazina.

Quando 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) producen 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

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

2.-Proceso catódico

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

donde:

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

$E_{i=0}$ = potencial al que se igualan las componentes anódicas 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:

$$E^{o'} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right) \quad (4)$$

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

No se realizaron correcciones para los potenciales de unión líquida ya que los potenciales fueron utilizados para obtener la energía libre de reacción a partir de las diferencias de estos potenciales. Este hecho hace que la contribución de estos potenciales de unión líquida cancelen.

Las Tablas 2.4 y 2.5 muestran los valores obtenidos de los potenciales rédox estándar formales de los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ correspondientes a las diferentes sales. Algunos de estos datos se midieron en un trabajo previo ⁹.

Tabla 2.4.- Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, E^0 / V , respecto al ENH en distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	0.489	0.450
0.5	0.476	0.509	0.470
1.0	0.488	0.535	0.488
1.5	-	0.552	0.497
2.0	0.509	0.564	0.502
2.5	-	0.572	0.505
3.0	0.526	-	-
4.0	0.542	-	-
5.0	0.555	-	-
6.0	0.567	-	-

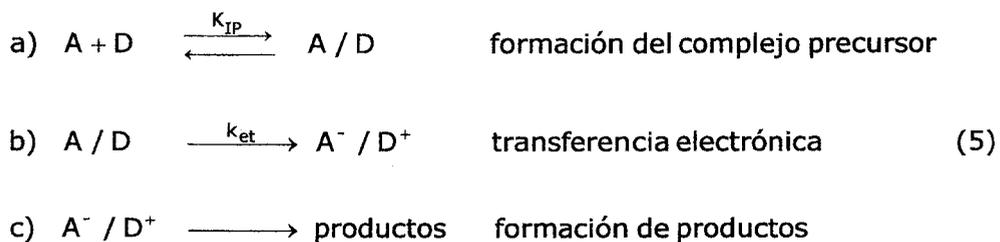
Tabla 2.5.- Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, E^0 / V , respecto al ENH en distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃ ^a	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	0.488	0.451
0.5	0.494	0.483	0.441
1.0	0.489	0.479	0.424
1.5	-	0.477	0.410
2.0	0.482	0.475	0.398
2.5	-	0.474	0.387
3.0	0.479	-	-
4.0	0.477	-	-
5.0	0.476	-	-
6.0	0.475	-	-

^a Tomados de la referencia 9.

2.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El proceso estudiado en el presente capítulo puede formularse de acuerdo con el siguiente esquema ¹⁰:



En este esquema, A representa al aceptor, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$, y D al donador, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; K_{IP} es la constante de asociación de los reactivos para formar el complejo precursor y k_{et} la constante de

velocidad de transferencia electrónica, correspondiente a la formación del complejo sucesor a partir del complejo precursor (ecuación 3). No se han indicado los procesos inversos de los pasos b y c debido a que en el sistema estudiado el complejo de cobalto se descompone tras la transferencia electrónica y, por tanto, no se dan dichos procesos.

Generalmente, el primer paso es un proceso rápido en ambos sentidos controlado por difusión, por lo que puede ser considerado en equilibrio. Según esto, la constante de velocidad experimental de pseudoprimer orden, k_{obs} , correspondiente al proceso descrito en la ecuación 2, vendrá dada de acuerdo con lo indicado en la introducción por la siguiente expresión:

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

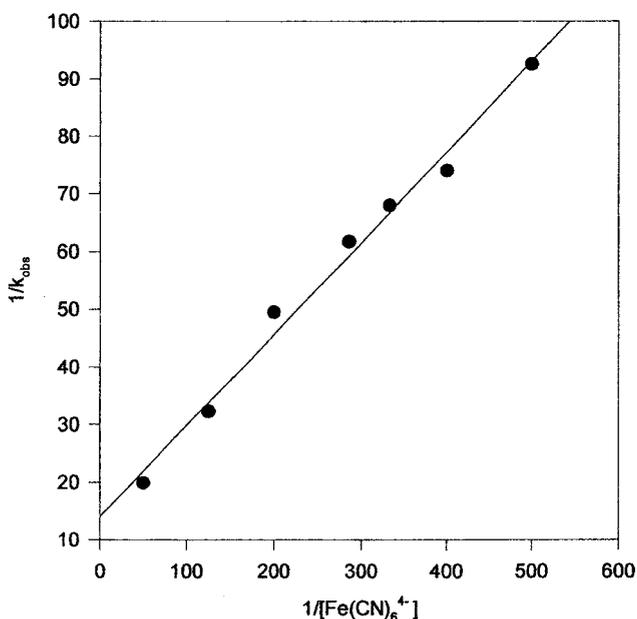
que corresponde a condiciones experimentales en las que, como en nuestro caso, el donador está en exceso. Esta expresión puede escribirse también de la siguiente manera:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{et} K_{IP} [D]} + \frac{1}{k_{et}} \quad (7)$$

De acuerdo con esta expresión, sería posible obtener K_{IP} y k_{et} determinando k_{obs} para diferentes concentraciones de donador en exceso: la representación de k_{obs}^{-1} frente a $[D]^{-1}$ nos da k_{et} a partir de la ordenada en el origen y K_{IP} puede obtenerse de la pendiente una vez conocida k_{et} . La obtención de datos de esta manera requiere una selección muy precisa de las condiciones, de manera que se tengan valores próximos a la ordenada en el origen (para fijarla bien) y valores espaciados para obtener una pendiente sin mucho error. En el presente

caso, se pudo fijar bien la ordenada en el origen pero la pendiente no quedaba bien fijada. Para evitar este problema se obtuvo k_{et} a partir de la ecuación 7 y K_{IP} a partir de un ajuste no lineal de la ecuación 6. La Figura 1 muestra, como ejemplo, la representación de $1/k_{obs}$ frente a $1/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ correspondiente a la reacción estudiada en una disolución con una $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 1.- Representación de $1/k_{obs}$ frente a $1/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ a una $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ a $298.2 \pm 0.1 \text{ K}$.



Los valores de K_{IP} y k_{et} correspondientes a los diferentes medios de reacción estudiados vienen recogidos en las Tablas 2.6 y 2.7. En la Tabla 2.6 están incluidos los valores experimentales y valores ajustados

de K_{IP} . El ajuste se hizo por dos motivos: el primero fue para obtener valores por interpolación y extrapolación que experimentalmente fue imposible obtener por problemas de solubilidad y el segundo fue para suavizar estos datos con objeto de precisar los resultados de cálculos posteriores. En la Tabla 2.7 sólo se ajustaron los valores correspondientes al Na_2SO_4 para obtener valores por interpolación y extrapolación que experimentalmente fue imposible obtener por problemas de solubilidad. Los valores de K_{IP} fueron ajustados con la ecuación $y=(a+bx)/(1+cx)$, siendo x la concentración salina, para LiNO_3 y Na_2SO_4 y con la ecuación $y=(a+bx+cx^2)/(1+dx)$ para $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Los valores de k_{et} fueron ajustados con la ecuación $y=(a+bx)/(1+cx)$.

Tabla 2.6.- Valores de $K_{IP}/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ medidos y ajustados correspondientes a la reacción entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ en los diferentes medios salinos estudiados.

[sal]/mol dm^{-3}	LiNO_3		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		Na_2SO_4	
	K_{IP}	$(K_{IP})_{ajus}$	K_{IP}	$(K_{IP})_{ajus}$	K_{IP}	$(K_{IP})_{ajus}$
0.25	-	-	90	89	74	74
0.5	176	175	68	70	50	50
1.0	124	128	50	51	48	32
1.5	-	110	43	36	24	25
2.0	102	100	16	22	-	21
2.5	-	94	9	8	-	18
3.0	88	90	-	-	-	-
4.0	109	85	-	-	-	-
5.0	76	82	-	-	-	-
6.0	66	79	-	-	-	-

Tabla 2.7.- Valores de $10^3 k_{et}/s^{-1}$ medidos y ajustados correspondientes a la reacción entre los complejos $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}$ en los diferentes medios salinos estudiados.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	
	k_{et}	k_{et}	k_{et}	$(k_{et})_{ajus}$
0.25	-	70.0	47.0	47.0
0.5	87.00	39.0	25.0	23.0
1.0	52.00	14.0	5.6	12.0
1.5	-	7.0	4.4	7.9
2.0	19.00	6.6	-	5.9
2.5	-	5.2	-	4.7
3.0	7.50	-	-	-
4.0	3.70	-	-	-
5.0	1.90	-	-	-
6.0	0.85	-	-	-

Aunque el interés de este estudio se centra principalmente sobre la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , y sobre el factor (o factores) que controlan sus variaciones, los valores de K_{IP} merecen algunos comentarios. Lo primero que se aprecia es un descenso del valor de K_{IP} con la concentración de sal. Este decrecimiento es específico, es decir, depende de la naturaleza de la sal. Puede verse que las sales 2:1 provocan un descenso más marcado que la sal 1:1. Es importante destacar que los efectos salinos sobre K_{IP} son consecuencia de dos efectos contrapuestos: un aumento de la concentración salina implica una disminución de la constante dieléctrica de la disolución¹¹, lo que produciría un aumento de K_{IP} . Por otro lado, la sal produce un apantallamiento de las cargas de los iones que forman el par iónico. Este último efecto es de esperar que produzca un descenso de K_{IP} al aumentar la concentración salina. Teniendo en cuenta los datos

reflejados en la Tabla 2.6, parece claro que es este segundo efecto el que domina en las variaciones de K_{IP} con la concentración salina. Esta idea está de acuerdo con el hecho de que las sales 2:1 produzcan un mayor descenso de K_{IP} ya que dichas sales ejercen un apantallamiento mayor.

Tras esta consideración cualitativa de los efectos salinos sobre K_{IP} , sería deseable un tratamiento cuantitativo. Pero esto no es posible debido al desconocimiento de la función de distribución de los iones de la sal alrededor de los reactivos. De hecho, ambos efectos, el efecto de apantallamiento y el causado por la influencia de la sal sobre la constante dieléctrica de las disoluciones, están interrelacionados, lo que complica aún más el tratamiento cuantitativo del problema*. De todas formas, con carácter general puede emplearse la siguiente expresión:

$$w_R = - RT \ln K_{IP} \quad (8)$$

donde w_R es el denominado *trabajo de acercamiento* de los iones que forman el par iónico, que no es otra cosa que la energía libre correspondiente al proceso de formación del complejo precursor a partir de los reactivos separados (ecuación 5a). Este trabajo se puede expresar de esta otra manera:

$$w_R = \frac{z_A z_D}{d_{DA}} \Phi(c) \quad (9)$$

* Esta interrelación proviene del hecho de que los electrolitos que son más eficaces en cuanto al apantallamiento, también lo son en cuanto a su capacidad de modificar (disminuir) la constante dieléctrica, ya que los iones con más carga (y por tanto más eficaces en su efecto de apantallamiento) se hidratan más y bajan más la constante dieléctrica.

En esta ecuación, z_A y z_D representan la carga del aceptor y del donador, d_{DA} es la distancia que separa a ambas especies en el complejo precursor (en el caso de un proceso de transferencia electrónica, d_{DA} puede tomarse como la distancia de contacto entre D y A, ya que una vez que el complejo precursor está activado, la probabilidad de que se de la transferencia electrónica decrece exponencialmente con la distancia entre D y A). En este caso se tomo un valor de 8 \AA^{12} para d_{DA} . En la ecuación 9, $\Phi(c)$ es una función que depende de la naturaleza y de la concentración del electrolito soporte. Esta función, por tanto, incluirá el efecto de apantallamiento y la influencia sobre la constante dieléctrica del electrolito considerado.

Para calcular los valores de la función $\Phi(c)$, se utilizaron los valores ajustados de K_{IP} . Los resultados así obtenidos se muestran en la Tabla 2.8.

Estos valores, que, como se ha indicado, son específicos para cada sal, tienen interés: a partir de los valores de $\Phi(c)$ es posible calcular los valores de K_{IP} para otros pares iónicos, al menos aproximadamente. Esta posibilidad es importante sobre todo en el estudio de los efectos salinos en disoluciones concentradas de electrolitos ya que, a menos que los reactivos sean iones de alta carga y signo opuesto (como en el caso estudiado), el valor de K_{IP} es pequeño. Cuando esto ocurre, $K_{IP}[D] \ll 1$, por lo que la ecuación 6 se convierte en:

$$k_{obs} = K_{IP} k_{et} [D] \quad (10)$$

A la vista de esta situación, dado que K_{IP} no puede ser calculada por los motivos mencionados anteriormente, sería imposible obtener k_{et} a partir de k_{obs} . En este sentido la función $\Phi(c)$ permitiría hacer una estimación de K_{IP} . En el presente capítulo, de hecho, se ha utilizado

Tabla 2.8.- Valores para la función $\Phi(c)/\text{\AA} \text{ kJ mol}^{-1}$ en los diferentes medios salinos estudiados.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	7.42	7.11
0.5	8.53	7.02	6.47
1.0	8.02	6.50	5.74
1.5	-	5.92	5.31
2.0	7.60	5.11	5.03
2.5	-	3.53	4.81
3.0	7.43	-	-
4.0	7.34	-	-
5.0	7.28	-	-
6.0	7.23	-	-

$\Phi(c)$ para calcular w_p , que es el trabajo de formación del complejo sucesor a partir de los productos separados, como se verá más adelante. Este trabajo, así como w_R , son necesarios para calcular la energía libre de reacción representada en la ecuación 2.

Volviendo a la consideración de $\Phi(c)$, hay que indicar que, según puede verse en la tabla adjunta, a una concentración dada de sal, el efecto del aumento de concentración de la sal sobre $\Phi(c)$ es menor para los electrolitos 1:1 que para 2:1, como era de esperar, ya que eso implica un apantallamiento más efectivo por parte de la sal 2:1. Eso también confirma las ideas expresadas en la discusión cualitativa de las variaciones de K_{IP} .

Seguidamente se considerará el aspecto fundamental de este capítulo: el efecto de las sales sobre la verdadera constante del proceso de transferencia electrónica k_{et} .

Como se mencionó en la introducción, el interés del estudio se centra en conocer cuál es el origen de los efectos salinos sobre k_{et} . Para averiguarlo, se ha utilizado la formulación de Marcus¹³. De acuerdo con ella, para un proceso de este tipo la constante de velocidad viene dada por

$$k_{et} = \kappa_{el} \nu_n \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (11)$$

En esta expresión κ_{el} , ν_n y ΔG^\ddagger tienen el significado ya indicado en el capítulo de introducción. Esta última a su vez se puede expresar como

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^{\circ'})^2}{4\lambda} \quad (12)$$

Debe recordarse que el parámetro λ que aparece en esta ecuación, la denominada *energía de reorganización* del proceso de transferencia electrónica correspondiente a la ecuación 2, está constituida por dos contribuciones: una que depende del disolvente, λ_o , y otra que proviene de la reorganización de los enlaces del donador y del aceptor, λ_i . Esta última suele ser considerada independiente del medio de reacción, por las razones discutidas en el capítulo introductorio.

Excepto para procesos fuertemente no adiabáticos, el término preexponencial de la expresión de k_{et} es del orden de la frecuencia vibracional (promedio) que produce la activación del complejo precursor. En este sentido, un valor entre 10^{12} y 10^{13} s^{-1} parece razonable. Para

los cálculos se ha utilizado un valor de $6.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, que corresponde al valor del factor preexponencial en la expresión de la constante de velocidad dada por la Teoría del Estado de Transición clásica a 298.2 K. Este valor, como es sabido, es el valor que corresponde a $k_B T/h$ a la temperatura de trabajo. Teniendo en cuenta estas consideraciones, podemos obtener ΔG^\ddagger a partir de k_{et} a través de:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{k_{et}}{6.2 \cdot 10^{12}} \quad (13)$$

Todas las consideraciones expuestas en el párrafo anterior para justificar el uso de la expresión 13, llevan implícita la idea de que no existen efectos dinámicos del disolvente sobre la reacción estudiada. En este sentido, conviene hacer una aclaración. Para que una reacción esté exenta de efectos dinámicos debe ser un proceso fuertemente no adiabático o poseer una energía de reorganización interna, λ_i , lo suficientemente grande como para que se cumpla la igualdad $\nu_n = \nu_i$ (véase capítulo uno). En el caso de las transferencias electrónicas en las que participan complejos de Co(III) como oxidante, como en el caso que nos ocupa, esta última condición se cumple ya que se produce un cambio considerable en la longitud de los enlaces metal-ligandos durante la transferencia electrónica térmica. Esto se debe a que en el proceso de reducción, el cobalto cambia su spin: Co(III) bajo spin \rightarrow Co(II) alto spin (para más detalle sobre esta cuestión véase el capítulo cuatro).

En la ecuación 12, $\Delta G^{\circ'}$ es la energía libre estándar formal correspondiente a la reacción de transferencia electrónica que se da entre el complejo precursor y el complejo sucesor (ecuaciones 2 y 5b). Este parámetro es, por supuesto, diferente de la energía libre estándar

formal de la reacción que se da entre reactivos y productos a la que se designará por ΔG° (ecuación 3). Esta última puede ser calculada a partir de los potenciales rédox estándar formales de los reactivos. Por supuesto ΔG° y $\Delta G^{\circ'}$ están relacionadas a través de la siguiente expresión:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ + w_p - w_R \quad (14)$$

En esta expresión el significado de w_p y w_R ya ha sido explicado con anterioridad, w_R se obtiene a partir de K_{IP} (ver ecuación 8). Para obtener w_p , se utilizó el método descrito en páginas anteriores, esto es, se usó la función $\Phi(c)$ y la ecuación 9. Según dicha ecuación, w_p se puede expresar como:

$$w_p = \frac{z_{A^-} - z_{D^+}}{d_{D^+A^-}} \Phi(c) \quad (15)$$

Los valores obtenidos de w_R y w_p se recogen en la Tabla 2.9. Una vez conocidos w_R y w_p , la energía libre que nos interesa, $\Delta G^{\circ'}$, puede ser calculada si se dispone de los valores de ΔG° .

Naturalmente, el cálculo de las energías libres de reacción requiere el conocimiento del potencial rédox del par de cobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, pero ese potencial no puede ser obtenido directamente, a partir de medidas electroquímicas, ya que la forma reducida del par rédox se descompone rápidamente, como ya se indicó:

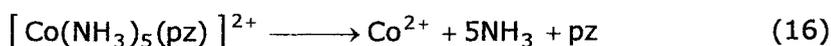


Tabla 2.9.- Valores obtenidos de los trabajos de acercamiento w_R y w_P (kJ mol^{-1}) en los distintos medios salinos estudiados para el par iónico $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$.

[sal]/mol dm^{-3}	LiNO_3		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		Na_2SO_4	
	w_P	w_R	w_P	w_R	w_P	w_R
0.25	-	-	-5.57	-11.13	-5.33	-10.66
0.5	-6.40	-12.80	-5.27	-10.53	-4.85	-9.70
1.0	-6.02	-12.03	-4.88	-9.75	-4.30	-8.61
1.5	-	-	-4.44	-8.88	-3.98	-7.97
2.0	-5.71	-11.41	-3.83	-7.66	-3.77	-7.54
2.5	-	-	-2.65	-5.00	-3.60	-7.21
3.0	-5.58	-11.15	-	-	-	-
4.0	-5.50	-11.01	-	-	-	-
5.0	-5.46	-10.92	-	-	-	-
6.0	-5.43	-10.85	-	-	-	-

Sin embargo ha sido posible obtener este potencial siguiendo un camino indirecto que consta de dos pasos: la estimación del potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en agua y la obtención de la variación de ese potencial rédox en los distintos medios de reacción. Estos pasos los detallaremos a continuación:

- a) Estimación del potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en agua.

Se ha estimado el valor de este potencial empleando dos métodos diferentes:

a.1) Método de Lever¹⁴

Este método se basa en la parametrización de los potenciales rédox de complejos metálicos; concretamente en la definición de un parámetro electroquímico, E_L , que permite, mediante la suposición de que las contribuciones de los ligandos al potencial rédox de un complejo formado por un ión dado son aditivas, predecir los potenciales rédox de pares $[ML_6]^{n/(n-1)*}$.

El parámetro E_L debe cumplir una serie de condiciones:

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

El parámetro E_L de un ligando en definitiva representa la contribución de dicho ligando al potencial rédox de un complejo metálico $[MX_xY_yZ_z]^{n/(n-1)}$. Para obtener el valor de este parámetro para distintos ligandos, Lever eligió complejos del tipo $[Ru(bpy)_n(L)_{6-2n}]^{m+}$ ($n = 0-3$) debido a que existe un gran número de ellos y a que han sido muy

* $[ML_6]$ representa un complejo de número de coordinación seis. No es necesario que los ligandos sean todos iguales ni se excluyen ligandos bidentados, etc.

estudiados desde el punto de vista electroquímico¹⁵⁻¹⁷. Tomando como referencia el potencial rédox del par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ ($E^\circ = 1.53 \text{ V}$) en acetonitrilo, y por tanto el valor del parámetro $E_L(\text{bpy}) = (1.53/6) = 0.255 \text{ V}$, obtuvo el valor de E_L para los distintos ligandos mediante la ecuación:

$$E_{\text{obs}}^\circ(\text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}}) = 2nE_L(\text{bpy}) + (6 - 2n)E_L(L) \quad (17)$$

De este modo para complejos de rutenio del tipo $[\text{RuX}_x\text{Y}_y\text{Z}_z]$ en acetonitrilo, el potencial rédox puede ser calculado mediante la contribución de los distintos ligandos:

$$E_{\text{calc}}^\circ = xE_L(X) + yE_L(Y) + zE_L(Z) \quad (18)$$

$$E_{\text{calc}}^\circ = \sum_0^i a_i E_L(L_i) = \sum E_L \quad (19)$$

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

$$E_{\text{obs}}^\circ (\text{V}) = 0.97 \left[\sum E_L \right] + 0.04 \quad r = 0.99 \quad (20)$$

Para que el procedimiento tenga aplicación general, es necesario demostrar que estos parámetros E_L pueden ser usados para otros iones metálicos, esto es, que el procedimiento no está restringido al rutenio.

Así, al representar los potenciales rédox observados para cualquier par $[ML_6]^{n/(n-1)}$ de las especies generales $[MX_xY_yZ_z]$ frente a $\sum E_L$, también deben obtenerse regresiones lineales del tipo:

$$E_{\text{obs}}^{\circ} = S_M \left[\sum_0^i a_i E_L(L_i) \right] + I_M \quad (21)$$

$$E_{\text{obs}}^{\circ} = S_M \left[\sum E_L \right] + I_M \quad (22)$$

y, de hecho, es lo que se observa¹⁴. Estas representaciones sirven para obtener los valores de S_M y de I_M para un par rédox $[ML_6]^{n/(n-1)}$ determinado en las especies $[MX_xY_yZ_z]$.

Los valores de S_M y de I_M que están tabulados para varios centros metálicos, dependen del metal del par rédox y del disolvente, así como del estado de spin y de la estereoquímica. A la vista de esto, para cada par $[ML_6]^{n/(n-1)}$ puede existir una serie de correlaciones si hay diferencias en la estereoquímica y/o en el estado de spin, y, por supuesto, en el disolvente. Esto se debe a que el potencial rédox observado es una medida de la fuerza relativa del enlace de los ligandos con M^n y $M^{(n-1)}$, y tales fuerzas de enlace generalmente dependerán tanto del disolvente, como del estado de spin como de la estereoquímica.

A partir de lo expuesto anteriormente, podemos deducir que el método de Lever permite:

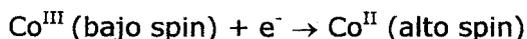
1.- Obtener el potencial rédox de un complejo determinado mediante una regresión lineal (ecuación 22) si son conocidos los valores de E_L para todos sus ligandos.

2.- Obtener el valor de E_L para un ligando específico a partir del potencial rédox del complejo metálico que lo contenga en su esfera de coordinación.

La aplicación de este método nos permite calcular el potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en agua. Para ello, en primer lugar es necesario obtener el valor de la pendiente (S_M) y de la ordenada en el origen (I_M) de la ecuación 22 para el caso de complejos de cobalto. Esto se consigue representando los potenciales rédox del complejo de cobalto frente a la suma del parámetro electroquímico E_L para todos los ligandos. En nuestro caso hemos usado los valores de E_L y los potenciales rédox de los complejos que aparecen en la Tabla 2.10. Así se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_{\text{obs}}^{\circ} (\text{Co}_{\text{aq}}) = 0.77 \left[\sum E_L \right] - 0.13 \quad r = 0.997 \quad (23)$$

Es importante hacer notar que todos los procesos rédox de los complejos de cobalto que aparecen en la Tabla 2.10 son idénticos al del complejo de interés en cuanto al estado de spin se refiere:



Por tanto, el potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en agua puede obtenerse mediante la ecuación 23 si se conocen los valores de E_L para los ligandos (NH_3) y pirazina. Para obtener el valor de E_L para estos ligandos se utilizó el potencial rédox del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ($E^{\circ} = 0.19 \text{ V}$) para el ligando (NH_3) y el del ligando pirazina se tomó de la bibliografía¹⁴. Los valores obtenidos para estos parámetros fueron $E_L(\text{NH}_3) = 0.07 \text{ V}$ y $E_L(\text{pz}) = 0.33 \text{ V}$. Utilizando estos valores y la ecuación 23, se ha obtenido el valor del potencial buscado. El valor obtenido por este método del potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en agua es **0.394 V**.

Tabla 2.10.- Potenciales rédox de pares $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{3+}$ (bajo spin) / $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ (alto spin) en agua a 298.2 K y suma de los parámetros electroquímicos para todos los ligandos, E_L .

Par rédox	E^0/V^a	$\Sigma E_L/\text{V}^b$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+/2+}$	0.50	0.82
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+/2+}$	0.35	0.60
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	0.19	0.42

^a Referencia 18. ^b Referencia 14.

a.2) Método Óptico ¹⁸

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 ópticas y térmicas. Esta posibilidad se basa en obtener el incremento de energía libre, ΔG^0 , de un proceso en el que participe el par rédox de cobalto que estamos estudiando usando un procedimiento consistente en combinar medidas espectroscópicas y termodinámicas (ambas de carácter estático). Dicho procedimiento se explica con detalle en el apartado 4.3.1 del capítulo 4 de esta memoria.

El valor obtenido por este método del potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en agua es **0.399 V**.

Los métodos empleados han dado, respectivamente, 0.394 V y 0.399 V, para el potencial rédox del par de cobalto en agua. Se tomó para los cálculos posteriores el valor medio, esto es, **0.396 V**.

- b) Obtención de la variación del potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en los distintos medios de reacción.

Para obtener los potenciales estándar formales del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en los distintos medios, se midieron los del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$. Este complejo de rutenio es electroquímicamente reversible, por tanto, el potencial rédox del par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ puede determinarse por medidas electroquímicas (Tabla 2.5). La aproximación realizada al sustituir el par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ por el par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ es considerar que la *variación del potencial rédox de este último al variar el medio de reacción es la misma que para el par de cobalto*. Esta suposición parece razonable dado que ambos pares rédox tienen las mismas cargas y radios y esferas de coordinación similares.

En estas circunstancias, los valores del potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en los distintos medios utilizados para el cálculo de la energía libre de reacción han sido los recogidos en la Tabla 2.5 más un factor constante de -0.116 V. Este factor corresponde a la diferencia de los potenciales rédox del complejo de cobalto y del complejo de rutenio en agua para una fuerza iónica igual a 0.069 mol dm^{-3} . ($E^\circ'[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+} = 0.396$ V y $E^\circ'[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+} = 0.512$ V) Los valores del potencial del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ así obtenido se resumen en la Tabla 2.11.

Con los potenciales rédox de los pares $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-/4-}$ en los distintos medios podremos por fin obtener los valores de ΔG° que junto con los trabajos de acercamiento (Tabla 2.9) harán posible el cálculo de $\Delta G^\circ'$. Este cálculo se ha realizado a través de la siguiente ecuación:

Tabla 2.11.- Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, E° / V , respecto al ENH en distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	0.372	0.335
0.5	0.378	0.367	0.325
1.0	0.373	0.363	0.308
1.5	-	0.361	0.294
2.0	0.366	0.359	0.282
2.5	-	0.358	0.271
3.0	0.363	-	-
4.0	0.361	-	-
5.0	0.360	-	-
6.0	0.359	-	-

Tabla 2.12.- Energías libres, $\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en los distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	16.9	16.4
0.5	15.9	18.9	18.8
1.0	17.1	21.5	21.6
1.5	-	22.9	23.5
2.0	19.5	23.6	25.0
2.5	-	23.3	26.1
3.0	21.3	-	-
4.0	22.9	-	-
5.0	24.2	-	-
6.0	25.5	-	-

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + w_p - w_R = -F[E^{\circ'}(\text{Co}) - E^{\circ'}(\text{Fe})] + w_p - w_R \quad (24)$$

Los valores de $\Delta G^{\circ'}$ están recogidos en la Tabla 2.12. Una vez obtenidos $\Delta G^{\circ'}$ e ΔG^{\ddagger} (a partir de la ecuación 13), la obtención de λ a través de la ecuación 12 es sencilla. Los valores de λ se muestran en la Tabla 2.13.

A la vista de los datos reflejados en las tablas anteriores, pueden indicarse las causas del efecto salino negativo sobre k_{obs} . En principio (véanse Tablas 2.6 y 2.7) parece claro que k_{obs} decrece porque K_{IP} y k_{et} lo hacen al aumentar la concentración de sal en el medio de reacción. De hecho, ambas lo hacen en un orden de magnitud. La teoría clásica que trata los efectos salinos, como la que da lugar a la ecuación de Brönsted-Debye, sólo considera los efectos producidos por las sales sobre K_{IP} . En otras palabras, el tratamiento clásico considera que el proceso de activación del complejo precursor reflejado en la ecuación 2 está libre de efectos salinos. Esta consideración, de acuerdo con los datos que aparecen en la Tabla 2.7, parece incorrecta ya que k_{et} también disminuye. Esto es debido a que tanto λ como $\Delta G^{\circ'}$ aumentan, esto es, la reorganización del disolvente (λ_0) requiere más energía (libre) y la reacción se vuelve menos favorable desde un punto de vista termodinámico (véanse Tablas 2.12 y 2.13).

El hecho de que la reacción sea menos favorable, termodinámicamente, es consecuencia directa de que el donador es un anión y el aceptor un catión. Eso implica que el complejo de hierro es menos reductor y el complejo de cobalto se hace menos oxidante en presencia de sales (véanse Tablas 2.4 y 2.11).

Tabla 2.13.- Energías libres de reorganización, $\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en los distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	284.3	289.3
0.5	285.2	285.7	291.3
1.0	286.8	290.5	291.6
1.5	-	294.4	291.7
2.0	291.7	293.4	291.5
2.5	-	296.4	291.2
3.0	297.1	-	-
4.0	300.6	-	-
5.0	304.4	-	-
6.0	309.8	-	-

Este comportamiento se comprende claramente a la vista de la expresión del potencial estándar formal:

$$E^{o'} = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \quad (25)$$

En el caso del complejo de cobalto, tanto γ_{ox} como γ_{red} disminuyen al aumentar la concentración salina, debido a que los dos componentes de este par rédox son estabilizados por la sal. Sin embargo, esta disminución es más acusada en el caso de γ_{ox} debido a la mayor carga de la forma oxidada del par. Justamente lo contrario ocurre en el caso del par aniónico ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) ya que ahora, el valor (absoluto) de la carga es mayor para la especie reducida. Es interesante destacar que los términos de trabajo ($w_p - w_R$) contribuyen positivamente al valor de $\Delta G^{o'}$, pero esa contribución se hace menor a medida que la concentración salina aumenta (véase Tabla 2.9.) por lo que a

concentraciones salinas suficientemente altas, $\Delta G^{\circ'}$ está muy próximo a ΔG° .

El aumento de λ (Tabla 2.13) también contribuye al efecto salino negativo sobre k_{et} (y k_{obs}). De hecho, las variaciones de λ y de $\Delta G^{\circ'}$ son del mismo orden de magnitud (salvo para el Na_2SO_4). Obviamente, el aumento de λ causado por el aumento de la concentración salina proviene de la reorganización de la nube iónica del complejo precursor en el proceso de activación.

Desde un punto de vista *cualitativo*, el aumento de λ es concordante con las predicciones hechas por el tratamiento de los efectos salinos sobre k_{et} de las reacciones de transferencia electrónica¹⁹. Según este tratamiento λ_{atm} (que es la parte de la energía de reorganización que corresponde a la reorganización de la nube iónica) viene dada por:

$$\lambda_{atm} = \frac{N_A e^2}{d_{AD}} \left[\frac{\kappa a - 1 + \exp(-\kappa a)}{(1 + \kappa a)\epsilon_s} \right] \quad (26)$$

En esta ecuación se considera implícitamente que los radios del donador y del aceptor son iguales y su valor es "a"; ϵ_s es la constante dieléctrica estática de la disolución. Desafortunadamente los valores de λ_{atm} calculadas de esta forma no pueden ser comparados con las variaciones de λ obtenidas a partir de los datos experimentales, debido a que esta ecuación sólo describe adecuadamente la energía de reorganización de la nube iónica para disoluciones diluidas, en las que el modelo de Debye-Hückel es válido. De todas formas, la expresión predice para λ_{atm} un aumento con la concentración salina, lo que está en concordancia (cualitativamente) con los datos que se muestran en la Tabla 2.13.

En conclusión, en este capítulo se ha demostrado que el efecto salino negativo observado para la reacción de transferencia electrónica entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ es consecuencia de:

- a) Un descenso de la constante de equilibrio K_{IP} correspondiente a la formación del complejo precursor.
- b) Un descenso de la constante de transferencia electrónica unimolecular k_{et} correspondiente al proceso complejo precursor \rightarrow complejo sucesor, debido a que la reacción se hace menos favorable y a que aumenta la energía de reorganización.

Se ha evaluado la contribución de los diferentes factores que influyen sobre k_{obs} , como función de la concentración salina, lo que ha permitido definir la función $\Phi(c)$. Esta función da la influencia de las sales sobre K_{IP} (y sobre los términos de trabajo). La definición de esta función permite pensar que pueda ser de utilidad para estudios posteriores en disoluciones salinas concentradas.

Finalmente se debe señalar que la interpretación que se propone del efecto salino negativo producido por ΔG° implica que este factor dará origen a un efecto positivo sobre k_{et} (y quizás sobre k_{obs}) para una reacción de transferencia electrónica anión/catión cuando el oxidante sea el anión. De hecho un efecto salino positivo para una reacción entre iones de carga opuesta de este tipo ya ha sido observado ²⁰. Por supuesto, la teoría clásica es incapaz de explicar estos efectos salinos positivos para reacciones entre iones de signo opuesto.

2.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) J. N. Brønsted, *Z Physik. Chem.*, 1922, **102**, 169.
- 2) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155, y referencias incluidas.
- 3) N. S. Hush, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 962.
- 4) a) N.E. Dixon, W.G. Jackson, M.J. Lancaster, G.A. Lawrence y A.M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**,470; b) J. M. Malin, D. A. Ryan, T. V. O`Halloran, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2097; c) R.J. Balahura, comunicación personal.
- 5) C. Creutz y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1086.
- 6) A. Rodríguez, S. López, M. C. Carmona-Guzmán, F. Sánchez y C. Piazza, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1986, 1256.
- 7) D. Gastwick y A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7347.
- 8) E. Roldán, M. Domínguez y D. González-Arjona, *Comput. Chem.*, 1986, **10**, 187.
- 9) a) A. Rodríguez, P. López-Cornejo, P. Pérez, F. Muriel, F. Sánchez y J. Burgess, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1999, 485.
- 10) P. Pérez, R. Jiménez, P. López y F. Sánchez, *Current Topics in Solution Chemistry*, 1997, **2**, 49, y referencias incluidas.
- 11) J. O´M. Bockris, A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1970; Vol. I, p. 132.
- 12) J. C. Curtis y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1562.
- 13) R. A. Marcus y N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, **811**, 265.
- 14) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1271.
- 15) E. S. Dodsworth y A. B. P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **119**, 61.
- 16) E. S. Dodsworth y A. B. P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 152.
- 17) H. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belsen y A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**,85.

- 18) F. Sánchez, P. Pérez-Tejeda, F. Pérez y M. López-López, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1999, 3035.
- 19) E. D. German y A. M. Kuznetsov, *Elektrokhimiya*, 1987, **23**, 1560.
- 20) E. Muñoz, M. M. Graciani, R. Jiménez, A. Rodríguez, M. L. Moyá y F. Sánchez, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1994, **26**, 299.

**CAPÍTULO 3 EFECTOS DEL DISOLVENTE SOBRE LA
REACCIÓN DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA ENTRE LOS COMPLEJOS
[Fe(CN)₆]⁴⁻ y [Co(NH₃)₅(pz)]³⁺**

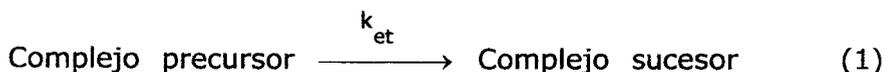
3.1.- INTRODUCCIÓN

Los efectos del disolvente sobre las reacciones de transferencia electrónica pueden ser interpretados mediante tres modelos distintos. Dos de estos modelos son generales, es decir, pueden aplicarse a cualquier tipo de reacción considerada. El primero de ellos está basado en el modelo primitivo, que considera a los reactivos como esferas rígidas caracterizadas por sus cargas y su radio. Asimismo, considera al disolvente como un dieléctrico continuo caracterizado por una constante dieléctrica estática característica¹. En este modelo el efecto del disolvente sobre la reacción se reduce al efecto que produce sobre la formación del complejo precursor, que es un proceso controlado por difusión (es decir, sólo considera el efecto del disolvente sobre K_{IP}). A la vista de esto, obviamente, este modelo no es capaz de explicar los diferentes efectos que se producen en disolventes que poseen la misma

constante dieléctrica, es decir, no explica los efectos específicos del disolvente. Por otra parte, teniendo en cuenta las consideraciones realizadas en el capítulo anterior, no es de esperar que funcione bien en el caso de las reacciones de transferencia electrónica.

Un segundo modelo general hace hincapié en los posibles efectos específicos del disolvente. Este modelo está basado en el uso de los parámetros de polaridad del disolvente y su éxito ha sido demostrado con frecuencia². Sin embargo, para obtener dichos parámetros de polaridad es necesario emplear algún tipo de *reactivo prueba*, de tal manera que en este modelo se considera implícitamente que los factores que influyen en la solvatación del reactivo prueba son los mismos que afectan a la solvatación de los reactivos considerados, y de los estados de transición correspondientes, para una reacción dada. En este caso, el modelo puede fallar si, por ejemplo, en un medio de reacción constituido por una mezcla de disolventes el reactivo prueba y algunas de las especies que participan en la reacción están solvatados preferencialmente por diferentes componentes de la mezcla de disolventes.

El tercer modelo, específico para reacciones de transferencia electrónica, está basado en el uso del tratamiento de Marcus-Hush para este tipo de procesos^{3,4}. Según este tratamiento, los efectos del disolvente sobre la reactividad (de hecho sobre la energía libre de activación) dependen de los cambios producidos por el disolvente sobre dos parámetros: la energía libre de reacción y la energía libre de reorganización. En el capítulo anterior, se aclaró que estas energías libres corresponden al proceso:



en lugar de



Como se explicó con anterioridad (véase capítulo 2) para aplicar dicho tratamiento es necesario separar la constante de transferencia electrónica, k_{et} , de la constante de velocidad experimental, k_{obs} . En este capítulo, como se verá en la Parte Experimental, se ha obtenido k_{et} directamente, gracias a que las cargas de los reactivos eran altas y de signo opuesto. Se demostrará que en el caso estudiado, los cambios en la reactividad provienen, principalmente, de los efectos del disolvente sobre la energía libre del proceso descrito en la ecuación 1. De hecho, se ha encontrado que los cambios en la energía de reorganización son bastante pequeños. También se dará una explicación para este hecho.

3.2.- PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1.- Reactivos

Todos los reactivos utilizados han sido descritos en el capítulo anterior. La sal NaClO_4 utilizada en las medidas electroquímicas fue de la marca Sigma-Aldrich P.A.

Los estudios cinéticos y las medidas electroquímicas se han realizado en mezclas agua-codisolvente orgánico. Los codisolventes empleados fueron: metanol, etilenglicol, terc-butanol y glucosa de la marca Merck P.A. y fueron utilizados sin ninguna purificación posterior. Las mezclas se prepararon por pesada. Las constantes dieléctricas, ϵ_s , a 298.2 K de dichas mezclas aparecen reflejadas en las Tablas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6. Los tantos por ciento en peso del componente

orgánico de los disolventes para cada constante dieléctrica se tomaron de la literatura ⁵.

3.2.2 Cinéticas

Las experiencias cinéticas se realizaron en un espectrofotómetro Stopped-Flow de Hi-Tech. Este espectrofotómetro puede seguir reacciones que tengan una duración de 5 segundos como máximo. Para aquellos que superaban este tiempo, se utilizó un accesorio de mezclado rápido manual Hi-Tech con un espectrofotómetro Hitachi 150-20 UV-visible, ya que el tiempo de vida media del proceso era comparable al tiempo de mezclado. Para mantener constante la temperatura de las muestras se utilizó un termostato Julabo U-3 que permitió fijar la temperatura en 298.2 ± 0.1 K.

Las medidas cinéticas se efectuaron midiendo los cambios de la absorbancia a 420 nm, que corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ formado durante la reacción⁶.

La concentración en la mezcla de reacción del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ fue siempre 6.0×10^{-4} mol dm^{-3} mientras que la del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ fue siempre 6.0×10^{-3} mol dm^{-3} .

Como se explicó en el capítulo anterior, el producto resultante de la reacción precipita, por lo que se añadió a las disoluciones de reactivos $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ para prevenir dicha perturbación. En todas las experiencias se utilizó una concentración de 1.8×10^{-3} mol dm^{-3} para esta especie.

La fuerza iónica muestra una clara influencia sobre la constante de velocidad observada según se vio en el capítulo anterior. Para evitar esta influencia, se trabajó siempre a una fuerza iónica constante e igual a $0.069 \text{ mol dm}^{-3}$, que es la que corresponde a los propios reactivos y al $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ añadidos en las condiciones de medida.

Las constantes de velocidad fueron obtenidas a partir de las pendientes resultantes de representar $\ln(A_\infty - A_t)$ frente al tiempo, donde A_∞ y A_t son las absorbancias correspondientes al final de la reacción y a un tiempo t , respectivamente. La reproducibilidad entre las constantes de velocidad observadas fue mejor del 5%.

De acuerdo con el esquema propuesto para esta reacción (véase ecuación 5 del capítulo anterior), cuando uno de los reactivos está en gran exceso con respecto al otro, la constante de velocidad experimental depende de la concentración del reactivo en exceso según la ecuación:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K_{\text{IP}} [\text{D}]}{1 + K_{\text{IP}} [\text{D}]} \quad (3)$$

donde $\text{D} = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. En la ecuación anterior K_{IP} es la constante de equilibrio de formación del complejo precursor y k_{et} es la constante de velocidad de transferencia electrónica del proceso.

Esta expresión predice un comportamiento de saturación cuando se cumple que $K_{\text{IP}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \gg 1$, y en el límite:

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

En las condiciones de fuerza iónica utilizada en este estudio, $I = 0.069 \text{ mol dm}^{-3}$, se ha comprobado que para las concentraciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el intervalo comprendido entre $4.0 \times 10^{-3} - 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, para el agua y para los demás disolventes se cumple la ecuación 4. Consecuentemente, las experiencias cinéticas dan directamente la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} . Estas constantes se encuentran resumidas en la Tabla 3.1, donde también se incluye el factor de Pekar, γ , para cada mezcla. Este factor viene dado por la expresión:

$$\gamma = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \quad (5)$$

donde n es el índice de refracción de las mezclas⁷.

3.2.3.- Electroquímica

Para las medidas electroquímicas se utilizó la técnica de voltametría cíclica lineal descrita en el capítulo anterior. El sistema electroquímico, la célula y los electrodos usados son también los descritos con anterioridad. La concentración empleada para las medidas electroquímicas del par rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ fue siempre $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. La fuerza iónica se ajustó hasta un valor de 0.1 mol dm^{-3} con

Tabla 3.1.- Constantes de velocidad en s^{-1} para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, k_{et} , constantes dieléctricas, ϵ_s , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	γ	k_{et}
Agua			
0.00	78.5	0.5505	0.17
Agua / metanol			
5.68	76	0.5486	0.28
10.20	74	0.5472	0.36
18.37	70	0.5445	0.52
26.53	66	0.5419	0.82
30.64	64	0.5406	1.10
Agua / etilenglicol			
9.00	76	0.5421	0.26
15.60	74	0.5369	0.34
28.80	70	0.5253	0.57
42.00	66	0.5139	0.79
48.00	64	0.5086	1.13
58.40	60	0.4997	1.25
Agua / terc-butanol			
2.94	76	0.5474	0.25
5.29	74	0.5459	0.27
10.00	70	0.5401	0.34
14.60	66	0.5364	0.43
16.90	64	0.5347	0.48
21.49	60	0.5295	0.52
Agua / glucosa			
10.87	76	0.5371	0.18
17.92	74	0.5272	0.17
31.43	70	0.5086	0.16
43.14	66	0.4914	0.15
48.17	64	0.4834	0.15

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

NaClO₄. Los valores de los potenciales del par rédox [Ru(NH₃)₅(pz)]^{3+/2+} fueron tomados de un trabajo previo⁸.

No se realizaron correcciones para los potenciales de unión líquida ya que los potenciales fueron utilizados para obtener la energía libre de reacción a partir de las diferencias de estos potenciales. Este hecho hace que la contribución de estos potenciales de unión líquida cancelen.

En las Tablas 3.2. y 3.3. se recogen los potenciales estándar formales, E^{o'}, frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares [Fe(CN)₆]^{3-/4-} y [Ru(NH₃)₅(pz)]^{3+/2+} en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados. Estos valores se obtienen corrigiendo los potenciales rédox medidos del efecto de la fuerza iónica (desde un valor de I= 0.1 mol dm⁻³ correspondiente a las medidas electroquímicas hasta I= 0.069 mol dm⁻³, el valor de esta en las experiencias cinéticas). Para esta corrección se empleó la ecuación de Debye-Hückel extendida.

Tabla 3.2.- Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, E° , frente al electrodo normal de hidrógeno en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	E° / V
Agua		
0.00	78.5	0.449
Agua / metanol		
5.68	76	0.409
10.20	74	0.397
18.37	70	0.375
26.53	66	0.354
30.64	64	0.343
Agua / etilenglicol		
9.00	76	0.428
15.60	74	0.416
28.80	70	0.393
42.00	66	0.370
48.00	64	0.359
58.40	60	0.341
Agua / terc-butanol		
2.94	76	0.418
5.29	74	0.413
10.00	70	0.393
14.60	66	0.390
16.90	64	0.389
21.49	60	0.386
Agua / glucosa		
10.87	76	0.439
17.92	74	0.442
31.43	70	0.449
43.14	66	0.454
48.17	64	0.457

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 3.3.- Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, $E^{\circ'}$, frente al electrodo normal de hidrógeno en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$E^{\circ'}$ / V
Agua		
0.00	78.5	0.512
Agua / metanol		
5.68	76	0.533
10.20	74	0.536
18.37	70	0.539
26.53	66	0.540
30.64	64	0.541
Agua / etilenglicol		
9.00	76	0.529
15.60	74	0.528
28.80	70	0.530
42.00	66	0.532
48.00	64	0.533
58.40	60	0.535
Agua / terc-butanol		
2.94	76	0.530
5.29	74	0.529
10.00	70	0.530
14.60	66	0.532
16.90	64	0.534
21.49	60	0.536
Agua / glucosa		
10.87	76	0.528
17.92	74	0.533
31.43	70	0.538
43.14	66	0.542
48.17	64	0.543

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

3.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se explicó en la introducción de esta memoria, desde la aparición del modelo basado en el uso de los tratamientos de Marcus³, Hush⁴ y otros⁹, el papel esencial que juega el disolvente en las reacciones de transferencia electrónica se comprende perfectamente. Estos tratamientos, como se ha repetido con anterioridad, están referidos exclusivamente a la constante de transferencia electrónica, k_{etr} (ecuación 1) en lugar de a la constante de velocidad experimental, k_{obsr} , correspondiente a la ecuación 2. En las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo este estudio las experiencias cinéticas dan directamente (véase Parte Experimental) la constante de transferencia electrónica, k_{et} .

Para el análisis de los resultados partimos de nuevo de la ecuación:

$$k_{\text{et}} = \kappa_{\text{el}} \nu_n \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (6)$$

con:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^{0'})^2}{4\lambda} \quad (7)$$

La energía libre de Gibbs de activación del proceso de transferencia electrónica se obtuvo, como en el capítulo anterior, a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{k_{\text{et}}}{6.2 \cdot 10^{12}} \quad (8)$$

$\Delta G^{0'}$ se obtuvo usando la ecuación:

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + w_P - w_R \quad (9)$$

donde w_R y w_P son los trabajos de formación del complejo precursor a partir de los reactivos y del complejo sucesor a partir de los productos respectivamente. Para los cálculos de estos trabajos, se ha utilizado el tratamiento de Eigen-Fuoss^{10,11}:

$$w = \frac{z_A z_D e^2 N_A}{\epsilon_S d_{AD} (1 + \kappa d_{AD})} \quad (10)$$

donde z_A y z_D son las cargas de los dos reactivos, considerados sus signos, e es la carga del electrón, N_A es el número de Avogadro, d_{AD} es

la distancia de máxima aproximación (se ha tomado un valor de 8 Å para esta distancia¹²) y κ es la inversa de la longitud de Debye:

$$\kappa = \left[\frac{8\pi N_A e^2 I}{1000 \epsilon_s k_B T} \right]^{1/2} \quad (11)$$

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

$$\Delta G^\circ = -nF \left[E^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz}) \right]^{3+/2+} \right) - E^\circ \left(\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]^{3-/4-} \right) \right] \quad (12)$$

Los potenciales del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ se han medido y sus valores se recogen en la Tabla 3.2. Los del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ se obtuvieron como se indicó en el capítulo anterior:

$$E^\circ \left(\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz}) \right]^{3+/2+} \right) = E^\circ \left(\left[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz}) \right]^{3+/2+} \right) - 0.116 \text{ V} \quad (13)$$

(el valor -0.116 V es la diferencia entre los potenciales rédox del par de cobalto y de rutenio en agua).

Los valores del potencial rédox del par de cobalto se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4.- Potenciales estándar formales del par rédox $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, E° , frente al electrodo normal de hidrógeno en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	E° / V
Agua		
0.00	78.5	0.396
Agua / metanol		
5.68	76	0.417
10.20	74	0.420
18.37	70	0.423
26.53	66	0.424
30.64	64	0.425
Agua / etilenglicol		
9.00	76	0.413
15.60	74	0.412
28.80	70	0.414
42.00	66	0.416
48.00	64	0.417
58.40	60	0.419
Agua / terc-butanol		
2.94	76	0.414
5.29	74	0.413
10.00	70	0.414
14.60	66	0.416
16.90	64	0.417
21.49	60	0.420
Agua / glucosa		
10.87	76	0.412
17.92	74	0.417
31.43	70	0.422
43.14	66	0.426
48.17	64	0.427

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Una vez conocidos ΔG° , w_p y w_R es inmediato obtener $\Delta G^{\circ'}$ utilizando la ecuación 9. Los valores así calculados aparecen en la Tabla 3.5. Por último, los valores de λ , que aparecen en la Tabla 3.6, fueron obtenidos a partir de ΔG° y de $\Delta G^{\circ'}$ aplicando la ecuación 7.

Los datos que aparecen en las Tablas 3.5 y 3.6 revelan la causa del incremento de k_{et} cuando aumenta la proporción de codisolvente en las mezclas de reacción. En este sentido, es importante recordar que esta constante de velocidad es una verdadera constante de velocidad (unimolecular) de transferencia electrónica. Dicha constante por tanto está libre de las contribuciones del proceso de difusión que dan lugar a la formación y disociación del complejo precursor, por lo que los efectos dieléctricos producidos por el disolvente que da la Teoría Clásica ¹ no están incluidos en ella.

Volviendo a los datos de las Tablas 3.5 y 3.6, parece evidente que el aumento de k_{et} es debido principalmente al hecho de que la reacción se hace más favorable, desde un punto de vista termodinámico, cuando aumenta la proporción de codisolvente en las mezclas de reacción. Por otra parte, este es el comportamiento esperado: un descenso de la constante dieléctrica del medio de reacción produce una desestabilización de los iones. Dicha desestabilización es mayor cuanto mayor sea el valor de la carga de los iones. Según lo expuesto anteriormente, la forma oxidada del par rédox $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ se desestabilizará más que la reducida, mientras que en el caso del otro par rédox ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$), ocurrirá lo contrario. Como consecuencia del análisis precedente y de acuerdo con la ecuación:

$$E^{\circ'} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \quad (14)$$

Tabla 3.5.- Valores de energía libre, ΔG° , para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Agua		
0.00	78.5	12.9
Agua / metanol		
5.68	76	7.3
10.20	74	5.9
18.37	70	3.9
26.53	66	2.2
30.64	64	1.3
Agua / etilenglicol		
9.00	76	9.5
15.60	74	8.6
28.80	70	6.6
42.00	66	4.5
48.00	64	3.6
58.40	60	2.1
Agua / terc-butanol		
2.94	76	8.4
5.29	74	8.2
10.00	70	6.5
14.60	66	6.4
16.90	64	6.4
21.49	60	6.3
Agua / glucosa		
10.87	76	10.7
17.92	74	10.6
31.43	70	11.1
43.14	66	11.7
48.17	64	12.0

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 3.6.- Valores de energía de reorganización, λ , obtenida a partir de ΔG^\ddagger y de $\Delta G^{\circ\prime}$, y según Marcus, λ_{calc} , y energías de reorganización en exceso, λ_{exc} (todas en kJ mol^{-1}) para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	λ	λ_{calc}	λ_{exc}
Agua				
0.00	78.5	284.3	284.3	0.0
Agua / metanol				
5.68	76	290.8	283.8	6.9
10.20	74	291.0	283.5	7.4
18.37	70	291.3	283.0	8.3
26.53	66	290.3	282.4	7.8
30.64	64	289.1	282.1	6.9
Agua / etilenglicol				
9.00	76	287.0	282.4	4.5
15.60	74	286.2	281.3	4.8
28.80	70	285.1	278.8	6.2
42.00	66	285.9	276.4	9.5
48.00	64	284.3	275.2	9.0
58.40	60	286.2	273.3	12.9
Agua / terc-butanol				
2.94	76	289.7	283.6	6.1
5.29	74	289.3	283.3	6.0
10.00	70	290.4	282.0	8.3
14.60	66	288.2	281.2	6.9
16.90	64	287.1	280.9	6.2
21.49	60	286.4	279.7	6.6
Agua / glucosa				
10.87	76	288.3	281.4	6.9
17.92	74	289.0	279.2	9.7
31.43	70	288.6	275.2	13.3
43.14	66	288.1	271.5	16.5
48.17	64	287.4	269.8	17.5

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

los valores de E° correspondientes al par rédox catiónico aumentarán y los correspondientes al par rédox aniónico disminuirán, es decir, el oxidante será más oxidante y el reductor más reductor.

Es de destacar que los valores de λ , obtenidos como se indicó anteriormente y que aparecen en la Tabla 3.6, son prácticamente constantes y, de hecho, mayores para las mezclas agua-codisolvente que para el agua, pese a que en ésta el factor de Pekar es mayor. Este resultado es inesperado ya que, como se mencionó con anterioridad, una de las contribuciones de λ , λ_o , depende del disolvente. De hecho, de acuerdo con la teoría de Marcus¹³ esta contribución, λ_o , es proporcional al factor de Pekar del disolvente:

$$\lambda_o = A\gamma \quad (15)$$

$$A = N_A e^2 \left\{ \frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{d_{AD}} \right\}$$

Para considerar esa cuestión, nos referiremos a los valores de λ calculados con la ecuación 15, λ_{calc} , que también aparecen en la Tabla 3.6. Estos valores se pueden expresar como:

$$\lambda_{calc} = \lambda_i + \lambda_o \quad (16)$$

Los valores de la energía de reorganización interna, se pueden calcular, según la aproximación de Marcus, a partir de las siguientes ecuaciones³:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_k f_k (\Delta d_k)^2 \quad (17)$$

$$f_k = \frac{2f_k^r f_k^p}{f_k^r + f_k^p} \quad (18)$$

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. En la Tabla 3.7 se recogen los Δd_k y las constantes de fuerza para reactivos y productos ⁴.

Tabla 3.7.- Datos de constantes de fuerza (dyn cm^{-1}) y de Δd_k (\AA) de los enlaces metal-ligando para los reactivos y productos de las transferencias electrónicas (térmicas y ópticas) que tienen lugar en los pares iónicos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Enlace	$10^{-5} f_k^a$	$10^{-5} f_k^r$	$10^{-5} f_k^p$	Δd_k
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{NH}_3$	1.70 ^b	2.45	1.30 ^b	0.22
	1.86 ^c		1.50 ^c	0.12
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{DMSO}$	7.60 ^b	11.6	5.70 ^b	0.17
	8.40 ^c		6.60 ^c	0.09
$\text{Co}^{\text{III/II}}-\text{pz}$	1.90 ^b	2.89	1.41 ^b	0.27
	2.10 ^c		1.63 ^c	0.15
$\text{Ru}^{\text{II/III}}-\text{CN}$	2.00	-	-	0.01
$\text{Fe}^{\text{II/III}}-\text{CN}$	2.00	-	-	0.01

^a Calculada a partir de la ecuación 18. ^b El complejo de Co^{II} es una especie de alto spin. ^c El complejo de Co^{II} es una especie de bajo spin.

A partir de los datos de la Tabla 3.7, y aplicando las ecuaciones que dan λ_i y f_k (ecuaciones 17 y 18), puede calcularse la energía de reorganización interna de la reacción de transferencia electrónica térmica que se está estudiando. Como el cobalto (II) resultante de la reacción de transferencia electrónica térmica es una especie de alto spin, se tomaron de la Tabla 3.7 los datos correspondientes a ese caso. El valor de λ_i obtenido para esta reacción es de $165.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Los valores para λ_o se calcularían según la teoría de Marcus mediante la ecuación 15. Sin embargo, el uso de esta ecuación ha sido cuestionado por Hupp y colaboradores¹⁵, que mantienen que d_{AD} debe ser considerada como la distancia efectiva de la transferencia electrónica y no como la distancia geométrica entre los centros de los reactivos. Por esta razón, en lugar de usar el factor A en la ecuación 15 se ha utilizado el siguiente valor:

$$A = \frac{(\lambda_o)_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda_i}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 215.08 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (19)$$

Por lo que λ_o para las distintas mezclas se obtienen a través de*:

$$(\lambda_o)_{\text{calc}} = 215.08 \cdot \gamma \quad (20)$$

De acuerdo con esto, los valores de la energía de reorganización pueden calcularse como sigue:

$$\lambda_{\text{calc}} = \lambda_i + 215.08 \cdot \gamma \quad (21)$$

* El empleo de esta ecuación lleva implícita la suposición de que la distancia efectiva para la transferencia electrónica es independiente del medio de reacción.

Estos valores, como es de esperar, decrecen cuando la proporción de disolvente orgánico aumenta en las mezclas de reacción.

Estos hechos, sugieren que hay una componente energética adicional en λ_0 que no se está teniendo en cuenta cuando se aplica la ecuación 15. Esta contribución adicional ha sido sugerida por Curtis y colaboradores¹² a partir de medidas termodinámicas y por Hupp y colaboradores¹⁶ para transferencias electrónicas ópticas en mezclas de disolventes. Es importante destacar que, como se indicó en la Introducción, la aplicación de la ecuación 15 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 preferencialmente al donador tiene una energía de ionización más baja que el otro componente, la transferencia del electrón desde el donador se favorecerá¹⁷.

Parece razonable sugerir, en principio, que la componente energética adicional debe tener su origen en los efectos de solvatación preferencial. De hecho, la ecuación que da λ_0 se obtiene considerando el disolvente como un medio continuo y, por tanto, no puede tener en cuenta una contribución con carácter molecular, como la debida a la solvatación preferencial. Esta contribución, λ_{exc} (energía de reorganización en exceso), puede explicarse teniendo en cuenta que, debido a la transferencia electrónica, las especies participantes cambian su carga. Esto trae como consecuencia una reorganización de las moléculas del disolvente, al menos en la primera capa de solvatación. 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, λ_{exc} , no está presente en disolventes puros.

Para la reacción estudiada, se han calculado los valores de λ_{exc} . Estos valores aparecen resumidos en la Tabla 3.6 y se determinaron a partir de la expresión:

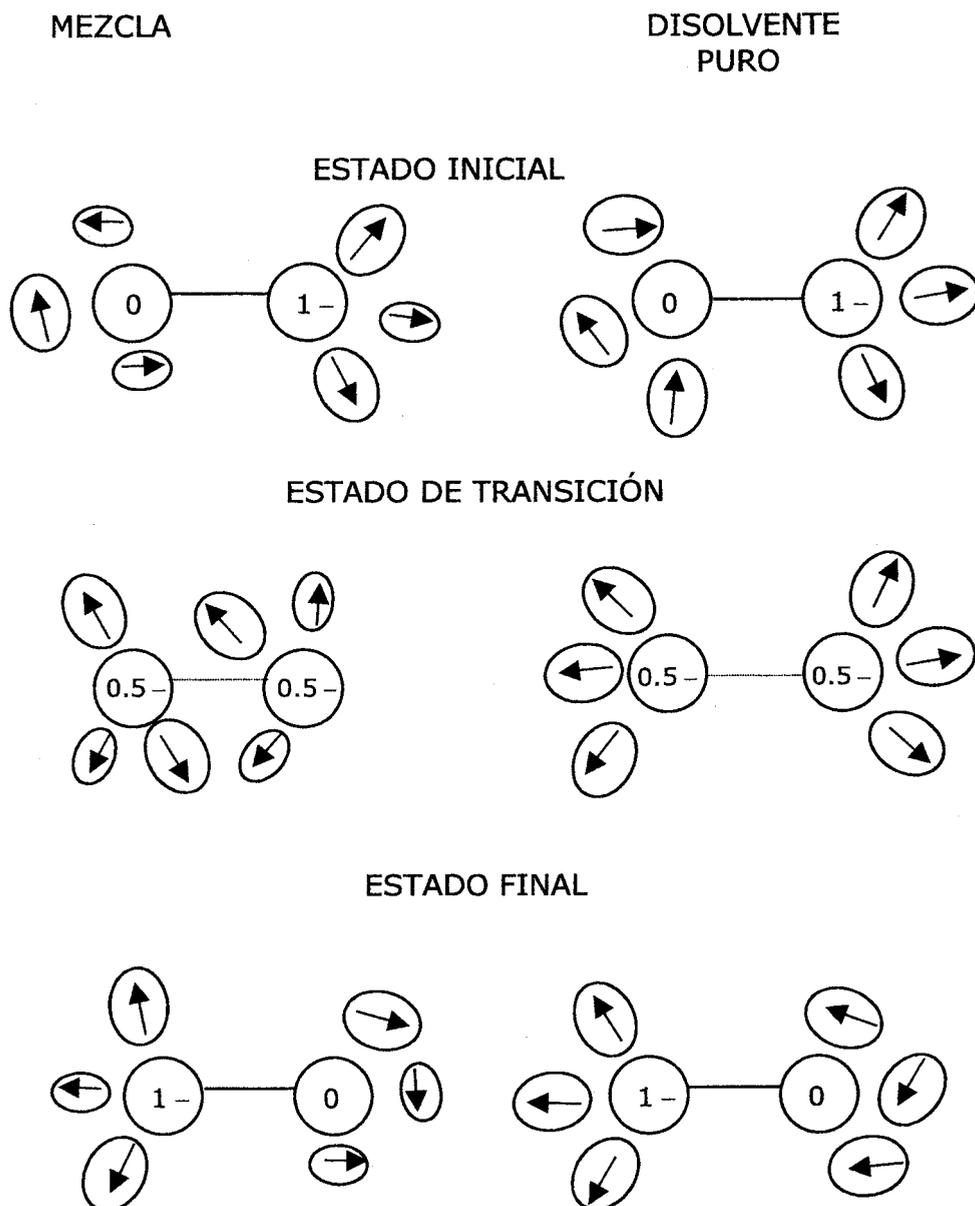
$$\lambda_{exc} = \lambda_o - (\lambda_o)_{calc} \quad (22)$$

donde $(\lambda_o)_{calc}$ son los valores de la energía libre de reorganización calculadas con la ecuación 20. Por tanto la expresión 22 se transforma en:

$$\lambda_{exc} = \lambda - \lambda_1 - 215.08 \cdot \gamma = \lambda - 165.9 - 215.08 \cdot \gamma \quad (23)$$

De los datos de λ_{exc} recogidos en la Tabla 3.6. se desprende que al aumentar la proporción de disolvente orgánico en la mezcla de reacción el valor de λ_{exc} aumenta. 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 el origen de esa 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 dicho proceso las especies participantes cambian su carga γ , 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

Figura 2.- Reorganización de las moléculas de un disolvente mixto y de un disolvente puro en un proceso de transferencia electrónica.



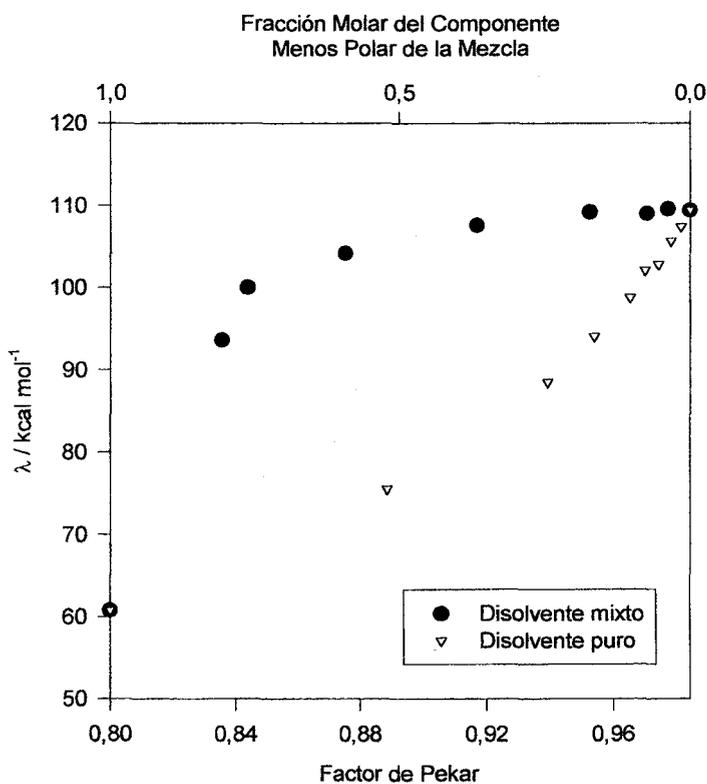
posición de las moléculas de los dos componentes del disolvente, y no sólo la polarización del mismo, debe ser intermedia entre las posiciones que corresponden a la solvatación (preferencial) de los estados inicial y final. Dicho con otras palabras: mientras que en un *disolvente puro* las moléculas del disolvente sólo cambian *su orientación* para adaptarse a la nueva distribución de cargas, en un *disolvente mixto* (mezcla) además de su orientación, las moléculas de los dos componentes cambian *su posición*. Este proceso se esquematiza en la Figura 2.

Los efectos de los fenómenos de solvatación preferencial sobre la energía de reorganización han sido también abordados por nuestro grupo a través de simulaciones de tipo Monte Carlo¹⁸. Estas simulaciones revelan que, en disolventes mixtos, la energía de reorganización es mayor que en disolventes puros con el mismo factor de Pekar que las mezclas. Esto se debe a que en el caso de las mezclas, los reactivos cargados están solvatados preferentemente por el componente más polar de la mezcla de tal manera que la zona que rodea al reactivo tiene un factor de Pekar *local* mayor que en la mezcla. Este hecho junto con el de traslación de moléculas del disolvente son los que explican la existencia de una componente extra de la energía de reorganización, λ_{exc} . Los resultados de una de estas simulaciones se representan en la Figura 3. La explicación que se ha dado para la energía de reorganización de exceso no sólo está de acuerdo con los cálculos de Monte Carlo. De hecho, estudios recientes de fluorescencia dinámica están de acuerdo con esta interpretación. En estos estudios se han encontrado desplazamientos espectroscópicos del máximo de la banda de fluorescencia relativamente lentos que han sido atribuidos al desplazamiento de las moléculas más polares de una mezcla de disolventes, cuando estas desplazan a las menos polares, en la primera

capa de solvatación de un soluto, como consecuencia de un cambio en la distribución de cargas de este, debido a una excitación electrónica¹⁹.

Para terminar este apartado volveremos a la idea establecida en páginas anteriores de que el aumento de k_{et} es debido principalmente al hecho de que la reacción se hace más favorable, desde un punto de vista termodinámico, al aumentar la proporción de codisolvente en las mezclas de reacción.

Figura 3.- Energías de reorganización de las moléculas de un disolvente mixto y de un disolvente puro en un proceso de transferencia electrónica.



Siguiendo el análisis realizado anteriormente, sería de esperar que para una reacción en la que el oxidante fuera un anión y el reductor un catión, se produjera un aumento de ΔG° , ya que en este caso, y según la ecuación 14, la disminución de la constante dieléctrica del medio produciría una desestabilización mayor en la forma reducida del aceptor que en la oxidada (y lo contrario en el donador). Según esto, el donador se vuelve menos reductor y el aceptor menos oxidante, haciendo que la reacción sea menos favorable desde un punto de vista termodinámico. De acuerdo con esto, para una reacción de este tipo sería de esperar una disminución de k_{et} . Los datos incluidos en la Tabla 3.8. confirman este análisis. Estos datos pertenecen a la oxidación de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ por $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ en mezclas agua-metanol, y se han tomado de la referencia 8.

Tabla 3.8.- Constantes de velocidad en s^{-1} para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar entre los complejos $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$, k_{et} , constantes dieléctricas, ϵ_s , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua-metanol a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	γ	k_{et}
0.00	78.5	0.5505	91.9
5.68	76	0.5486	78.0
10.20	74	0.5472	67.4
18.37	70	0.5445	48.7
26.53	66	0.5419	37.1
30.64	64	0.5406	32.1
39.50	60	0.5385	24.5

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Es de destacar, además que si la disminución de k_{et} es mayor que el aumento de K_{IP} (un aumento de esta constante es lo esperado para una reacción entre iones de signo contrario al bajar la constante dieléctrica del medio), k_{obs} podría bajar al disminuir la constante dieléctrica del medio, pese a ser los participantes en la reacción iones del signo opuesto. Esta situación, de hecho, se da en el caso de la oxidación del $[Ru(NH_3)_5(pz)]^{2+}$ con $S_2O_8^{2-}$. Los datos de esta reacción en diferentes mezclas agua-metanol se resumen en la Tabla 3.9²⁰.

Este hecho se interpretaría como una anomalía a la luz de la teoría clásica de los efectos del disolvente. La causa de ello, como ya se ha apuntado, es que dicha teoría considera que el acto reactivo propiamente dicho, esto es el paso del complejo precursor a complejo sucesor, es independiente del medio de reacción (en concreto de su constante dieléctrica). Eso, evidentemente, no es cierto para procesos de transferencia electrónica y no tiene por qué serlo en otro tipo de procesos.

Tabla 3.9.- Valores de k_{obs} ($10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), de K_{IP} ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$) y de k_{et} (s^{-1}) para la reacción de oxidación entre $[Ru(NH_3)_5(pz)]^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$ a 298.2 K en mezclas agua-metanol.

ϵ_s	k_{obs}	K_{IP}	k_{et}
76.0	1.071	6.78	158
74.0	0.849	7.06	120
70.0	0.678	7.68	88
66.0	0.563	8.42	67
64.0	0.484	8.85	55
60.0	0.374	9.86	38

Finalmente parece pertinente el siguiente comentario: formalmente, la ecuación de Brönsted²¹

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \quad (24)$$

puede justificar en este caso (y en cualquier caso puesto que en cierto modo esa ecuación *define* γ_{\ddagger}) los resultados obtenidos ya que el aumento de k_{obs} (o k_{et}) podría interpretarse siempre como una consecuencia de que el coeficiente de actividad de los reactivos (o del complejo precursor) crece más que el del estado de transición al aumentar la proporción de codisolvente en la mezcla. Esto podría justificarse admitiendo que es una consecuencia de que el estado de transición, aunque tiene la misma carga que el complejo precursor, es menos polar que este (ya que en el proceso de activación, a partir de los reactivos, hay neutralización, parcial, de carga). En todo caso una cuantificación de estos efectos, basada en el cálculo de los coeficientes de actividad sería difícil por las razones indicadas en el capítulo anterior.

Parece pertinente aclarar aquí que los efectos salinos, discutidos anteriormente también pueden interpretarse en términos cualitativos a partir de la ecuación de Brönsted. Al ser el estado de activación menos polar que el complejo precursor, este último se estabiliza más como consecuencia de la presencia de electrolitos y eso implica un efecto salino negativo. Por su parte, el decrecimiento de K_{IP} al aumentar la concentración salina sería consecuencia de que el complejo precursor tiene menos carga que los reactivos y, en consecuencia, se estabiliza menos que estos en presencia de sales.

De acuerdo con la discusión precedente, los disolventes, y en particular sus mezclas, tienen un efecto *asimétrico* sobre las reacciones

de transferencia electrónica. Con esto se quiere decir que una disminución de la constante dieléctrica del medio de reacción produce efectos opuestos sobre la energía libre de reacción para una reacción anión-catión dependiendo de qué especie actúe como oxidante y que especie actúe como reductor. Obviamente, este comportamiento del disolvente no es característico de mezclas pero si es esperable que sea más marcado en ellas debido al efecto de solvatación preferencial, el cual será, en general, diferente para los reactivos y para los productos.

En conclusión, en este capítulo se han obtenido los parámetros λ y ΔG° , que son los que controlan las cinéticas de los procesos de transferencia electrónica, a partir de una combinación de medidas cinéticas y termodinámicas.

El parámetro λ no cambia en estas mezclas como consecuencia de una contribución de energía adicional, λ_{exc} , debida a un fenómeno de solvatación preferencial de los reactivos.

Se ha demostrado que las variaciones de ΔG° , son las responsables de la variación de la reactividad de la reacción estudiada en mezclas agua-codisolvente.

Se ha discutido además por qué la influencia de la constante dieléctrica del medio de reacción produce efectos opuestos sobre la energía libre de reacción para una reacción anión-catión dependiendo de qué especie actúe como oxidante y qué especie actúe como reductor.

Una vez más, se ha demostrado la eficacia del modelo de Marcus a la hora de interpretar los efectos del disolvente sobre las reacciones de transferencia electrónica, ya que permite especificar que parámetro, ΔG° o λ , (y en qué medida) es el causante de la variación de la reactividad de la reacción, cosa que el modelo clásico no es capaz de hacer.

3.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) J. K. Laidler, *Chemical Kinetics*, Mc Graw-Hill, London, 1965.
- 2) C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*. Verlag Chemie. Weinheim. New York. 1979.
- 3) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155 y referencias incluidas.
- 4) N. S. Hush, *J. Chem. Phys.*, 1956, **28**, 962.
- 5) J. B. Hasted, *Water: A Comprehensive Treatise*, F. Francks (Ed.), Plenum Press, New York, 1973, Vol. II, p. 423.
- 6) A. Rodríguez, S. López, M. C. Carmona-Guzmán, F. Sánchez y C. Piazza, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1986, 1256.
- 7) P. Pérez-Tejeda, Ján Benko, M. López, M. Galán, P. López, M. Domínguez, M. L. Moyá y F. Sánchez, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1996, **92** (7), 1155.
- 8) P. Pérez-Tejeda, F. Franco, A. Sánchez, M. Morillo, C. Denk y F. Sánchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1271.
- 9) Consultar por ejemplo: I. Rips, J. Klafter y J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8857 y referencias incluidas.
- 10) M. Eigen, *Z. Physik. Chem. (N. F.)*, 1954, **1**, 176.
- 11) C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5059.
- 12) J. C. Curtis y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1562.
- 13) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 966.
- 14) F. Sánchez, P. Pérez-Tejeda, F. Pérez y M. López-López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 3035.
- 15) L. Karki, M. P. Lu y J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 15637.
- 16) J. T. Hupp y J. Weydert, *Inorg. Chem.*, 1996, **26**, 2657.
- 17) K. A. Anderson y S. Wherland, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3822.
- 18) C. Denk, M. Morillo, F. Sánchez-Burgos y A. Sánchez, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 473.
- 19) N. Agmon, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7256 y referencias recogidas en este trabajo.

- 20) F. Sánchez, A. Rodríguez, F. Muriel, J. Burgess y P. López-Cornejo, *Chem. Phys.*, 1999, **243**, 159.
- 21) J. N. Brønsted, *Z. Physik. Chem.*, 1922, **102**, 169.

CAPÍTULO 4. ESTIMACIÓN DE CONSTANTES DE VELOCIDAD CORRESPONDIENTES A LA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA ENTRE LOS COMPLEJOS $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ Y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ A PARTIR DE MEDIDAS ESTÁTICAS (ÓPTICAS Y TERMODINÁMICAS)

4.1.- INTRODUCCIÓN

El progreso en la comprensión de los procesos de transferencia electrónica y el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas, han sido la causa del creciente interés que ha surgido por relacionar las medidas espectroscópicas con las velocidades de reacción de este tipo de procesos^{1,2}. Los estudios en este campo se han centrado principalmente en reacciones en las que participan estados excitados^{3,4}. Sin embargo, son bastante escasos los estudios en los que la transferencia electrónica óptica se relaciona con la correspondiente transferencia electrónica térmica cuando el donador y el aceptor se encuentran en su estado fundamental. Además estos estudios sólo tratan el tema de forma cualitativa⁵⁻¹⁰.

La conexión entre las constantes de velocidad para el proceso de transferencia electrónica y los correspondientes espectros ópticos fue

establecida hace años por Hush¹¹, que obtuvo ecuaciones para la energía de reorganización, λ , y las energías libres de reacción, $\Delta G^{\circ'}$, en la función de la energía del máximo de las bandas de transferencia de carga metal-metal (MMCT), E_{op} , y la anchura de la banda a la semialtura de la misma, $\Delta\nu_{1/2}$. La relación que existe entre todas estas magnitudes puede comprenderse fácilmente a la vista de la Figura 4, donde se representa esquemáticamente las superficies de energía libre para un proceso de transferencia electrónica.

Si la respuesta del medio es lineal, las superficies de energía libre son parabólicas. De hecho, en el tratamiento de Marcus se considera que las parábolas de los estados de reactivos y productos (complejo precursor y complejo sucesor) tienen la misma curvatura¹².

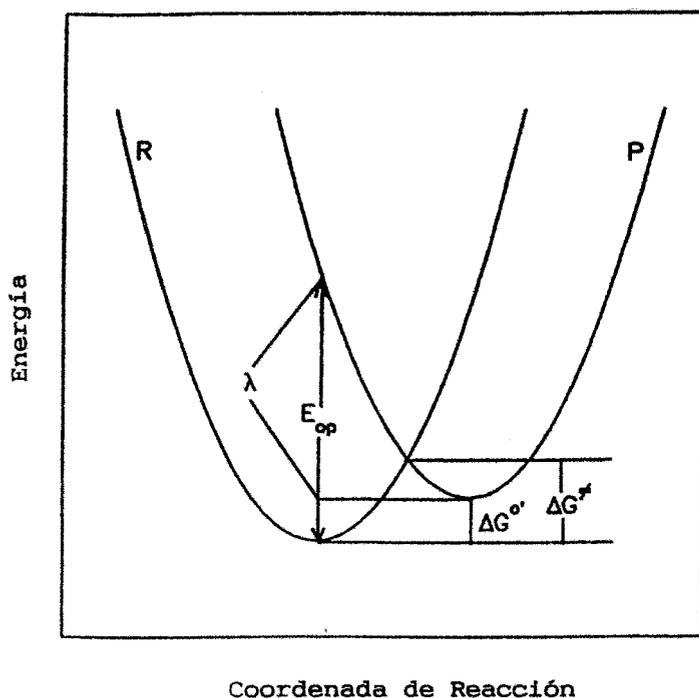
En esta aproximación se cumple que:

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^{\circ'} \quad (1)$$

y además que:

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

Figura 4.- Superficies de energía libre y magnitudes características para las transferencias electrónicas óptica (transición vertical) y térmica (movimiento del punto representativo a lo largo de la coordenada de reacción).



Las ecuaciones 1 y 2 apuntan la posibilidad de utilizar los parámetros espectroscópicos para obtener los parámetros relevantes de transferencia electrónica térmica. En efecto, E_{op} puede ser medido directamente y λ se puede obtener a partir de la anchura de la banda a la semialtura de la misma $\Delta\nu_{1/2}$, mediante la ecuación¹¹:

$$\lambda (\text{cm}^{-1}) = \frac{(\Delta\nu_{1/2})^2}{2295} \quad (\text{a } 298.2\text{K}) \quad (3)$$

de manera que se puede obtener la energía libre de activación para el proceso de transferencia electrónica térmica utilizando la ecuación 2.

No obstante, hay cierta controversia en relación con la ecuación 1, ya que está escrita en términos de energía (E_{op}) y de energía libre (ΔG° y λ). Por esta razón se ha señalado que en el segundo miembro de la ecuación 1, las magnitudes ΔG° y λ deberían ser sustituidas por los correspondientes términos energéticos. Sin embargo Marcus y Sutin¹³ han argumentado de una forma convincente que los parámetros ΔG° y λ pueden ser considerados energías libres, tal y como aparecen en la ecuación 1. En este sentido se puede argumentar que λ depende de las constantes dieléctricas ópticas y estáticas y que ΔG° depende principalmente de la constante dieléctrica estática. 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 , deben ser pequeños¹⁴.

Finalmente, en una transferencia electrónica óptica los núcleos se consideran *congelados*, por lo que el cambio de entropía debe ser:

$$\Delta S = R \ln \frac{\Omega^{exct}}{\Omega^{fund}} \quad (4)$$

donde Ω representa la multiplicidad de spin de los estados excitados y fundamental. Consecuentemente, el término de energía libre correspondiente al proceso óptico sería aproximadamente igual al producto RT , que es pequeño en comparación con los valores comunes de E_{op} y λ . Por consiguiente pueden tomarse ΔG° y λ como energías libres.

En la practica, sin embargo, el tratamiento de Hush, aunque da resultados cualitativamente correctos, no es completamente satisfactorio. La causa principal de ello es el fenómeno de

ensanchamiento no homogéneo de la banda^{9,15-17}. Este fenómeno tiene su origen en el hecho de que, en una fase condensada, las especies que absorben existen en un conjunto con entornos locales muy diversos (la llamada no homogeneidad microscópica del medio), de manera que la banda que se registra es, en realidad, la envolvente de una serie de ellas. Esto implica que su anchura es mayor de lo previsto por las fórmulas de Hush. Consecuentemente, la estimación de λ a partir de la ecuación 3, utilizando el valor experimental (medido) de $\Delta\nu_{1/2}$, implica una sobreestimación del valor de dicho parámetro, lo que provoca que el valor obtenido de la energía libre de activación por la ecuación 2 sea menor que el valor real⁹.

Por otro lado la ecuación 1 puede aplicarse en rigor solamente cuando la interacción entre centros donador y aceptor sea relativamente débil⁴. Una medida de esta interacción se puede obtener a partir del grado de deslocalización, α .

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 ecuación:

$$H_{ab} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{2.05 \times 10^{-2}}{d_{AD}} (\epsilon_{m\acute{a}x} \nu_{m\acute{a}x} \Delta\nu_{1/2})^{1/2} \quad (5)$$

donde $\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹) es la frecuencia del máximo de absorción de la banda, $\epsilon_{m\acute{a}x}$ es el coeficiente de extinción molar en dicho máximo y d_{AD} es la distancia de máxima aproximación entre el donador y el aceptor expresada en angstroms. En el sistema estudiado en el presente capítulo, el valor de H_{ab} nos indica que la ecuación 1 puede ser aplicada como se verá más adelante.

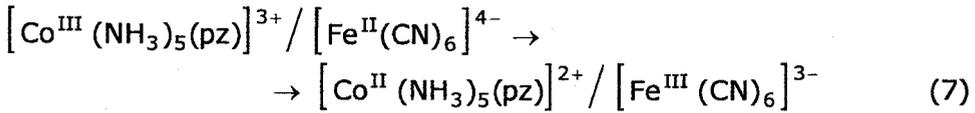
Por otra parte, el grado de deslocalización, α , está relacionado con H_{ab} a través de la ecuación:

$$\alpha^2 = \left(\frac{H_{ab}}{v_{m\acute{a}x}} \right)^2 \quad (6)$$

Para el par iónico $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (el sistema estudiado en el presente capítulo) se ha obtenido un valor para el elemento matriz del acoplamiento electrónico en agua de $H_{ab} = 465 \text{ cm}^{-1}$, para la energía del máximo de la banda de $v_{m\acute{a}x} = 2.69 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y para $\alpha^2 = 2.9 \times 10^{-4}$. De acuerdo con estos valores, el par iónico estudiado puede considerarse un sistema tipo II según la clasificación de Robin y Day¹⁸. En estas condiciones, la ecuación 1 puede aplicarse a la transferencia electrónica estudiada.

Volviendo a la consideración del objetivo buscado, la obtención de ΔG^\ddagger a partir de datos estáticos indicaremos que, como se ha explicado en párrafos anteriores, no es posible obtener el valor de la energía de reorganización a partir de la expresión 3. Para evitar este problema, se ha usado un procedimiento alternativo consistente en combinar medidas espectroscópicas y termodinámicas (ambas de carácter estático), de manera que se ha determinado el valor de E_{op} a partir de la banda de absorción y la energía libre de reacción a partir de medidas termodinámicas.

Este procedimiento se aplica en este capítulo, determinando las energías libres de activación del proceso estudiado en el capítulo anterior:



a partir de medidas estáticas (ópticas y termodinámicas). Las energías libres así obtenidas se comparan con las determinadas en el capítulo anterior mediante un procedimiento cinético convencional.

Para llevar a cabo este objetivo es importante seleccionar una reacción de transferencia electrónica libre de efectos dinámicos del disolvente. Una forma de excluir estos efectos es seleccionar una reacción donde la energía de reorganización interna λ_i , sea grande, como ocurre en el caso de las transferencias electrónicas en las que participan complejos de cobalto (III) como oxidante, ya que en estas condiciones el factor pre-exponencial de la constante de velocidad de transferencia electrónica se puede considerar independiente del disolvente¹⁹ (véase ecuación 5 del capítulo 1).

4.2.- PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1.- Reactivos

Los reactivos son los mismos que se describieron en los capítulos segundo y tercero. Las medidas se realizaron en las mismas mezclas de agua-codisolvente descritas en el capítulo anterior.

4.2.2.- Electroquímica

El procedimiento que se ha seguido para calcular ΔG^\ddagger a partir de medidas estáticas hace necesario conocer los potenciales rédox de los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$. La técnica de

medida (V.C.L.), el aparato y los electrodos se describieron en el segundo capítulo. Las concentraciones de los reactivos en las medidas fueron siempre $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Todas las medidas se hicieron con NaClO_4 como electrolito soporte a una concentración de 0.1 mol dm^{-3} . Los potenciales del par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ se tomaron de trabajos previos²⁰ como ya se ha indicado en el capítulo anterior.

En la Tabla 4.1. se recogen los potenciales estándar formales, E° , frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par, $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados. Los correspondientes a los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ aparecen en las Tablas 3.2. y 3.3. del capítulo anterior.

Estos valores se obtienen corrigiendo los potenciales rédox medidos del efecto de la fuerza iónica (desde un valor de $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ correspondiente a las medidas electroquímicas hasta $I = 0.069 \text{ mol dm}^{-3}$, el valor de esta en las experiencias cinéticas). Para esta corrección se empleó la ecuación de Debye-Hückel extendida.

4.2.3.- Espectros

Obviamente, la banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no puede ser obtenida debido a la reacción de transferencia electrónica térmica que tiene lugar entre los dos complejos metálicos. Por este motivo se ha estudiado la banda MMCT del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Tabla 4.1.- Potenciales estándar formales, $E^{o'}$, frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$E^{o'}$
Agua		
0.00	78.5	0.919
Agua / metanol		
5.68	76	0.909
10.20	74	0.897
18.37	70	0.875
26.53	66	0.854
30.64	64	0.843
Agua / etilenglicol		
9.00	76	0.912
15.60	74	0.903
28.80	70	0.883
42.00	66	0.863
48.00	64	0.854
58.40	60	0.839
Agua / terc-butanol		
2.94	76	0.925
5.29	74	0.919
10.00	70	0.908
14.60	66	0.895
16.90	64	0.891
21.49	60	0.887
Agua / glucosa		
10.87	76	0.918
17.92	74	0.921
31.43	70	0.926
43.14	66	0.931
48.17	64	0.933

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Se ha elegido este par iónico porque tiene una gran similitud con el par iónico objeto de estudio. La elección del complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ ha sido debida a que tanto los ligandos como las cargas de las especies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, son las mismas. De este modo, es razonable suponer que las energías de reorganización de los dos pares iónicos serán parecidas. Así, la única diferencia que existe (en principio) entre las energías de los máximos de las bandas de los pares iónicos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ proviene de la diferencia que hay entre los potenciales rédox de los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (véase la ecuación 1), los cuales sí pueden ser medidos.

Un procedimiento alternativo para obtener la banda MMCT del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sería hacerlo a una temperatura más baja, ya que la reacción de transferencia electrónica térmica que se da entre ambos complejos metálicos sería más lenta. Este método, que ha sido empleado por otros autores, fue descartado ya que al bajar la temperatura se produce un cambio en los parámetros dieléctricos de los disolventes los cuales, como es bien conocido, son críticos en relación con las cinéticas de los procesos de transferencia electrónica.

El espectro del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico usadas como medio de reacción se obtuvo en un espectrofotómetro Varian modelo Cary 500 Scan UV-Vis-NIR a $298.2 \pm 0.1\text{K}$.

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 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

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 fotosensibilidad²¹.

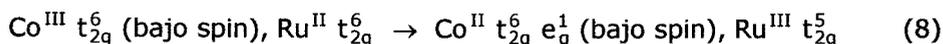
Para comprobar si la formación del par iónico es completa, se efectuaron algunas experiencias preliminares manteniendo constante la

concentración de complejo de cobalto, $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, y usando 4.0×10^{-3} y $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ del complejo de rutenio. De estos experimentos se dedujo que la formación del par iónico era prácticamente completa para las concentraciones anteriores, dada la reproducibilidad de la longitud de onda del máximo de la banda ($\pm 1.00 \text{ nm}$), de la anchura de la 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. 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/terc-butanol, $\epsilon_s=66$.

Los espectros de la banda MMCT del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico fueron obtenidos mediante la sustracción de los espectros de los reactivos del espectro correspondiente a la mezcla de estos. En la Figura 6 se recoge un ejemplo típico de esta banda.

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 $\epsilon_{\text{máx}} = 123 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ que es independiente de la cantidad de codisolvente orgánico añadido al medio.

Es importante señalar que esa banda de transferencia de carga metal-metal corresponde al proceso:



En la Tabla 4.2. se muestran los valores de la longitud de onda máxima de la banda MMCT, $\lambda_{\text{máx}}$, y de la energía correspondiente al máximo de la banda, $E_{\text{op}}^{\text{exp}} = h\nu_{\text{máx}}$, en los diferentes medios.

Figura 5.- Espectros para la mezcla agua/terc-butanol $\epsilon_s=66$: $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ (—); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ (—); y espectro resultante al mezclar dichos reactivos (—).

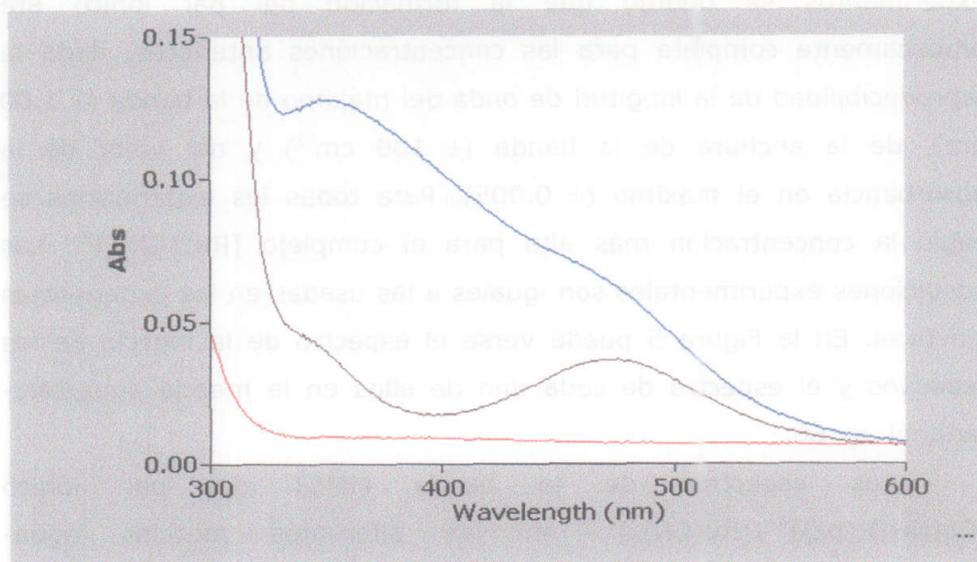


Figura 6.- Banda MMCT del par iónico $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en la mezcla agua/terc-butanol $\epsilon_s=66$.

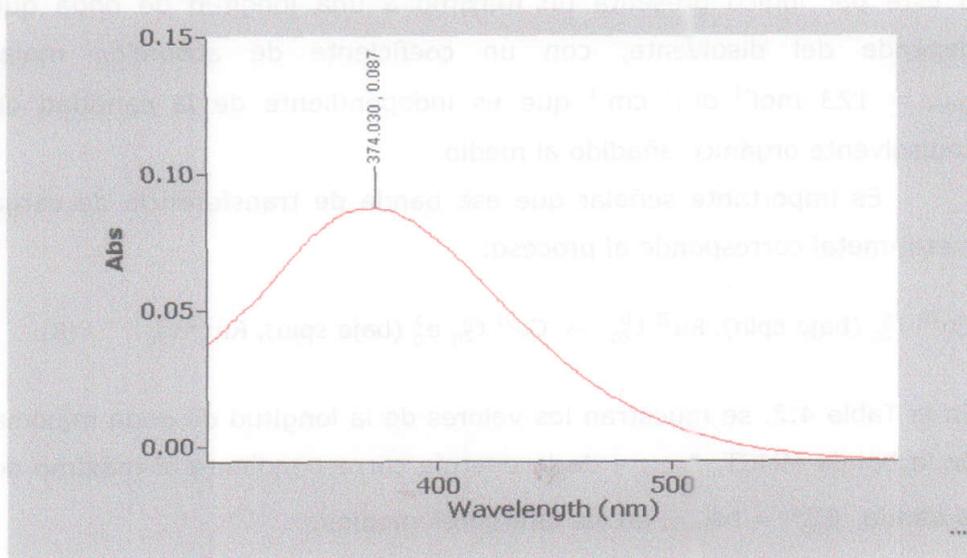


Tabla 4.2.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ / nm ^b	$E_{\text{op}}^{\text{exp}}$ / kJ mol ⁻¹
Agua		
0.00	373.00	320.6
Agua / metanol		
5.68	372.03	321.5
10.20	374.03	319.8
18.37	369.03	324.1
26.53	368.03	325.0
30.64	376.30	317.8
Agua / etilenglicol		
9.00	373.03	320.6
15.60	374.01	319.8
28.80	375.03	318.9
42.00	377.89	316.5
48.00	380.01	314.7
58.40	383.01	312.3
Agua / terc-butanol		
2.94	373.03	320.6
5.29	369.89	323.3
10.00	372.03	321.5
14.60	374.03	319.8
16.90	370.03	323.2
21.49	369.88	323.3
Agua / glucosa		
10.87	374.03	319.7
17.92	371.89	321.6
31.43	371.03	322.3
43.14	371.89	321.6
48.17	372.88	320.7

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

^b $\lambda_{\text{máx}}$ = longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de la banda MMCT.

4.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para calcular la energía libre de activación correspondiente al proceso descrito en la ecuación 7 a través de la ecuación 2, es necesario conocer E_{op} y $\Delta G^{o'}$, sin embargo, el valor de E_{op}^{exp} que aparece en la Tabla 4.2. corresponde a la banda MMCT del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ en vez de la del par iónico objeto de estudio $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Por este motivo, E_{op}^{exp} debe ser corregida.

Por otra parte, como se ha explicado en capítulos precedentes, $\Delta G^{o'}$ se obtiene mediante la expresión:

$$\Delta G^{o'} = \Delta G^{\circ} + w_p - w_R \quad (9)$$

siendo w_p y w_R los trabajos de acercamiento de los que se ha hablado ampliamente con anterioridad. Estos términos de trabajo se pueden calcular de acuerdo al tratamiento de Eigen-Fuoss^{22,23} (véase el capítulo anterior).

La energía libre de reacción, ΔG° , correspondiente al proceso Reactivos \rightarrow Productos, es función de los potenciales rédox de los pares donador y aceptor:

$$\Delta G^\circ = -nF \left[E^\circ \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+} \right) - E^\circ \left([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} \right) \right] \quad (10)$$

El potencial rédox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ha sido medido directamente como se indicó en la parte experimental del capítulo anterior. Los valores obtenidos de dichos potenciales para los diferentes medios de reacción están resumidos en la Tabla 3.2. del capítulo anterior. Sin embargo, los potenciales rédox del donador no pueden ser obtenidos experimentalmente como ya se ha explicado debido a su irreversibilidad electroquímica. Por este motivo, como se indicó en los capítulos precedentes, se ha seguido un procedimiento alternativo para obtener ΔG° : la estimación del potencial del complejo de cobalto (III) mediante el método de Lever y mediante un procedimiento que se describe seguidamente. Ambos métodos conducen a resultados muy parecidos.

En resumen, para llevar a cabo el cálculo de la energía libre de activación del proceso estudiado, ΔG^\ddagger , necesitamos:

- a) Determinar la energía libre de reacción de transferencia electrónica térmica, ΔG° (obteniendo previamente el potencial rédox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$).
- b) Corregir la energía del máximo de la banda MMCT, E_{op}^{exp} , para obtener E_{op} .

4.3.1.- Determinación de ΔG° en agua a partir de medidas espectroscópicas (véase esquema de la página siguiente)

Para ilustrar este proceso considérese la Figura 4 (apartado 4.1.). En dicha figura se muestra la superficie de energía libre correspondiente a un proceso de transferencia electrónica. Esta superficie corresponde a la intersección de dos superficies parabólicas, que pertenecen 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 los procesos de transferencia electrónica^{12,24}.

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^{\ddagger} , que se muestra en la figura, siendo k_{et} la constante de velocidad que caracteriza dicho proceso. La otra posibilidad consiste en una transición vertical que da lugar a los productos en estado excitado. 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 aspecto más importante de esta representación es que los parámetros relevantes de ambos procesos (térmico y óptico) están relacionados. Esta relación se expresa matemáticamente a través de la ecuación 1.

Esta relación es la base de un procedimiento indirecto que permite la consecución del objetivo buscado. Este procedimiento se detalla a continuación.

Esquema I.- Determinación de ΔG° de una transferencia electrónica térmica a partir de medidas espectroscópicas.

$$(\Delta G^{\circ})_I - (\Delta G^{\circ})_{II} = [(E_{op})_I - (E_{op})_{II}] - [(\lambda)_I - (\lambda)_{II}]$$



$$(\lambda)_I - (\lambda)_{II} = (\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II}$$

$$(\Delta G^{\circ})_I = [(E_{op})_I - (E_{op})_{II}] - [(\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II}] + (\Delta G^{\circ})_{II}$$

(a)

(b)

(a)



Corrección de la diferencia entre las energías libres de los complejos de Co^{II} de alto spin y bajo spin térmicamente equilibrados resultantes de la transferencia óptica y térmica, ΔE_i (ref. 27)

$$\Delta G^{\circ}$$

(a) Medido; (b) Calculado a través de las ecuaciones 17 y 18 del capítulo 3 y de los datos de la Tabla 3.7. del mismo capítulo.

La especie estable del par rédox del cobalto, esto es, el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$, forma con el complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ un par iónico que presenta una banda de transferencia de carga metal-metal característica en agua. Esta banda tiene un máximo en agua a 373.0 nm. De igual modo, el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+}$ forma también un par iónico con el complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$. En este caso, el máximo de la banda de transferencia de carga metal-metal en agua aparece a 375.8 nm.

Para estas dos transferencias electrónicas, I y II, respectivamente y de acuerdo con la ecuación 1 se obtiene la siguiente expresión:

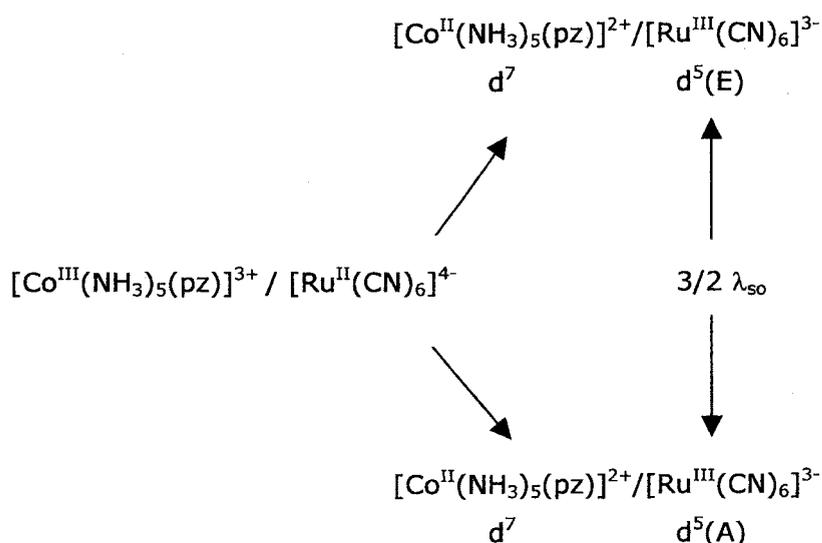
$$(\Delta G^\circ)_I - (\Delta G^\circ)_{II} = \left[(E_{op})_I - (E_{op})_{II} \right] - \left[(\lambda)_I - (\lambda)_{II} \right] \quad (11)$$

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

Esta ecuación permite calcular la energía libre de la transferencia electrónica I, $(\Delta G^\circ)_I$ si se conocen los valores de las otras magnitudes. En dicha ecuación $(E_{op})_I$ es la energía del máximo de la banda de la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+} / [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en agua ($(E_{op}^{\text{exp}})_I = 320.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), y $(E_{op})_{II}$ es la energía para la transferencia electrónica óptica que se produce en el par iónico $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+} / [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($(E_{op}^{\text{exp}})_{II} = 318.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) en agua²⁵. Estas energías, correspondientes al máximo de la absorbancia de la banda experimentales, E_{op}^{exp} , deben ser corregidas de la contribución del acoplamiento spin-órbita, λ_{so} , haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$E_{op} = E_{op}^{\text{exp}} - \lambda_{so} \quad (12)$$

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 un estado A de más baja energía²⁶



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. Como en la transferencia electrónica óptica el electrón transferido va al estado de más baja energía, A, se debe eliminar la contribución del acoplamiento spin-órbita de los valores de $E_{\text{op}}^{\text{exp}}$ como se indica en la ecuación 12. En nuestro caso, los valores de λ_{so} de ambas bandas (I y II) son iguales y, como van restadas, en la ecuación 11 no es necesario corregirlas aquí, pero sí será necesario hacerlo en el cálculo de ΔG^* .

Los complejos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+}$ 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 Å) puesto que dicho acercamiento se produce por el lado de los ligandos amonio en ambos casos²⁷. En consecuencia, la contribución del disolvente a la energía de reorganización, λ_o , será la misma en ambas transferencias electrónicas. No obstante, los valores de la energía de reorganización interna, λ_i , son diferentes para las transferencias electrónicas I y II, y por consiguiente los valores de λ también son diferentes:

$$(\lambda)_{\text{I}} - (\lambda)_{\text{II}} = (\lambda_i)_{\text{I}} - (\lambda_i)_{\text{II}} \quad (13)$$

Sustituyendo la ecuación 13 en la ecuación 14 se obtiene:

$$(\Delta G^\circ)_{\text{I}} = [(E_{\text{op}})_{\text{I}} - (E_{\text{op}})_{\text{II}}] - [(\lambda_i)_{\text{I}} - (\lambda_i)_{\text{II}}] + (\Delta G^\circ)_{\text{II}} \quad (14)$$

El valor de la energía libre de la transferencia electrónica II, $(\Delta G^\circ)_{\text{II}}$, es 127.2 kJ mol⁻¹ en agua²⁵.

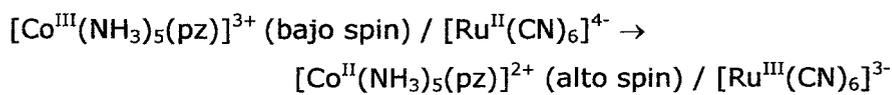
Los valores de la energía de reorganización interna se calcularon aplicando las ecuaciones de λ_i y f_k del capítulo anterior (ecuaciones 17 y 18) y a partir de los datos de la Tabla 3.7 de ese mismo capítulo. Los resultados de ese cálculo fueron $(\lambda_i)_{\text{II}} = 62.6$ kJ mol⁻¹ para la energía de reorganización interna de la reacción de transferencia electrónica óptica $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, y $(\lambda_i)_{\text{I}} = 54.9$ kJ mol⁻¹, para la energía de reorganización interna de la reacción de transferencia electrónica óptica $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, ambas en agua. Es importante recalcar que el complejo de Co^{II} producido en la transferencia electrónica óptica es una especie de bajo spin, por lo que los datos a utilizar para el cálculo de λ_i no son los mismos que los

empleados en el capítulo anterior. Los datos que han de usarse ahora se encuentran en la Tabla 3.7.

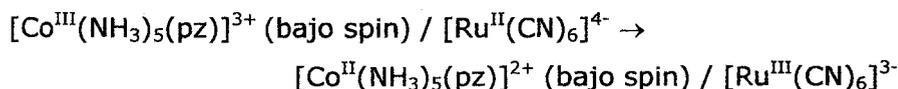
Una vez calculadas las energías de reorganización $(\lambda_i)_I$ y $(\lambda_i)_{II}$, la obtención de $(\Delta G^\circ)_I$, variación de la energía libre para el proceso de transferencia electrónica óptica en el par iónico $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+} / [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, puede realizarse utilizando la ecuación 14. El valor de esta magnitud, $(\Delta G^\circ)_I$ es $137.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ en agua.

No obstante, este dato debe ser corregido, porque corresponde a un proceso óptico y el proceso que interesa es el proceso térmico. En el caso estudiado, 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 spin^{28,29}, mientras que en el proceso óptico el complejo de Co^{II} resultante es de bajo spin. Por consiguiente, para calcular la energía libre del proceso térmico debemos corregir ese efecto. En la Figura 7 se representa la relación entre las transferencias electrónicas óptica y térmica de una forma esquemática.

las transiciones verticales correspondientes a los procesos de transferencia electrónica óptica y térmica, E_{op} y $E_{op}^{Co/Ru}$, están dadas por las distancias entre los puntos IA e IB, respectivamente. Las energías libres de los procesos de transferencia electrónicas óptica y térmica se representan en la figura como $(\Delta G^{\circ'})_I$ y $\Delta G^{\circ'}$. Finalmente, ΔE_i representa la diferencia de las energías libres de los complejos $[Co^{II}(NH_3)_5(pz)]^{2+}$ (alto spin) y $[Co^{II}(NH_3)_5(pz)]^{2+}$ (bajo spin) térmicamente equilibrados.

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

$$\Delta G^{\circ'} = (\Delta G^{\circ'})_I - \Delta E_i \quad (15)$$

El valor de ΔE_i utilizado fue de 79.5 kJ mol^{-1} , de acuerdo con el valor de esa magnitud para el complejo $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, dado por Brunschwig y colaboradores²⁷. Una vez efectuada esta corrección, el valor de $\Delta G^{\circ'}$ para la reacción de transferencia electrónica térmica que tiene lugar en el par iónico $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}/[Ru(CN)_6]^{4-}$ en agua es **58 kJ mol⁻¹**.

A partir del valor de la energía libre de reacción, $\Delta G^{\circ'}$, del par iónico $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}/[Ru(CN)_6]^{4-}$ en agua se obtiene el valor de ΔG° y de ahí el del potencial rédox del par $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+/2+}$ a través de la ecuación 9 (utilizando el valor del potencial del par $[Ru(CN)_6]^{3-/4-}$ en agua que es 0.919 V). Una vez obtenido ese potencial se calcularon los valores de $\Delta G^{\circ'}$ para la transferencia electrónica térmica en el par iónico $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ como se explicó en el capítulo anterior. Los valores de $\Delta G^{\circ'}$ en las diferentes mezcla agua-codisolvente aparecen en la Tabla 3.5.

4.3.2.- Corrección de E_{op}^{exp} (véase esquema de la página siguiente)

La energía correspondiente al máximo de absorción experimental de la banda MMCT, $E_{op}^{exp} = h\nu_{máx}$, debe ser corregida de la siguiente manera:

- a) En primer lugar E_{op}^{exp} debe ser corregida del acoplamiento spin-órbita, λ_{so} , debido al complejo $[Ru^{III}(CN)_6]^{3-}$ mediante la ecuación:

$$E_{op}^{Co/Ru} = E_{op}^{exp} - \lambda_{so} \quad (16)$$

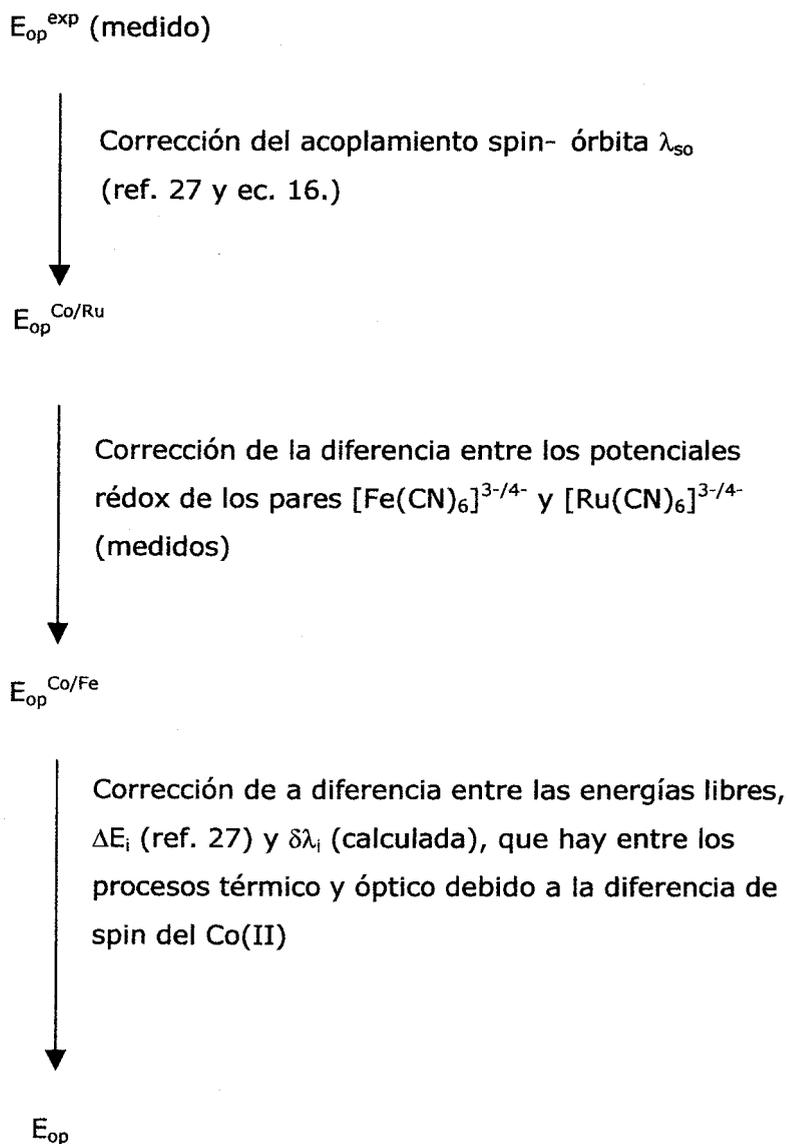
El origen de esta corrección ha sido explicado con detalle en el epígrafe anterior. Como en la transferencia electrónica térmica el electrón transferido va al estado de más baja energía A, se debe eliminar la contribución del acoplamiento spin-órbita de los valores de E_{op}^{exp} (ecuación 16). Para este propósito se ha utilizado un valor para λ_{so} de $1250 \text{ cm}^{-1} = 14.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²⁷.

- b) La segunda corrección consiste en obtener la energía del máximo de la banda MMCT correspondiente al par iónico $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. Para ello corregimos la diferencia entre los potenciales rédox de los pares $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ y $[Ru(CN)_6]^{3-/4-}$:

$$E_{op}^{Co/Fe} = E_{op}^{Co/Ru} + F [\Delta E^{o'}] \quad (17)$$

$$\Delta E^{o'} = E^{o'}([Fe(CN)_6]^{3-/4-}) - E^{o'}([Ru(CN)_6]^{3-/4-})$$

Esquema II.- Corrección de E_{op}^{exp} para obtener E_{op} del proceso de transferencia electrónica térmica.



- c) Por último es necesario corregir la diferencia entre las energías libres de los complejos de Co(II) de alto spin y bajo spin térmicamente equilibrados, ΔE_i , y la diferencia de energía de reorganización interna, $\delta\lambda_i$, que hay entre los procesos térmico y óptico debido a la diferencia de spin del Co(II):

$$E_{op} = E_{op}^{Co/Fe} - \Delta E_i + \delta\lambda_i \quad (18)$$

Se tomó un valor de 79.5 kJ mol^{-1} para ΔE_i de acuerdo con el dato propuesto por Brunschwig²⁷ y un valor de $111.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ calculado para $\delta\lambda_i$ utilizando las constantes de fuerza y distancias correspondientes al caso de cobalto alto spin que aparecen en la Tabla 3.7. Los valores de E_{op} obtenidos se resumen en la Tabla 4.3.

Una vez obtenidos $\Delta G^{\circ'}$ y E_{op} , se calcularon los valores correspondientes a la energía libre de activación a través de la ecuación 2 (véase NOTA ACLARATORIA al final del capítulo). Los valores de la energía libre de activación así calculados están recogidos en la Tabla 4.4. como ΔG°_{calc} . En la misma tabla aparecen también 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_{etr} , que aparecen en la Tabla 3.1. utilizando la ecuación 8 del capítulo anterior.

Tabla 4.3.- Valores de la energía del máximo de la banda MMCT, E_{op} , correspondiente a la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	E_{op} / kJ mol ⁻¹
Agua	
0.00	291.9
Agua / metanol	
5.68	289.9
10.20	288.2
18.37	292.5
26.53	293.4
30.64	286.2
Agua / etilenglicol	
9.00	290.6
15.60	289.4
28.80	288.3
42.00	285.6
48.00	283.6
58.40	280.9
Agua / terc-butanol	
2.94	288.3
5.29	291.2
10.00	288.4
14.60	287.7
16.90	291.4
21.49	291.7
Agua / glucosa	
10.87	290.2
17.92	292.0
31.43	293.0
43.14	292.2
48.17	291.5

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 4.4.- Valores de energía libre de activación experimental, calculada y corregida, $\Delta G^{\#}_{exp}$, $\Delta G^{\#}_{calc}$ y $\Delta G^{\#}_{corr}$, respectivamente correspondiente a la transferencia electrónica térmica que tiene lugar en el par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	$\Delta G^{\#}_{exp}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta G^{\#}_{calc}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta G^{\#}_{corr}$ / kJ mol ⁻¹
Agua			
0.00	77.6	76.4	72.2
Agua / metanol			
5.68	76.3	74.3	70.2
10.20	75.7	73.6	69.4
18.37	74.8	74.1	69.9
26.53	73.7	73.9	69.7
30.64	72.9	71.9	67.7
Agua / etilenglicol			
9.00	76.5	75.1	70.9
15.60	75.9	74.6	70.4
28.80	74.6	73.8	69.6
42.00	73.8	72.5	68.4
48.00	72.9	71.8	67.6
58.40	72.6	70.7	66.6
Agua / terc-butanol			
2.94	76.6	74.2	70.1
5.29	76.4	74.9	70.7
10.00	75.9	73.8	69.6
14.60	75.3	73.6	69.4
16.90	75.0	74.5	70.3
21.49	74.8	74.5	70.4
Agua / glucosa			
10.87	77.4	75.3	71.1
17.92	77.6	75.8	71.6
31.43	77.3	76.1	72.0
43.14	77.9	76.1	71.9
48.17	77.9	76.0	71.8

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

La comparación de los datos contenidos en la Tabla 4.4. ($\Delta G^{\#}_{\text{calc}}$ y $\Delta G^{\#}_{\text{exp}}$) pone de relieve la buena concordancia entre las dos series de datos para todos los medios estudiados. Además, todas las series muestran la misma tendencia y, aproximadamente, la misma variación. En este sentido, los resultados obtenidos en el caso de las mezclas agua-glucosa son especialmente interesantes. Un aumento de la cantidad de codisolvente orgánico supone una disminución del factor de Pekar, por lo que sería de esperar una variación decreciente de los valores $\Delta G^{\#}$. Sin embargo, los valores de $\Delta G^{\#}_{\text{exp}}$ son constantes y, como puede verse en la Tabla 4.4, los de $\Delta G^{\#}_{\text{calc}}$ lo son también. Este hecho parece confirmar que el procedimiento seguido para obtener la energía de activación a partir de la combinación de medidas ópticas y termodinámicas (estáticas) es adecuado.

En conclusión, se ha comprobado la posibilidad de combinar medidas ópticas y termodinámicas para determinar la energía libre de activación de un proceso de transferencia electrónica térmica. La determinación de este parámetro a partir de medidas no cinéticas es de interés ya que permite la obtención del factor pre-exponencial de la expresión de la constante de velocidad. Esto hace posible el estudio de los efectos dinámicos del disolvente (incluidos en dicho factor) en reacciones donde $\Delta G^{\#} \neq 0$. Como ya se dijo en el estudio de los efectos dinámicos del disolvente el principal problema reside en separar el factor pre-exponencial de $\Delta G^{\#}$ ³⁰. Generalmente $\Delta G^{\#}$ se calcula de acuerdo con algún modelo, lo que introduce una cierta incertidumbre en el resultado del estudio. Con la comprobación de este método se posibilita la obtención de $\Delta G^{\#}$ a través de medidas experimentales independientes de los datos cinéticos, sin la necesidad de hacer estimación teórica alguna.

NOTA ACLARATORIA

El cálculo de ΔG^\ddagger a través de la ecuación 2 no tiene en cuenta la influencia de la energía de acoplamiento entre los centros metálicos, H_{ab}^{31} (véase ecuación 5). Cuando esa energía es significativa, ΔG^\ddagger debe calcularse empleando:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(E_{op})^2}{4(E_{op} - \Delta G^{0'})} - H_{ab} \quad (19)$$

La corrección con este factor, sin embargo, no es inmediata. El valor de H_{ab} depende de $\Delta v_{1/2}$ como se desprende de la ecuación 5 y, como se ha indicado en la introducción, el valor de este parámetro está, en general, sobreestimado a causa del ensanchamiento no homogéneo de la banda^{9,15-17}. Este hecho provoca que el H_{ab} calculado sea mayor que el real. Además, en el presente caso, como se ha discutido antes, la banda experimental es la envolvente de otras dos, lo que aún hace mayor su anchura y, por tanto, H_{ab} .

Además, el elemento matriz del acoplamiento electrónico para la transferencia electrónica óptica no es en general necesariamente igual al valor de este para la transferencia electrónica térmica, debido a que ambas reacciones se producen en distintos puntos a lo largo de la coordenada de reacción. Se ha establecido que la diferencia entre uno y otro suele estar en torno al 25%^{32,33}. En este caso, la diferencia debe ser aún mayor debido a la diferencia de los productos en una y otra transferencia.

En todo caso, tiene cierta utilidad considerar el valor de H_{ab} , que determina el carácter adiabático o no adiabático de la transferencia electrónica. La reacción es adiabática si:

$$4.6 \times 10^{-3} H_{ab}^2 (v_{m\acute{a}x})^{-1/2} > 1 \quad (20)$$

Para el par iónico $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ se ha obtenido un valor para el elemento matriz del acoplamiento electrónico en agua de $H_{ab} = 465 \text{ cm}^{-1} = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\epsilon_{\text{máx}} = 123 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{máx}} = 2.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\nu_{1/2} = 9954 \text{ cm}^{-1}$). El valor de H_{ab} en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico es el mismo que en agua, ya que ni $\epsilon_{\text{máx}}$ ni $\Delta\nu_{1/2}$ muestran cambios significativos con el medio. El valor obtenido cumple la condición mostrada de la ecuación 20, por lo que se puede concluir que el proceso óptico es adiabático.

Pese a lo indicado se ha hecho un cálculo de ΔG^\ddagger utilizando la ecuación 19. En dicho cálculo se ha utilizado un valor de $H_{ab} = 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es aproximadamente igual al 75% del H_{ab} obtenido de la banda. Los valores corregidos así obtenidos se muestran en la Tabla 4.4. como $\Delta G^\ddagger_{\text{corr}}$. Comparando los datos de la tabla se puede concluir que los valores obtenidos sin corrección ($\Delta G^\ddagger_{\text{calc}}$) se acercan más a los cinéticos ($\Delta G^\ddagger_{\text{exp}}$) por lo que parece evidente que la corrección no es aplicable en el caso estudiado. Esta afirmación puede justificarse aludiendo a las siguientes razones:

- a) El valor de H_{ab} sería menor que el obtenido de la banda a causa del ensanchamiento no homogéneo.
- b) El valor de H_{ab} para la transferencia electrónica óptica (que en el caso estudiado se trata de un proceso bajo spin-bajo spin) no es necesariamente igual al valor de este para la transferencia electrónica térmica (que se trata de un proceso bajo spin-alto spin), presumiblemente menos adiabática.

Consecuentemente para este estudio se han tomado los valores de $\Delta G^\ddagger_{\text{calc}}$ como los correctos que, de hecho, son más próximos a los experimentales, lo que da más consistencia aún a los argumentos expuestos.

4.4.- BIBLIOGRAFÍA

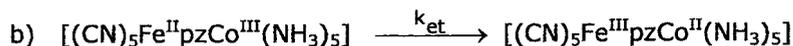
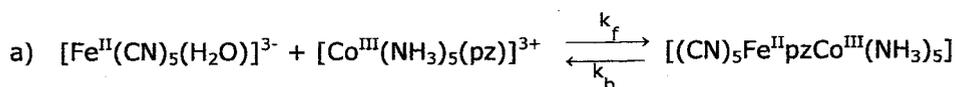
- 1) I. R. Gould, D. Noukakis, J. L. Goodman, R. H. Young, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3830.
- 2) I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gómez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, *Chem. Phys.*, 1993, **176**, 439.
- 3) D. Graff, J. P. Claude, T. J. Meyer, en: S.S. Isied (Ed.), *Electron Transfer Reactions, Inorganic, Organometallic and Biological Applications*, Vol. 253, Adv. Chem. Ser., 1997, p. 183 y referencias incluidas.
- 4) K. Tominaga, D. A. V. Kliner, A. E. Jonson, N. E. Levinger, P. Barbara, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1228 y referencias incluidas.
- 5) P. Pérez-Tejeda, J. Benko, M.L. Moyá y F. Sánchez, *J. Mol. Liq.*, 1995, **261**, 65166.
- 6) P. Pérez-Tejeda, P. López, M. L. Moyá, M. Domínguez y F. Sánchez, *New. J. Chem.*, 1996, **20**, 95.
- 7) P. Pérez-Tejeda, Ján Benko, M. López, M. Galán, P. López, M. Domínguez, M. L. Moyá y F. Sánchez, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1996, **92** (7), 1155.
- 8) P. Pérez-Tejeda, F. Sánchez y M. Galán, *J. Mol. Struct.*, THEOCHEM 1996, **371**, 153.
- 9) R. D. Cannon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1988, **21**, 179.
- 10) R. D. Cannon, en: D. Banarjec (Ed.) IUPAC coord.. Chem-20, Pergamon Press, Oxford and New York, 1980, p. 159.
- 11) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 391.
- 12) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155 y referencias incluidas.
- 13) R. A. Marcus, N. Sutin, *Comm. Inorg. Chem.*, 1986, **5**, 119.
- 14) Y. Doong, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 332.
- 15) D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.*, 1979, **40**, 1.
- 16) J. Jonas, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 74.
- 17) R.F. Loring, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 2116.

- 18) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.*, 1994, **41**, 273.
- 19) H. Sumi, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 4894.
- 20) P. Pérez-Tejeda, F. Franco, A. Sánchez, M. Morillo, C. Denk y F. Sánchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1271.
- 21) N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, 1968, **13**, 1005.
- 22) C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5059.
- 23) M. Eigen, *Z. Physik. Chem. (N. F.)*, 1954, **1**, 176.
- 24) N. S. Hush, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 962.
- 25) F. Sánchez, P. Pérez-Tejeda, F. Pérez, M. López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 3035.
- 26) J. C. Curtis y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1562.
- 27) B. S. Brunschwig, S. Eheron, N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3657.
- 28) M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 30.
- 29) J. J. Zuckermann (Ed.), *Inorganic Method*, Vol. 15, VCH, London, 1985, p. 51.
- 30) M. J. Weaver, *J. Mol. Liq.*, 1994, **60**, 75.
- 31) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, 1983, **30**, 1.
- 32) M. H. Chou, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2318.
- 33) X. Song, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 7768.

**CAPÍTULO 5 ESTUDIO DE LA CONSTANTE DE
VELOCIDAD PARA EL PROCESO DE SALIDA
DEL LIGANDO AGUA EN EL COMPLEJO
[Fe^{II}(CN)₅(H₂O)]³⁻ (BAJO SPIN)**

5.1.- PREÁMBULO

El objetivo de la segunda parte del presente trabajo es estudiar los efectos del medio (sales y mezclas agua-codisolvente orgánico) sobre una reacción de transferencia electrónica intramolecular y comparar los resultados con los obtenidos para la reacción intermolecular estudiada en anteriores capítulos. Con ese objeto se eligió la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, cuyo estudio en agua ya había sido llevado a cabo por Malin y colaboradores¹. En dicho estudio se establece que este proceso consta de un primer paso consistente en la formación del complejo binuclear a través de un proceso reversible, caracterizado por dos constantes (directa e inversa, k_f y k_b) y un segundo paso donde se da la transferencia electrónica intramolecular:



Según el esquema de reacción anterior, trabajando en exceso de complejo de cobalto (III), la constante de velocidad experimental para la formación del complejo binuclear se puede expresar como:

$$k_{\text{obs}} = k_f \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+} \right] + k_b$$

siempre que k_{et} sea mucho menor que las otras constantes de velocidad, como sucede en este caso. De hecho, en el trabajo de Malin y colaboradores se confirmó la validez de la ecuación anterior cuando realizaron experiencias a distintas concentraciones de complejo de cobalto (III), hasta $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Como parte de una serie de experiencias preliminares, se procedió a reproducir algunos valores del trabajo de Malin. En primer lugar se intentó obtener el valor de k_f para la reacción, pero los valores de la constante de velocidad observada eran menores que los esperados (el valor a reproducir era $k_f = 17 \text{ s}^{-1}$ y el valor obtenido era $k_f = 11 \text{ s}^{-1}$). Como hipótesis de partida se supuso que estas derivaciones podían producirse como consecuencia de tres factores: una influencia del proceso de transferencia electrónica posterior, una falta de pureza del complejo de hierro y una dependencia de la constante de velocidad con la concentración del complejo de cobalto distinta a la propuesta en el trabajo de Malin y colaboradores.

Para comprobar si existe influencia del proceso de transferencia electrónica posterior se hizo un cálculo suponiendo que la reacción era del tipo:



(k_b es muy pequeña, de manera que este esquema es indistinguible cinéticamente del anterior). Aquí, B es el complejo binuclear. Se calculó la variación de la concentración de B con el tiempo con dos series de datos diferentes: a) $C_A^0 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $k_f = 11 \text{ s}^{-1}$ y $k_{et} = 0.25 \text{ s}^{-1}$; b) $C_A^0 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $k_f = 17 \text{ s}^{-1}$ y $k_{et} = 0.25 \text{ s}^{-1}$. El caso a corresponde al valor obtenido en este trabajo para k_f y el caso b al valor dado por Malin y colaboradores. Para la k_{et} se utilizó un valor hipotético.

El cálculo se realizó mediante la ecuación:

$$C_B = \frac{C_A^0 k_f}{k_{et} - k_f} \left[e^{-k_f t} - e^{-k_{et} t} \right]$$

A partir de dicho cálculo se obtuvo la variación de la absorbancia con el tiempo empleando el valor que da Malin del coeficiente de extinción molar para el complejo binuclear ¹ ($\epsilon_{\text{máx}} = 9.5 \pm 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$). Con dicha variación y con el valor de la absorbancia máxima (que se utilizó como valor de absorbancia a tiempo infinito para la formación) resultantes del cálculo, se determinó el valor de la constante de formación para los dos casos estudiados. En cada caso se obtuvo el mismo valor de k_f utilizado en el cálculo de absorbancia (11 s^{-1} y 17 s^{-1} respectivamente), lo que indica que k_f no se ve afectada por k_{et} .

Para comprobar la pureza del complejo de hierro, se reprodujo una constante correspondiente a otra reacción donde dicho complejo tomase parte. El proceso elegido fue el que se da entre los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{pzCO}_2)]^{2+}$, que ya había sido estudiado previamente por nuestro grupo². La constante a reproducir era $1.66 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y el dato obtenido fue $1.68 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, quedando asegurada la pureza del reactivo.

Por último, para comprobar la influencia de la concentración del complejo de cobalto se midió k_{obs} a distintas concentraciones. Esta comprobación permitió obtener resultados imprevistos. Dichos resultados y sus consecuencias se discuten a continuación.

5.2.- INTRODUCCIÓN

Los procesos de sustitución de ligando en los complejos tipo pentacianoferrato (II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, son lentos, debido a que los enlaces cianuro, que son fuertes, provocan que el centro de hierro adopte una configuración electrónica de bajo-spin t_{2g}^6 , que provoca la máxima estabilización del complejo debida al campo del cristal.

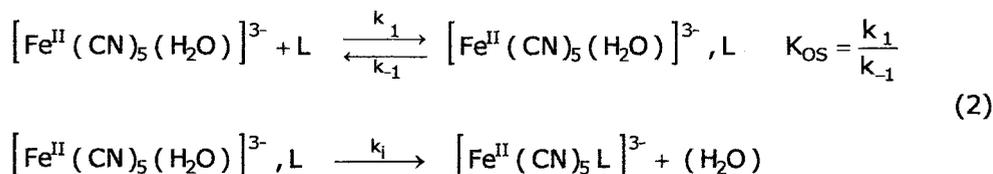
Las cinéticas de sustitución de estos compuestos han sido estudiadas ampliamente¹. Cuando $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ la reacción se convierte en un caso especial dentro de los procesos de sustitución de ligandos: el de formación de complejos. Este tipo de reacción, también ha sido ampliamente estudiado tanto para ligandos entrantes simples, como piridinas sustituidas, pirazina, tiourea y dimetilsulfóxido (DMSO), como para grupos entrantes del tipo $[\text{ML}_5(\text{LL})]^{n+}$, donde LL es un ligando que puede actuar como puente para dar compuestos binucleares del tipo

$[L_5M-LL-Fe(CN)_5]^{n\pm}$. Para dos centros metálicos con estados de oxidación apropiados, la formación de un compuesto binuclear de este tipo, puede ser seguida de una transferencia electrónica, como por ejemplo en reacciones donde el aquopentacianoferrato (II) se une con complejos de cobalto (III) tales como el complejo pentaaminpirazina cobaltato (III) $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+}$.

La sustitución de los pentacianoferratos $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$, se supone generalmente que transcurre según un mecanismo, S_N1 o D , sobre la base del característico comportamiento de la k_{obs} frente a la concentración del nucleófilo entrante³. En el caso concreto del $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-}$, la ecuación de velocidad del proceso $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-} + L \rightarrow [Fe(CN)_5(L)]^{3-} + H_2O$ es:

$$\frac{d[Fe^{II}(CN)_5(L)^{3-}]}{dt} = k_f [Fe^{II}(CN)_5(H_2O)^{3-}] [L] \quad (1)$$

de manera que las reacciones de formación de complejos a partir del aquopentacianoferrato (II) son interpretadas de una forma más correcta en términos del mecanismo estándar de formación de complejos de Eigen-Wilkins. De acuerdo con este mecanismo se produce primero una rápida reacción de asociación de esfera externa entre el ligando entrante y el sustrato, seguida de un intercambio de ligando que es el paso determinante. Este mecanismo se esquematiza como sigue:



El paso determinante caracterizado por una constante, k_i , podría ser todavía S_N1 (D), lo que implica que el enlace hierro-agua estaría completamente roto antes de que el ligando entrante pudiese enlazarse al hierro. De todas formas, no hay información cinética suficiente en este momento que permita discernir esto. De hecho, hay pocos datos cinéticos que corroboren el mecanismo de dos pasos de Eigen-Wilkins descrito en la ecuación 2 para la formación de complejos a partir del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. De acuerdo con algunos de estos datos previos, si se representa la constante de velocidad observada, k_{obs} , frente a la concentración de ligando entrante, se insinúa una suave curvatura para las concentraciones mayores que $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para la reacción con el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ ¹. En este estudio, se ha ampliado el rango hasta concentraciones mayores de complejo de cobalto, lo que ha servido para evidenciar esa curvatura y poder demostrar con claridad que el mecanismo que sigue esta reacción es, efectivamente, el mecanismo en dos pasos antes indicado. Además, se han podido obtener los valores de K_{os} y de k_i . El valor de la constante de asociación, K_{os} , de esta reacción se ha comparado con los de otras reacciones donde intervienen otros complejos cargados como ligandos entrantes. Se discute también el valor obtenido para la constante de intercambio, k_i , de la reacción estudiada, dentro del contexto de las reacciones de sustitución de otros sistemas de hierro. El valor de la constante k_i para este proceso es de especial interés ya que corresponde a la velocidad de salida del agua en un complejo de hierro (II) de bajo spin.

5.3.- PARTE EXPERIMENTAL

5.3.1.- Reactivos

Síntesis del complejo $\text{Na}_3 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] (3\text{H}_2\text{O})^4$

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

Síntesis del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$

La obtención de este complejo se ha llevado a cabo "in situ", ya que el complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ se hidroliza rápidamente en agua produciendo el anión $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-5}$.

El complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ se sintetizó siguiendo el método explicado en el segundo capítulo de esta memoria ⁶.

Otros compuestos empleados

Para mantener constante la fuerza iónica, se utilizó LiClO_4 de la marca Aldrich.

5.3.2.- Cinéticas

Las medidas cinéticas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro (Stopped Flow) de la marca Hi-Tech manteniendo la temperatura constante a 298.2 ± 0.1 K mediante el termostato que lleva incluido el citado aparato. Se tuvo siempre la precaución de pasar una corriente de nitrógeno a fin de desplazar el oxígeno disuelto para evitar la posible oxidación del Fe (II).

La cinética se siguió midiendo las variaciones de absorbancia a 620 nm, que es la longitud de onda del máximo de absorción del complejo binuclear formado durante la reacción¹.

La velocidad de reacción se midió siempre bajo condiciones de pseudoprimer orden, utilizando una concentración fija para el complejo de hierro de 1.0×10^{-5} mol dm^{-3} , y un exceso de reactivo de cobalto en un intervalo de concentraciones desde 2.0×10^{-4} mol dm^{-3} hasta 7.0×10^{-3} mol dm^{-3} . Estas concentraciones corresponden a la concentración en la mezcla de reactivos.

Como se ha mencionado antes, la fuerza iónica se mantuvo siempre constante, siendo ajustada a un valor de 0.15 mol dm^{-3} con LiClO_4 .

5.3.3.- Resultados de las medidas cinéticas

La concentración inicial del complejo de cobalto fue, como se indicó en el apartado anterior, mucho mayor que la del complejo de hierro en todas las medidas cinéticas, permitiendo seguir todas las cinéticas en condiciones de pseudoprimer orden. Los valores obtenidos de las constantes de velocidad experimentales (k_{obs}) en estas condiciones se muestran en la Tabla 5.1. La dependencia de esta constante con la concentración del complejo de cobalto se puede apreciar en la Figura 8.

Los resultados obtenidos indican que la constante de velocidad puede expresarse de la siguiente forma:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_i K_{\text{OS}} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+} \right]}{1 + K_{\text{OS}} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+} \right]} \quad (3)$$

En esta expresión, K_{OS} es la constante de equilibrio del proceso de formación del par iónico entre los reactivos y k_i es la constante de velocidad de la reacción posterior (véase ecuación 2).

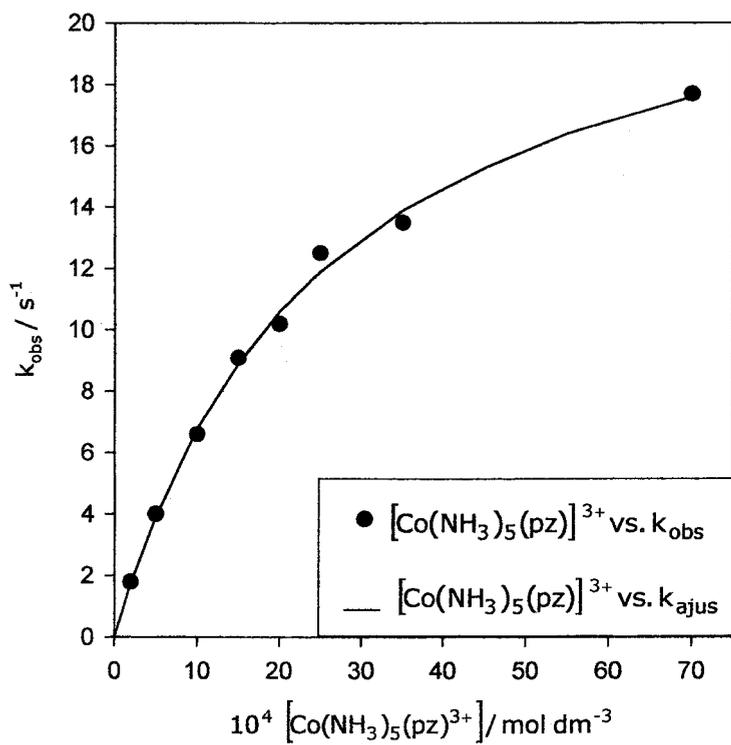
Tabla 5.1.- Variación de la constante de velocidad experimental (observada), k_{obs} , para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$, con la concentración del complejo de cobalto. La concentración del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ fue siempre $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, la fuerza iónica 0.15 mol dm^{-3} (ajustada con LiClO_4) y a una temperatura de 298.2 K.

$10^4[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}]/\text{mol dm}^{-3}$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{ajus} / \text{s}^{-1} \text{ }^a$
2.0	1.8	1.7
5.0	4.0	3.9
10.0	6.6	6.8
15.0	9.1	8.9
20.0	10.2	10.6
25.0	12.5	11.9
35.0	13.5	13.9
70.0	17.7	17.6

^a Valores obtenidos a partir de la ecuación del texto con $K_{OS} = 393 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ y $k_i = 24 \text{ s}^{-1}$.

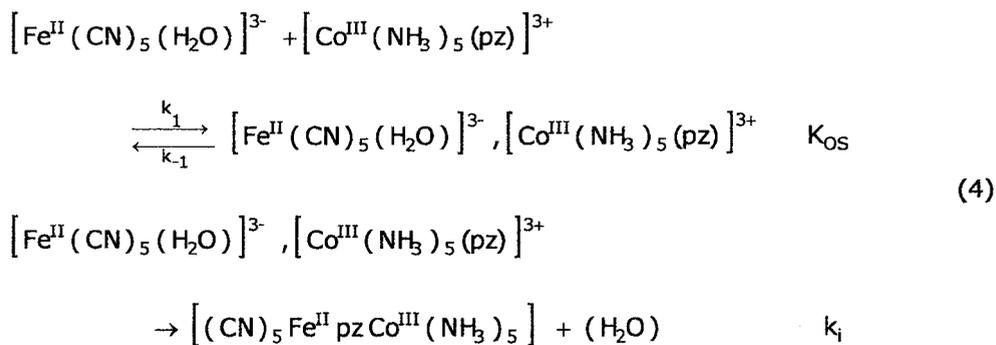
Los valores de k_{obs} que aparecen en la Tabla 5.1. fueron ajustados a la ecuación 3 con objeto de obtener K_{OS} y k_i . El mejor ajuste de los datos experimentales nos dio un valor de **$393 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$** para K_{OS} y de **24 s^{-1}** para k_i . La curva obtenida aparece en la Figura 8 y los datos obtenidos del ajuste en la Tabla 5.1.

Figura 8.- Variación de la constante de velocidad experimental, k_{obs} , con la concentración de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$. La curva representada corresponde a los valores calculados.

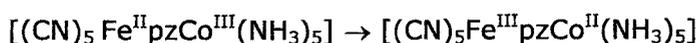


5.4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La interpretación más sencilla de los resultados obtenidos es, como ya se ha mencionado, la que hace uso del mecanismo de formación de complejos de Eigen -Wilkins:



Este proceso estaría seguido por una transferencia electrónica relativamente lenta del centro de hierro al centro de cobalto en el complejo binuclear. A raíz de todo lo expuesto anteriormente, se puede establecer explícitamente que en este proceso, el paso correspondiente a la transferencia electrónica intramolecular



es mucho más lento que el de la formación del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ ¹. En la discusión de este capítulo se hará referencia exclusivamente a la formación del complejo binuclear, dejando la reacción de transferencia electrónica intramolecular para posteriores capítulos.

Antes de discutir los valores de los parámetros K_{OS} y k_i obtenidos para la reacción estudiada, es conveniente hacer una serie de consideraciones para confirmar que los valores derivados del presente estudio son consistentes con los obtenidos en estudios anteriores de esta reacción.

Los valores de k_{obs} obtenidos a bajas concentraciones de complejo de cobalto nos proporcionan un valor aproximado para k_f (la constante de formación de segundo orden del complejo binuclear) de **8000 dm³ mol⁻¹ s⁻¹**. Este valor está en concordancia con **7000 dm³ mol⁻¹ s⁻¹** que es el obtenido por J.M. Malin y colaboradores¹ y con uno posterior de D.H. Macartney y colaboradores⁷ que estiman un valor de **10800 dm³ mol⁻¹ s⁻¹** para este mismo parámetro. Además, en la Tabla 5.2. se compara el valor obtenido de k_{obs} , expresado como constante de segundo orden (es decir, k_f), para la reacción entre los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ y $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ con los de otras reacciones de formación similares, en las que participa también el complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

Tabla 5.2.- Constantes de velocidad, k_{obs} , para la reacción formación de complejos binucleares del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

Complejo entrante	Producto de las cargas	$k_{\text{obs}} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	Referencia
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$	-9	7000 a 10800	1, 7, b
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{LL})]^{3+}$ ^a	-9	500 a 5500	9
$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$	-9	8800	10
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$	-9	5500	10
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(3\text{CNpy})]^{2+}$	-6	5730	11
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(4\text{CNpy})]^{2+}$	-6	4620	11
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$	-6	3700	10
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(4,4'\text{-bypy})]^{2+}$	-6	1600	10
$[\text{Ru}(\text{edtaH})(\text{pz})]^0$	0	150	12
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$	+9	10	7

^a LL es un ligando bidentado que permite la formación de complejos binucleares.

^b Obtenido en el presente estudio.

Por otra parte la consistencia del valor de K_{OS} obtenido, $393 \text{ mol}^{-1} \text{dm}^3$, se pone de manifiesto si se compara con los valores publicados de constantes de pre-asociación para complejos de cobalto con distintos penta y hexacianoferratos (II). En dichas reacciones⁸, se obtienen valores para K_{OS} que van desde 40 a 300 para el caso en el que el producto de las cargas de los reactivos ($z_A z_B$) vale -8, entre 360 y 380 para $z_A z_B = -9$ y entre 1500 y 2400 para $z_A z_B = -12$. El valor estimado de

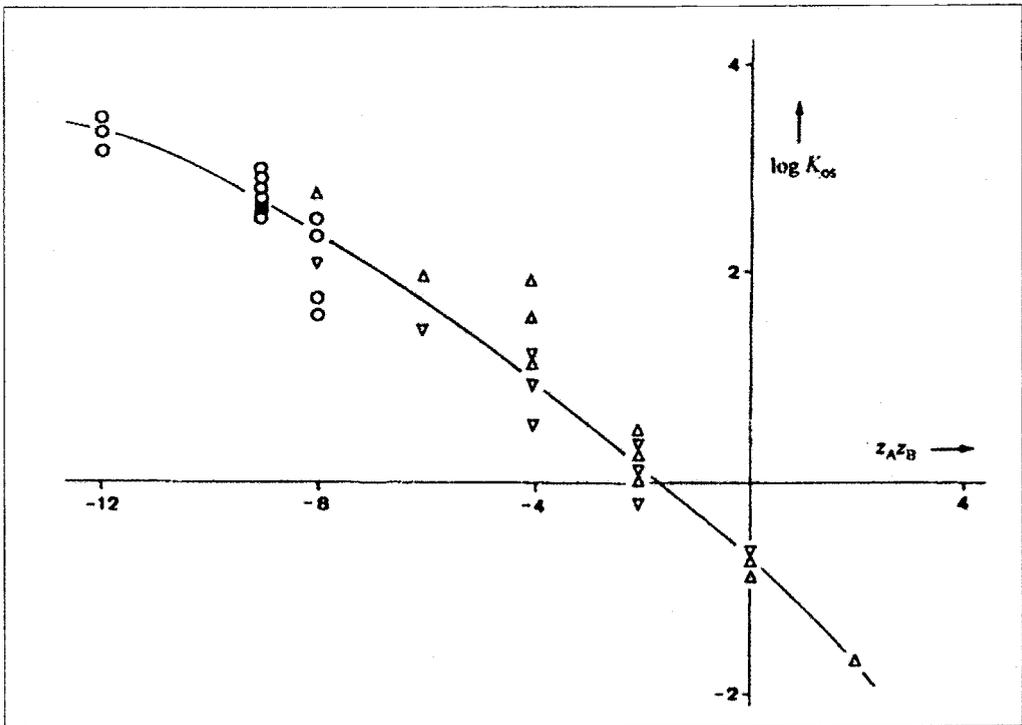
K_{OS} para el sistema estudiado en este capítulo es, pues, el esperado para una interacción entre complejos de carga 3+ y 3-, lo que confirma su consistencia.

Una comprobación alternativa de la consistencia del valor de K_{OS} puede hacerse si se compara con los valores de este parámetro para los procesos de formación de complejos de Ni^{2+aq} o de Mg^{2+aq} . Esta comparación se establece si se representa el logaritmo decimal de K_{OS} ($\log K_{OS}$) frente al producto de las cargas, $z_A z_B$, para las reacciones citadas anteriormente¹³. Para los valores de $z_A z_B$, comprendidos entre -8 y +2 (ambos incluidos) esta representación puede ajustarse a una línea recta. Sin embargo, si se amplía el intervalo de valores de $z_A z_B$ y se contemplan todos los valores de K_{OS} que se obtienen para un mismo valor de $z_A z_B$, se llega a la conclusión de que el mejor ajuste de los datos correspondería a una suave curva. La extrapolación de dicha curva hasta $z_A z_B = -9$ proporciona un valor para K_{OS} de **500 mol⁻¹ dm³**, aproximadamente, para este último producto de cargas. El valor obtenido para K_{OS} según este método es consistente con el valor de 393 mol⁻¹ dm³ de K_{OS} del sistema estudiado, teniendo en cuenta que es un método aproximado y considerando la diferencia que existe entre los radios de los iones y los ligandos considerados y los complejos del presente estudio.

Un resumen de la discusión precedente sobre el valor de K_{OS} encontrado en este trabajo puede verse en la Figura 9: en esa figura se han representado los valores de $\log K_{OS}$ obtenidos para distintas reacciones (no sólo de sustitución de ligandos) entre iones de distintos signos. Puede verse que el valor aquí obtenido se ajusta a la variación general de K_{OS} . Es de destacar que en la figura se aprecia que para un valor dado de $z_A z_B$ a veces se produce una considerable variación de K_{OS} . Esa variación se debe a las distintas condiciones experimentales empleadas por los diferentes autores, sobre todo en lo referente a la

fuerza iónica, una magnitud a la que el grado de asociación (y así K_{os}) es muy sensible.

Figura 9.- Representación de $\log(K_{os})$ frente al producto de las cargas $z_A z_B$ para varias reacciones de formación de complejos (Δ - Ni^{2+} ; ∇ - Mg^{2+}) y para reacciones rédox (\circ) en disoluciones acuosas. El punto (\blacksquare) corresponde a la reacción entre $[Fe^{II}(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ y $[Co^{III}(NH_3)_5(pz)]^{3+}$.

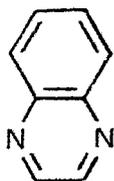


Ahora se considerará el valor obtenido para la constante de salida del agua del complejo de hierro (II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, k_i . Para ello se comparará su valor con una selección de constantes correspondientes a la salida de otros ligandos L de los respectivos complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$. Estos datos se recogen en la Tabla 5.3 ¹⁴.

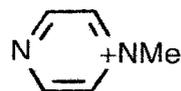
Tabla 5.3.- Constantes de velocidad de disociación, k_i , de diferentes ligandos del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, a 298.2 K.

L	k_i / s^{-1}
H ₂ O	24
Quinoxalina ^a	0.33
NH ₃	0.022
Piridina	0.001
N-Mepz ⁺ ^b	0.0003
DMSO	0.0001

^a Quinoxalina =



^b N-Mepz⁺ =



A partir de los datos que aparecen en la Tabla 5.3, es evidente que la salida del agua es, con mucho, la más rápida de la serie. Además, hay un descenso muy acusado en el valor de las constantes de velocidad al aumentar la afinidad del ligando saliente por la especie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$.

Conviene indicar, que la salida del agua del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ estudiada aquí es uno de los pocos casos de procesos de salida de este ligando en una especie de hierro (II) de bajo spin. De hecho, la existencia de un Fe^{2+}aq de bajo spin es imposible, e incluso especies como $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ son de alto spin¹⁵.

También parece pertinente señalar que la constante de velocidad de salida del ligando agua del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, o de algún otro complejo análogo de bajo spin como $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{psb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (psb = base de Schiff pentadentada de tipo diimina)¹⁶, podría ser determinada por técnicas de R.M.N.. Estas técnicas sin embargo, en la práctica, no dan los resultados esperados, debido a la presencia de impurezas (como por ejemplo trazas de Fe^{3+}) que provocan un ensanchamiento de banda, lo que hace que sea imposible medir la constante. Es esto último lo que aumenta el interés del dato obtenido en este capítulo.

Por otro lado, como se indicó con anterioridad, la pérdida del ligando agua por parte del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ es rápida comparada con la pérdida de otros ligandos que salen del centro de bajo spin $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$, pero sin embargo, y como era de esperar, es considerablemente más lenta que la salida del ligando agua en las especies de hierro (II) de alto spin. Estas especies poseen una configuración $t_{2g}^4 e_g^2$ y en consecuencia una estabilización del campo del cristal pequeña. De acuerdo con esto, la constante de velocidad de salida del ligando agua¹⁷ en el complejo Fe^{2+}aq vale $4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; de manera que, los valores de las constantes de velocidad de formación^{18,19} de los complejos de hierro (II) a partir de Fe^{2+}aq y de ligandos sin carga se encuentran en un intervalo que va desde $1 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ hasta $1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, es decir, son mucho mayores.

En conclusión, en este capítulo se ha obtenido el valor de la constante de velocidad de salida del ligando agua para un complejo de Fe(II) de bajo spin, que es un dato de interés. La consistencia del valor obtenido para esta constante ha sido discutida mediante la comparación con otras constantes correspondientes a otros procesos de sustitución de ligando.

Asimismo, se ha obtenido el valor de la constante de asociación (y de formación) del proceso quedando confirmada la consistencia de su valor mediante varios métodos.

Para finalizar, quizá valga la pena considerar aquí la causa de la discrepancia de los valores de k_{obs} obtenidos en el presente estudio (11 s^{-1}) y por Malin y colaboradores (17 s^{-1}) (véase Preámbulo). Malin y colaboradores obtuvieron este valor a partir del tramo lineal de la curva representada en la Figura 8, mientras que en este estudio, en los experimentos preliminares, se obtuvo a partir de un valor de k_{obs} correspondiente a un punto en el tramo curvo.

5.5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) J.M. Malin, D.A. Ryan y T.V. O'Halloran, *J. Am. Chem.Soc.*, 1978, **100**, 2097.
- 2) M.L. Moyá, J. Burgess y F. Sánchez, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1993, **25**, 469.
- 3) (a) D.H. Macartney. *Rev. Inorg. Chem.*, 1988, **9**, 101; (b) G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **114**, 269 ; (c) M.L. Tobe y J. Burgess, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Addison-Wesley-Longman, Harlow, 1999, capítulos 4.7.5.2 y 7.5.4.2.
- 4) G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol.2, segunda edición, Academic Press, New York, p. 1511, 1965.
- 5) R. Juretić, D. Pavlović y S. Ášperger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 2029.
- 6) (a) N.E. Dixon, W.G. Jackson, M.J. Lancaster, G.A. Lawrence y A.M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**,470; (b) R.J. Balahura, comunicación personal.
- 7) D.H. Macartney y L.J. Warrack, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1774.
- 8) Ver tabla 9.17 de la página 430 de la referencia 1 (c).
- 9) G. Lee, L.D. Ciana y A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2535.
- 10) A. Yeh y A. Haim, *J. Am. Chem.Soc.*, 1985, **107**, 369.
- 11) H. Huang, W. Chen, C. Yang y A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1862.
- 12) A. Das y H.C. Bajaj, *Polyhedron*, 1997, **16**, 1023.
- 13) Gráfica creada a partir de los datos contenidos en las Tablas 7.14 y 7.15 de la referencia 1 (c).
- 14) Referencias y otros datos útiles pueden encontrarse en la sección 7.5.4.2 de la referencia 1 (c).
- 15) C.K. Jørgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London, pp. 72-73, 1963.

- 16) J. Burgess, O. Howarth, C.D. Hubbard y P.Moore, datos no publicados.
- 17) Y. Ducommun, K.E. Newman y A.E. Merbach, *Inorg, Chem.*, 1980, **19**, 3696.
- 18) (a) J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, p. 364, 1978, (b) D.T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, Wiley, Chichester, p. 367, 1997.
- 19) K. Micskei y Nagypal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 743.

**CAPÍTULO 6 EFECTOS SALINOS SOBRE LA CINÉTICA DE
TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA
INTRAMOLECULAR EN EL COMPLEJO
[(CN)₅FepzCo(NH₃)₅]**

6.1.- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discutirán los resultados del estudio cinético del proceso de transferencia electrónica intramolecular que se da en el complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$. Como ya se indicó, los resultados obtenidos para este sistema serán comparados con los obtenidos para la reacción intramolecular estudiada en la primera parte del presente estudio.

En el presente capítulo la atención se ha centrado en los efectos que las sales producen sobre la reacción de transferencia electrónica. El análisis de los datos se ha realizado usando dos series de datos de potenciales rédox. La primera serie corresponde a medidas realizadas con el complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ (sólo para el caso del nitrato sódico). La segunda serie comprende datos de potencial

obtenidos usando el método de Lever¹, al que ya se ha hecho referencia en capítulos previos, (para el resto de las sales estudiadas).

Debe señalarse que un estudio de esta transferencia electrónica en agua, para una fuerza iónica $I = 0.15 \text{ mol dm}^{-3}$, fue realizado por Malin y colaboradores², obteniendo un valor de k_{et} de $5.5 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, que está en concordancia con el obtenido en este trabajo, $5.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (véase Tabla 7.1).

Como en el caso de la reacción intermolecular, el análisis de los resultados se ha llevado a cabo sobre la base del tratamiento de Marcus³.

6.2.- PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1.- Reactivos

Los reactivos utilizados para la formación "in situ" del complejo binuclear ($[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$) fueron sintetizados mediante los procedimientos ya descritos en los capítulos 2 y 5. Como se explicó en este último, la formación del complejo binuclear viene seguida de una transferencia electrónica y ambos procesos están desacoplados en las condiciones experimentales utilizadas. Se comprobó, además, en experiencias preliminares, que la formación del complejo binuclear era completa en todos los medios de reacción.

El complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{FepzRu}(\text{NH}_3)_5]^-$ empleado en la medida de potenciales rédox se preparó también "in situ" a partir de los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$.

La síntesis del complejo $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{ClO}_4)_3$ se realizó unificando y mejorando las que vienen recogidas en la bibliografía⁴. Esta síntesis se realizó en dos etapas:

Síntesis del complejo $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$

A 1.00 g de $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (de la marca Alfa Inorganics) se le añaden 50 ml de NaOH 0.25 mol dm^{-3} (4 veces en exceso). La disolución resultante se calienta durante 30 minutos a 90°C. Transcurrido ese tiempo se enfría y se precipita añadiendo HClO_4 concentrado, obteniéndose un precipitado amarillo pálido que se deja secar en un desecador en presencia de P_2O_5 .

Síntesis del complejo $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{ClO}_4)_3$

Se disuelven 2.2 g de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ en 20 g de sulfolano utilizando un aparato de ultrasonido. Una vez disueltos, se añaden a la disolución 4.2 g de pirazina (previamente purificada). La disolución resultante se calienta a 90°C durante ocho horas. Transcurrido ese tiempo se introduce en un rotavapor para eliminar el disolvente y la pirazina en exceso. Se obtiene un jarabe amarillo al que se le añade etanol frío y posteriormente éter frío que provoca la aparición de un precipitado blanco muy fino. El precipitado se lava con éter y se deja secar con P_2O_5 .

Recristalización del complejo $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{ClO}_4)_3$

Se disuelve el complejo en la mínima cantidad posible de agua caliente utilizando un aparato de ultrasonido. Se añade una pequeña cantidad de metanol (el complejo permanece disuelto) y posteriormente se añade éter muy frío hasta la aparición del precipitado blanco. Se deja 15 minutos en el congelador y se filtra, dejando al precipitado secar en un desecador en presencia de P_2O_5 .

Los valores de $\lambda_{\text{máx}} = 263 \text{ nm}$ y $\epsilon_{\text{máx}} = 5959 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ están en buena concordancia con los encontrados en la bibliografía para este compuesto ($\lambda_{\text{máx}} = 262 \text{ nm}$ y $\epsilon_{\text{máx}} = 5960 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) ^{4c}.

El complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ se preparó siempre "in situ" mezclando cantidades equimoleculares de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{-3}$ y de $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$. El espectro UV-visible obtenido presenta un pico cuya longitud de onda máxima, $\lambda_{\text{máx}}$, tiene un valor de 572 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 9200 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) que está en buena concordancia con los datos publicados ($\lambda_{\text{máx}} = 571 \text{ nm}$ y $\epsilon_{\text{máx}} = 9300 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) ⁵.

El complejo $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ se sintetizó según el método indicado en la literatura⁶.

Síntesis del complejo $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$

Se disuelven 2.38 g de CoCl_2 (Merck P.A.) en 25 ml de agua. Una vez disueltos se añaden 2.57 g de NaCN (Merck P.A.). (Todo este proceso debe hacerse en ausencia de aire para evitar la formación del dímero $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{-5}$) ⁷. Se añade etanol frío obteniendo un precipitado que es filtrado y secado en presencia de P_2O_5 en desecador.

En esta síntesis se obtuvo un complejo cuya $\lambda_{\text{máx}} = 380 \text{ nm}$ que coincide con el dato publicado^{6,7}.

El complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ se preparó a partir del método publicado⁸ con algunas modificaciones: se disuelven 0.0252 g de $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ y 0.0232 g de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ en 50 ml de agua a la que previamente se ha burbujeado Ar. Una vez disueltos, la disolución se mantiene en atmósfera de Ar y se calienta en un baño de agua a 56°C durante 72 horas. Ante la imposibilidad de precipitar el complejo, se utilizó en disolución. Se comprobó que el complejo era estable en disolución (en atmósfera de Ar) durante al menos una semana. El espectro UV-visible del complejo binuclear obtenido presenta un máximo cuya longitud de onda corresponde al dato publicado ($\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$)⁸.

Las sales empleadas fueron LiNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2SO_4 de la marca Merck P.A.

6.2.2.- Cinéticas

Las cinéticas se siguieron midiendo la disminución de absorbancia a 620 nm, que es la longitud de onda del máximo de absorción del complejo binuclear que desaparece durante el proceso de transferencia electrónica². Dichas medidas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Hitachi modelo 150-20 UV-visible provisto de un accesorio de mezclado rápido manual Hi-Tech. La temperatura se mantuvo fijada en $298.2 \pm 0.1 \text{ K}$ mediante un termostato Julabo U-3. Se tuvo siempre la precaución de pasar a través de las disoluciones de los reactivos una corriente de nitrógeno a fin de desplazar el oxígeno disuelto para evitar la posible oxidación del hierro (II).

Las concentraciones en la mezcla de reacción utilizadas para las medidas de la velocidad de reacción fueron: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para el complejo de cobalto y $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ para el complejo de hierro. La selección de estas concentraciones se realizó con el ánimo de que el proceso de formación del complejo binuclear fuese muy rápido en relación con el de transferencia electrónica, de manera que, como antes se indicó, los procesos no estuviesen acoplados.

Los valores obtenidos de las constantes de velocidad observadas corresponden directamente al proceso de transferencia electrónica intramolecular y aparecen resumidas en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Valores de $10^3 k_{et}/s^{-1}$ del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$ en los distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.0	63.0	63.0	63.0	63.0
0.25	36.8	39.0	22.0	9.6
0.5	31.0	32.0	15.0	5.4
1.0	23.0	24.0	9.3	3.0
1.5	-	-	6.6	1.9
2.0	14.3	14.0	4.7	1.3
3.0	9.5	11.0	-	-
4.0	7.3	8.7	-	-
5.0	4.6	6.7	-	-
6.0	3.0	4.5	-	-

6.2.3.- Electroquímica

Los potenciales de onda media se determinaron mediante la técnica de voltametría de pulso diferencial (VPD). El equipo y los electrodos empleados se han descrito anteriormente en otro capítulo de esta memoria. La concentración empleada para realizar las medidas en el caso del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ en los distintos medios fue $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ tanto para el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ como para el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ (recuérdese que el complejo se preparó siempre "in situ"). El pH se fijó en un valor de 5.7 con una disolución reguladora de pH como la descrita en el capítulo 2. Se comprobó que el complejo era estable en todos los medios durante todo el tiempo que duraban las medidas.

Para la medida de los potenciales del par $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzRh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ la concentración de los reactivos fue $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. En el caso del par $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{pzRu}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, la concentración del complejo binuclear para realizar las medidas de potencial fue $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

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 es⁹:

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

En la expresión anterior, el signo \pm alude a la posibilidad de que el proceso sea anódico o catódico e ΔE es la amplitud del potencial en el pulso (2 mV), por tanto:

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

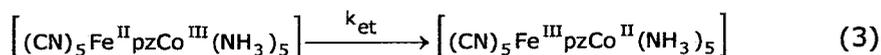
Los potenciales de onda media de los dos centros del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ obtenidos en disoluciones concentradas de NaNO_3 se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E_1^{0'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E_2^{0'}$, en disoluciones que contienen diferentes concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K.

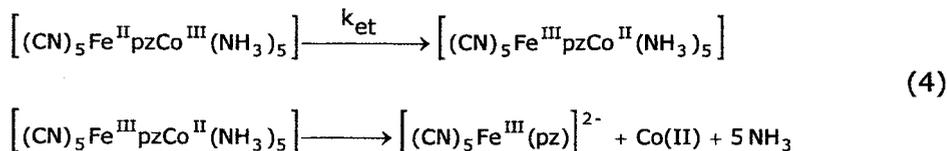
$[\text{sal}]/\text{mol dm}^{-3}$	$E_1^{0'}/\text{V}$	$E_2^{0'}/\text{V}$
0.25	0.737	0.508
0.5	0.732	0.496
1.0	0.725	0.481
2.0	0.719	0.463
3.0	0.716	0.453
4.0	0.714	0.447
5.0	0.713	0.442
6.0	0.712	0.439

6.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La mezcla en disolución de los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ produce, como se ha visto en el capítulo anterior, la formación de un complejo binuclear (ya estudiada) seguida de una transferencia electrónica intramolecular relativamente lenta del centro de hierro al centro de cobalto². El proceso puede ser descrito como:



aunque sería más correcto escribirlo de la siguiente manera:



Posteriormente se discutirá esta cuestión.

Según se ha repetido

$$k_{\text{et}} = \kappa_{\text{el}} \nu_n \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (5)$$

y

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^{0'})^2}{4\lambda} \quad (6)$$

Como en capítulos anteriores se ha obtenido el valor de ΔG^\ddagger a través de la expresión:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{k_{\text{et}}}{6.2 \cdot 10^{12}} \quad (7)$$

(el uso del valor de $6.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ como factor preexponencial ha sido justificado en el capítulo 2).

En la expresión 6, $\Delta G^{0'}$ es la energía libre de reacción del proceso representado en la ecuación 3. Esta energía libre, suponiendo

que los centros de hierro y cobalto no estuviesen acoplados (véase más adelante), vendría dada por:

$$\Delta G^{\circ'} = -F [E^{\circ'}(\text{Co}) - E^{\circ'}(\text{Fe})] \quad (8)$$

siendo

$$\begin{aligned} E^{\circ'}(\text{Co}) &= E^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III/II}} \text{pzFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5)^{0/-} \\ E^{\circ'}(\text{Fe}) &= E^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}} \text{pzFe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5)^{+/0} \end{aligned}$$

Sin embargo, el valor del potencial del cobalto no puede ser obtenido debido a su irreversibilidad electroquímica a la que ya se ha hecho referencia en capítulos anteriores. Por este motivo, del mismo modo que se hizo en dichos capítulos, se obtuvo el valor del potencial del centro de cobalto en agua mediante el método de Lever¹. En este caso, la aplicación del método difiere un poco de la descrita en el capítulo 2. El procedimiento se detalla a continuación:

En primer lugar es necesario recordar que el método de Lever está basado en la suposición de que los potenciales rédox son aditivos con respecto a la variación del ligando. Como se explicó previamente en esta memoria, el potencial del centro de cobalto viene dado por (véase capítulo 2, ec. 23):

$$E_{\text{obs}}^{\circ'}(\text{Co}_{\text{aq}}) = 0.77 \left[\sum E_L \right] - 0.13 \quad r = 0.997 \quad (9)$$

Es conveniente aclarar que los potenciales dados por la ecuación anterior, corresponden a un proceso bajo spin \rightarrow alto spin (igual que la transferencia electrónica térmica). Si se considera $[(\text{pz})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ como un ligando y se conoce el valor del potencial del par rédox $[\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, se puede conocer el potencial del centro de cobalto en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$.

Aplicando la ecuación 9 a ambos complejos se tiene:

$$E^{\circ} [\text{CB}] = 0.77 \left[E_L((\text{pz})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5) + 5 E_L(\text{NH}_3) \right] - 0.13 \quad (10)$$

$$E^{\circ} [\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+} = 0.77 \left[E_L(\text{pz}) + 5 E_L(\text{NH}_3) \right] - 0.13 \quad (11)$$

$$[\text{CB}] = [(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$$

Restando las ecuaciones 10 y 11 se obtiene:

$$\begin{aligned} E^{\circ}([\text{CB}]) - E^{\circ}([\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}) &= \\ &= 0.77 \left[E_L((\text{pz})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5) - E_L(\text{pz}) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

La expresión anterior permite la estimación del potencial rédox del centro de cobalto en el complejo binuclear si se conoce el valor del parámetro electroquímico, E_L , para el ligando $[(\text{pz})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. El parámetro puede estimarse aplicando el procedimiento que se acaba de describir a los complejos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{0/-}$ y $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$. Puesto que según se indicó, E_L es independiente del centro metálico, para los potenciales de los complejos de rutenio la expresión que da cuenta de su dependencia de los ligandos es¹:

$$E_{\text{obs}}^{\circ} (\text{Ru}_{\text{aq}}) = 1.14 \left[\sum E_L \right] - 0.35 \quad r = 0.97 \quad (13)$$

Sustituyendo los valores de E° para el caso de los pares citados obtenemos:

$$E^{\circ} \left[(\text{CN})_5 \text{Fe}^{\text{II}} \text{pzRu}^{\text{III}/\text{II}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{0/-} = 1.14 \left[E_L ((\text{pz}) \text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_5) + 5 E_L (\text{NH}_3) \right] - 0.35 \quad (14)$$

$$E^{\circ} \left[\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}} (\text{NH}_3)_5 (\text{pz}) \right]^{3+/2+} = 1.14 \left[E_L (\text{pz}) + 5 E_L (\text{NH}_3) \right] - 0.35 \quad (15)$$

que restando resulta:

$$E^{\circ} \left[(\text{CN})_5 \text{Fe}^{\text{II}} \text{pzRu}^{\text{III}/\text{II}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{0/-} - E^{\circ} \left[\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}} (\text{NH}_3)_5 (\text{pz}) \right]^{3+/2+} = 1.14 \left[E_L ((\text{pz}) \text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_5) - E_L (\text{pz}) \right] \quad (16)$$

De la expresión anterior se conocen todos los términos excepto el que corresponde al parámetro electroquímico, E_L , para el ligando $[(\text{pz})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. Los valores de los potenciales rédox de los pares $[\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}}\text{pzFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{0/-}$ en agua se han tomado de la bibliografía (0.49 V y 0.52 V respectivamente) ⁸. El valor del parámetro electroquímico del ligando pirazina se ha tomado también de la bibliografía ($E_L = 0.33$) ¹.

Sustituyendo todos estos datos en la ecuación 16 obtenemos:

$$E_L ((\text{pz}) \text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_5) = 0.304 \quad (17)$$

Con este dato y utilizando el valor de $E^{\circ'}$ ($[\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$) obtenido en el capítulo 2 (0.396 V), se calcula a través de la expresión 12, el potencial buscado. El valor del potencial rédox del centro de cobalto en el complejo binuclear cuando este se encuentra en disolución acuosa es:

$$E^{\circ'} \left[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}} \text{pzCo}^{\text{III/II}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{0/-} = 0.376 \text{ V} \quad (18)$$

Los potenciales del centro de cobalto en los distintos medios de reacción que aparecen en la Tabla 6.3. se han calculado mediante la expresión:

$$E^{\circ'} (\text{Co}) = E^{\circ'} (\text{Ru}) - 0.154 \text{ V} \quad (19)$$

$$E^{\circ'} (\text{Co}) = E^{\circ'} \left((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III/II}} \text{pzFe}^{\text{II}} (\text{CN})_5 \right)^{0/-}$$

$$E^{\circ'} (\text{Ru}) = E^{\circ'} \left((\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}} \text{pzFe}^{\text{II}} (\text{CN})_5 \right)^{0/-}$$

(el valor -0.154 V es la diferencia entre los potenciales rédox de ambos centros en agua, que son 0.376 V y 0.530 V para el centro de cobalto y el de rutenio respectivamente). Las variaciones de este potencial en los distintos medios de reacción se han considerado iguales a los del centro de rutenio que aparecen en la Tabla 6.2.

A partir de los valores de $E^{\circ'}$ de los dos centros, puede calcularse $\Delta G^{\circ'}$ para la transferencia electrónica que nos ocupa (Tabla 6.4.)

Es importante destacar que la determinación de $\Delta G^{\circ'}$ por este método lleva implícita la suposición de que el potencial rédox de cada centro no se ve afectado por el estado de oxidación del otro ^{10,11}. Se han hecho estimaciones de la incertidumbre que supone esta aproximación en el cálculo de $\Delta G^{\circ'}$ y se ha estimado que es del orden de $2\text{-}3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Es importante señalar que la influencia del estado de oxidación de un centro sobre el potencial rédox del otro centro es, en principio, una constante *independiente del disolvente*. Por tanto, la incertidumbre de 2-3 kJ mol⁻¹ mencionado anteriormente, implicaría una variación constante en los valores de ΔG° (y de λ) del mismo orden de magnitud. De hecho la incertidumbre que se está considerando es del mismo orden que la originada por los errores experimentales aleatorios.

Tabla 6.3.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, E° , en disoluciones que contienen diferentes concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	E° / V
0.25	0.353
0.5	0.342
1.0	0.327
2.0	0.309
3.0	0.299
4.0	0.293
5.0	0.288
6.0	0.285

A partir de las energías libres de reacción y de la energías libres de activación del proceso estudiado (ecuación 7), se obtuvieron las energías de reorganización, λ , del sistema. Los valores de λ aparecen en la Tabla 6.5.

Tabla 6.4.- Energías libres, $\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en disoluciones que contienen distintas concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	NaNO ₃
0.25	37.0
0.5	37.6
1.0	38.4
2.0	39.5
3.0	40.2
4.0	40.6
5.0	41.0
6.0	41.2

Tabla 6.5.- Energías libres de reorganización, $\lambda / \text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en disoluciones que contienen distintas concentraciones de NaNO_3 a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	NaNO ₃
0.25	250.0
0.5	250.9
1.0	252.0
2.0	255.2
3.0	256.2
4.0	257.7
5.0	259.7
6.0	263.1

Las variaciones de estas dos magnitudes indican que el efecto salino negativo sobre k_{et} es debido, tanto a un aumento de ΔG° , que indica que la reacción se va haciendo termodinámicamente menos favorable, como a un aumento de la energía de reorganización del

disolvente λ_0 . Es decir, cualitativamente hablando, se observa un comportamiento similar al del proceso intermolecular (capítulo 2).

El hecho de que la reacción se vuelva menos favorable desde un punto de vista termodinámico se puede justificar a la vista de la ecuación

$$E^{\circ'} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \quad (20)$$

El aumento de la concentración de electrolito en la disolución produce una disminución del coeficiente de activación de la especie oxidada (ox) y la especie reducida (red). En este caso concreto en el caso del cobalto el descenso de γ_{ox} es más marcado que el de γ_{red} lo que hace que el aceptor sea menos oxidante. Lo contrario es esperable en el caso del centro de hierro, esto es, se esperaría una mayor disminución de γ_{red} que de γ_{ox} , lo que haría al hierro menos reductor. Sin embargo, viendo los datos de $E^{\circ'}$ del centro de hierro (Tabla 6.2.) vemos que ocurre todo lo contrario. En todo caso, debe tenerse en presente que la influencia de la carga de un centro sobre otro hace sólo aproximado el análisis anterior en el caso de un complejo binuclear. Pese a todo, los valores de $\Delta G^{\circ'}$ indican la tendencia esperada, aunque su variación es pequeña.

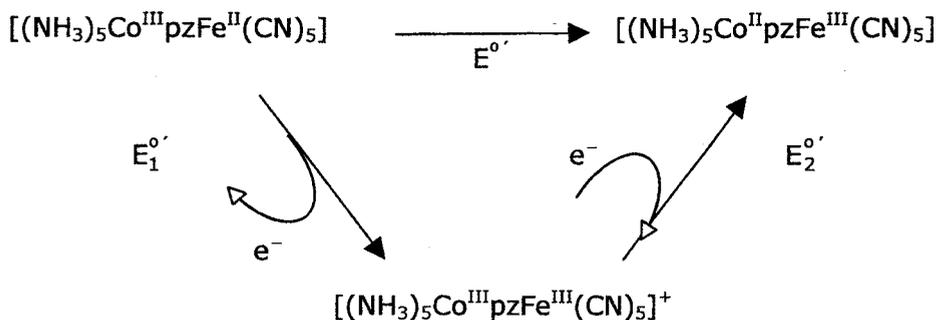
Con respecto a la energía de reorganización hay que decir que se observa un aumento en su valor a medida que la concentración de electrolito crece. En principio esta variación sería atribuible a la energía necesaria para reorganizar la nube iónica (como se explicó en el capítulo 2). Sin embargo, como ya se dijo en el citado capítulo, el tratamiento de Marcus¹² sobre la reorganización de la atmósfera iónica, sólo interpreta

el efecto salino sobre la energía de reorganización desde un punto de vista cualitativo ya que sólo es válido para concentraciones de electrolitos diluidos.

Aunque las variaciones de $\Delta G^{\circ'}$ (pero no del potencial rédox del par $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$) y de λ son las esperadas, a raíz de lo expuesto en párrafos anteriores se puede extraer como conclusión lo siguiente: la suposición de que *el potencial rédox de cada centro no se ve afectado por el estado de oxidación del otro*, que se hizo para obtener los datos de la Tabla 6.2., quizás no sea aplicable en este caso. Nótese que $\Delta G^{\circ'}$, se ha determinado a partir de potenciales rédox que corresponden a procesos en los que sólo varía el estado de oxidación de uno de los centros (ecuación 8), mientras que lo que interesa es el valor de $\Delta G^{\circ'}$ cuando se da el cambio simultáneo del estado de oxidación de ambos centros (ecuación 3). En consecuencia se decidió obtener los potenciales de los centros por otra vía.

En realidad, la manera correcta de obtener $\Delta G^{\circ'}$ para la reacción estudiada es a través de un ciclo termodinámico. Este método ha sido descrito por Haim para diferentes complejos binucleares¹³. En el caso concreto del complejo binuclear del presente estudio el potencial rédox de los dos centros metálicos se obtendría a partir del ciclo representado en el Esquema III.

El dato que interesa, $E^{\circ'}$ ($E^{\circ'}$ es el valor de la energía libre del proceso expresada en voltios), se obtendría a partir de los valores medios de $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$. Para medir el valor de $E_1^{\circ'}$ se sustituyó el centro de Co (III) por el de Rh (III), de manera que se obtuviese el potencial rédox del centro de hierro unido a un centro metálico con estado de oxidación III. (El centro de Rh (III) no oxida al centro de hierro en el correspondiente complejo binuclear).



Esquema III

Para medir el valor de $E_2^{\circ'}$ se midió el potencial rédox del complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{+/0}$ (porque el centro de Co (III), a diferencia del de Fe (III), no oxida al centro de Ru (II) en el complejo binuclear). En este caso se supuso, como siempre, que las *variaciones del potencial del centro de rutenio en este complejo binuclear eran iguales que las del centro de cobalto en el complejo estudiado*. Por tanto, para la obtención de los potenciales $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ en los distintos medios salinos se supuso que:

$$E^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}\text{pzFe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5)^{+/0} = E_1^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Rh}^{\text{III}}\text{pzFe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5)^{+/0} \quad (21.a)$$

$$\delta E_2^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III/II}}\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5)^{+/0} = \delta E_3^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5)^{+/0} \quad (21.b)$$

$E_3^{\circ'}$ es el potencial rédox del par $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{+/0}$.

Los valores obtenidos de los potenciales $E_1^{0'}$ y $E_3^{0'}$ en agua (0.71 V y 0.60 V) son del orden de los encontrados en la bibliografía (0.72 V y 0.64 V) ^{8,13}. Sin embargo, la medida de estos potenciales en los diferentes medios salinos no pudo realizarse como consecuencia de diferentes problemas experimentales tales como falta de reproducibilidad, grandes oscilaciones en los potenciales obtenidos, etc.

Con objeto de aplicar el método de Haim se mantuvo la suposición expresada en la ecuación 21.a, suposición que está justificada porque el potencial del centro de hierro en agua es el mismo tanto si está unido a un centro de Rh(III) que a un centro de Ru(III) ^{8,13}, lo que demuestra que sólo depende de la carga del centro al que se une, pero no de su naturaleza. Es de esperar, por tanto, que no varíe al estar unido a un centro de Co(III). El potencial $E_2^{0'}$ en agua se calculó mediante el método de Lever. Dicho potencial corresponde al par $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III/II}}\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{+0}$. Para los complejos de cobalto el potencial viene dado por la ecuación 9. Para aplicar esa ecuación, como ya se ha dicho, es necesario considerar a $[\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ como un ligando y conocer el valor de E_L que le corresponde. Este dato se puede obtener a partir del potencial del par rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzFe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-}$ ($E^{0'} = 0.618 \text{ V}$) ¹⁴ y de la ecuación que da Lever para los potenciales del centro de hierro ¹:

$$E_{\text{obs}}^{0'}(\text{Fe}_{\text{aq}}) = 0.68 \left[\sum E_L \right] + 0.24 \quad r = 0.99 \quad (22)$$

Tomando el valor del parámetro electroquímico para el ligando CN publicado ¹ ($E_L = 0.02$) y sustituyendo todos los datos en la ecuación 22 se obtiene:

$$0.618 = 0.68 \left[E_L(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}) + 0.1 \right] + 0.24 \quad (23)$$

Y de aquí:

$$E_L(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}) = 0.45 \quad (24)$$

Para confirmar este resultado, se obtuvo este valor a partir de otro potencial conocido, suponiendo, del mismo modo que hace Haim en la referencia 15, que el efecto que produce el ligando $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}]$ sobre el potencial rédox de un centro de hierro es el mismo que el del ligando $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}]$. Partiendo de los potenciales rédox de los pares $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+/2+}$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{+/0}$ ($E^{\circ'} = 0.52 \text{ V}$ y $E^{\circ'} = 0.64 \text{ V}$ respectivamente)⁸ y del valor del parámetro electroquímico de la pirazina ($E_L = 0.33$), usando la expresión 13, se obtiene:

$$\begin{aligned} E^{\circ'} \left[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{pzRu}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5 \right]^{+/0} &= \\ &= 1.14 \left[E_L(\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{pz})) + 5 E_L(\text{NH}_3) \right] - 0.35 \end{aligned} \quad (25)$$

$$E^{\circ'} \left[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz}) \right]^{3+/2+} = 1.14 \left[E_L(\text{pz}) + 5 E_L(\text{NH}_3) \right] - 0.35 \quad (26)$$

Restando las ecuaciones 25 y 26 resulta

$$0.64 - 0.52 = 1.14 \left[E_L(\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{pz})) - 0.33 \right] \quad (27)$$

Y de aquí:

$$E_L(\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{pz})) = E_L(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{pz})) = 0.43 \quad (28)$$

Este valor coincide muy bien con el encontrado a partir de la ecuación 23, que se da en la expresión 24, lo que refuerza la validez del método que se sigue. Se tomó el valor medio de los dos resultados obtenidos para los cálculos posteriores.

Una vez conocido el parámetro electroquímico de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}]$ el cálculo del potencial $E_2^{\circ'}$ a través de la ecuación 9 es directo:

$$\begin{aligned} E^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}/\text{II}}\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5)^{+/0} &= \\ &= 0.77 (E_L(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}) + 5 E_L(\text{NH}_3)) - 0.13 = \\ &= 0.77 (0.44 + 5 \cdot 0.07) - 0.13 \end{aligned}$$

$$E^{\circ'}((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}/\text{II}}\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5)^{+/0} = 0.478 \text{ V} \quad (29)$$

(se tomó un valor de 0.07 para $E_L(\text{NH}_3)$ de la referencia 1).

Conocidos $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$, se puede conocer el valor de $E^{\circ'}$ correspondiente al proceso reflejado en el Esquema III en agua. Para los cálculos de $E^{\circ'}$ en los distintos medios, se ha aplicado el mismo método que para el caso del agua partiendo de los potenciales de los pares $[\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Co}^{\text{III}/\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ en los diferentes medios salinos y que aparecen en el capítulo 2 de esta memoria. Los valores así obtenidos aparecen en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_1^{\circ'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_2^{\circ'}$, en los diferentes medios salinos a 298.2 K.

[sal]/ mol dm ⁻³	LiNO ₃		Ca(NO ₃) ₂		Na ₂ SO ₄	
	$E_1^{\circ'}/V$	$E_2^{\circ'}/V$	$E_1^{\circ'}/V$	$E_2^{\circ'}/V$	$E_1^{\circ'}/V$	$E_2^{\circ'}/V$
0.0	0.720	0.478	0.720	0.478	0.720	0.478
0.25	-	-	0.760	0.454	0.721	0.417
0.5	0.747	0.460	0.780	0.449	0.741	0.407
1.0	0.759	0.455	0.807	0.445	0.759	0.390
1.5	-	-	0.824	0.443	0.768	0.376
2.0	0.780	0.448	0.835	0.441	0.773	0.364
3.0	0.797	0.445	-	-	-	-
4.0	0.813	0.443	-	-	-	-
5.0	0.827	0.442	-	-	-	-
6.0	0.838	0.441	-	-	-	-

Con estos potenciales se ha obtenido $\Delta G^{\circ'}$ para el proceso de transferencia electrónica que se produce en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en los diferentes medios salinos. Con dichos valores y de los de la energía libre de activación del proceso calculada usando la ecuación 7, se ha determinado la energía de reorganización, λ , mediante la ecuación 6. Los valores de $\Delta G^{\circ'}$ y de λ se resumen en las Tablas 6.7. y 6.8. respectivamente.

Tabla 6.7.- Energías libres, $\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en los distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	29.5	29.3
0.5	27.7	31.9	32.2
1.0	29.4	34.9	35.6
1.5	-	36.7	37.8
2.0	32.0	38.0	39.4
3.0	33.9	-	-
4.0	35.7	-	-
5.0	37.1	-	-
6.0	38.3	-	-

Tabla 6.8.- Energías libres de reorganización, $\lambda / \text{kJ mol}^{-1}$, del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en los distintos medios salinos a 298.2 K.

[sal]/mol dm ⁻³	LiNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄
0.25	-	267.6	276.4
0.5	268.3	266.0	275.6
1.0	267.4	264.0	273.8
1.5	-	263.2	272.9
2.0	266.3	263.7	273.3
3.0	266.0	-	-
4.0	264.7	-	-
5.0	266.0	-	-
6.0	267.6	-	-

Los resultados que aparecen en las tablas precedentes merecen una serie de comentarios. En primer lugar puede decirse con respecto a los valores de la Tabla 6.6, que los potenciales rédox del centro de

hierro siguen la tendencia esperada en este caso (el donador se vuelve menos reductor al aumentar la concentración salina). Este hecho pone de manifiesto que no es lo mismo determinar el potencial de un centro de hierro unido a un centro con estado de oxidación II que a otro con estado de oxidación III.

En cuanto a los resultados obtenidos de ΔG° y de λ puede deducirse a partir de ellos que el efecto salino negativo se debe sobre todo a que la reacción se hace menos favorable termodinámicamente. En este caso, la variación de ΔG° es mucho mayor que la obtenida en la aproximación que permitió obtener los datos recogidos en la Tabla 6.4. debido a que en este caso el centro de hierro sigue la tendencia esperada.

La energía de reorganización no cambia prácticamente, lo que parece justificado teniendo en cuenta que el complejo binuclear es neutro (aunque polar), lo que implicaría una atmósfera iónica mucho menos compacta.

En relación con esto, hay que indicar que la determinación de los potenciales rédox en los distintos medios salinos a partir de los potenciales de los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$, lleva implícita la idea de que la atmósfera iónica que rodea al centro de hierro en complejo binuclear es la misma que la que rodea al centro de hierro en el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (lo mismo ocurriría con el centro de cobalto). Por eso es probable que los datos de ΔG° de la Tabla 6.7 sean valores sobreestimados. En consecuencia las conclusiones de este capítulo están menos firmemente establecidas, desde un punto de vista cuantitativo, que las de los capítulos anteriores.

En todo caso parece posible concluir que en el caso del complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ el efecto salino negativo se debe, al menos en

parte, a que el proceso se hace menos favorable desde un punto de vista termodinámico al aumentar la concentración salina. Las variaciones de λ no aparecen claras, pues dependen del tipo de datos de potencial que se utilice.

6.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1271.
- 2) J.M. Malin, D.A. Ryan y T.V. O'Halloran, *J. Am. Chem.Soc.*, 1978, **100**, 2097.
- 3) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 966.
- 4) a) G.W. Bushnell, G.C. Lalor y E.A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 719. b) K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 1956, **10**, 500. c) C. Creutz y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1086.
- 5) K.J. Pfenning, L. Lee, H.D. Wohlers y J.D. Petersen, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2477.
- 6) P.R. Ray y N.K. Dutt, *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, 1937, **65**, 234.
- 7) A. Haim y W.K. Wilmarth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 509.
- 8) A. Yeh y A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 369.
- 9) W.E. Geiger, "*Inorganic Reactions And Methods*", J.J. Zuckerman (Ed.), VCH Publishers, Florida, 1986, vol. 15, p. 104.
- 10) G.A. Neyhart, C.J. Timpson, W.D. Bates y T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3736.
- 11) a) T.Y. Lin, Y. Chem, C.C. Tai y K.S. Swan, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 674. b) D.E. Khostariya, H.C. Bajaj, P.A. Tregloon y R. Van Eldik, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 5535.
- 12) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 679.
- 13) A. Haim, "*Redox Reactions of Binuclear Complexes of Ruthenium and Iron*", capítulo 14 del libro "*Electron Transfer Reactions*", 1997, American Chemical Society.
- 14) K.J. Moore, L. Lee, G.A. Mabbot y J.D. Petersen, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1108.

**CAPÍTULO 7 EFECTOS DEL DISOLVENTE SOBRE LA
CINÉTICA DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA INTRAMOLECULAR EN EL
COMPLEJO [(CN)₅FepzCo(NH₃)₅]**

7.1.- INTRODUCCIÓN

Para completar el estudio de los efectos del medio sobre los dos sistemas estudiados, se han determinado los efectos del disolvente sobre la reacción de transferencia electrónica que se da en el complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$. Como en el caso de la reacción intermolecular, el estudio se ha centrado en la obtención de las energías que influyen sobre el valor de k_{et} (la energía libre de reacción, ΔG° , y la energía de reorganización, λ) y la estimación de constantes de velocidad correspondientes a la reacción de transferencia electrónica que se da en el complejo anteriormente citado a partir de medidas estáticas (ópticas y termodinámicas).

En este capítulo se analizarán las variaciones de ΔG° y de λ en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico y se discutirá la

influencia de cada una sobre la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica, dejando para el próximo capítulo la estimación de la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , a partir del análisis de las bandas de transferencia de carga metal-metal (MMCT) obtenidas en los diferentes medios y de medidas termodinámicas, del mismo modo que se hizo para la reacción de transferencia intermolecular en el capítulo 4 de esta memoria.

7.2.- PARTE EXPERIMENTAL

7.2.1.- Reactivos

Los reactivos utilizados para la formación "in situ" los complejos binucleares $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ y sus síntesis correspondientes han sido descritos previamente en esta memoria.

Los disolventes orgánicos utilizados (metanol, etilenglicol, terc-butanol y glucosa) son de la marca Merck P.A. y se utilizaron sin purificación posterior alguna. La fuerza iónica se mantuvo constante con NaClO_4 de la marca Merck P.A.

7.2.2.- Cinéticas

Las medidas cinéticas se llevaron a cabo midiendo la variación de absorbancia a 620 nm para seguir la desaparición del complejo binuclear. La variación de absorbancia se siguió mediante un espectrofotómetro de la marca Hitachi modelo 150-20 UV-visible provisto de un accesorio de mezclado rápido manual Hi-Tech. Todas las experiencias se siguieron a una temperatura constante de 298.2 ± 0.1 K gracias a un termostato Julabo U-3. Se burbujeó nitrógeno a través de las disoluciones de los reactivos a fin de desplazar el oxígeno disuelto y evitar la posible oxidación del hierro.

Las concentraciones utilizadas en las medidas cinéticas fueron 5.0×10^{-4} mol dm⁻³ para el complejo de cobalto y 5.0×10^{-5} mol dm⁻³ para el complejo de hierro en la mezcla de reacción.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la fuerza iónica se mantuvo constante, siendo ajustada a un valor de 0.15 mol dm⁻³ con NaClO₄.

Los valores obtenidos de las constantes de velocidad de transferencia electrónica en los distintos medios aparecen en la Tabla 7.1., donde también viene reflejado el factor de Pekar, γ , para cada mezcla.

Tabla 7.1.- Valores de $10^2 k_{et}/s^{-1}$ del proceso de transferencia electrónica en el complejo $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$, constantes dieléctricas, ϵ_s , y factores de Pekar, γ , en distintas mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	γ	k_{et}
Agua			
0.00	78.5	0.5505	5.3
Agua / metanol			
5.68	76	0.5486	7.6
10.20	74	0.5472	11.0
18.37	70	0.5445	19.0
26.53	66	0.5419	25.6
30.64	64	0.5406	31.4
Agua / etilenglicol			
9.00	76	0.5421	7.2
15.60	74	0.5369	9.4
28.80	70	0.5253	12.6
42.00	66	0.5139	19.7
48.00	64	0.5086	20.6
58.40	60	0.4997	33.2
Agua / terc-butanol			
2.94	76	0.5474	6.3
5.29	74	0.5459	8.3
10.00	70	0.5401	11.7
14.60	66	0.5364	13.9
16.90	64	0.5347	14.8
21.49	60	0.5295	16.1
Agua / glucosa			
10.87	76	0.5371	5.4
17.92	74	0.5272	4.9
31.43	70	0.5086	5.4
43.14	66	0.4914	5.4
48.17	64	0.4834	4.5

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

7.2.3.- Electroquímica

La técnica, el equipo y los electrodos empleados fueron los mismos que en el capítulo anterior. La concentración de los complejos constituyentes del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ en las medidas electroquímicas fue $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. No fue necesaria la utilización de ninguna disolución reguladora de pH pues se comprobó que el valor del potencial era el mismo tanto si se usaba como si no.

Los potenciales de onda media frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ obtenidos en las distintas mezclas agua-codisolvente orgánico aparecen en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E_1^{0'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E_2^{0'}$, en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$E_1^{0'}/V$	$E_2^{0'}/V$
Agua			
0.00	78.5	0.753	0.530
Agua / metanol			
5.68	76	0.744	0.523
10.20	74	0.739	0.518
18.37	70	0.730	0.510
26.53	66	0.721	0.502
30.64	64	0.717	0.498
Agua / etilenglicol			
9.00	76	0.746	0.521
15.60	74	0.743	0.515
28.80	70	0.738	0.504
42.00	66	0.733	0.494
48.00	64	0.730	0.488

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 7.2.- Continuación.

% P ^a	ϵ_s	$E_1^{o'}/V$	$E_2^{o'}/V$
Agua / terc-butanol			
2.94	76	0.752	0.528
5.29	74	0.750	0.526
10.00	70	0.746	0.521
14.60	66	0.741	0.516
16.90	64	0.739	0.514
21.49	60	0.735	0.510
Agua / glucosa			
10.87	76	0.752	0.525
17.92	74	0.750	0.525
31.43	70	0.747	0.526
43.14	66	0.745	0.526
48.17	64	0.743	0.526

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

7.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como consecuencia de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, sobre la influencia que tiene la forma de determinar los potenciales rédox de los centros, parece pertinente comprobar si ocurre lo mismo en mezclas de agua-codisolvente orgánico. Por ello, se han obtenido los potenciales rédox de los centros del complejo binuclear a través de los dos procedimientos explicados en dicho capítulo y se han comparado ambos resultados.

Como en anteriores ocasiones, para obtener el valor de ΔG^\ddagger se ha utilizado la expresión:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{k_{et}}{6.2 \cdot 10^{12}} \quad (1)$$

Por otra parte, siguiendo la línea indicada más arriba, para el cálculo de ΔG° , se han utilizado dos tipos de potencial rédox. El primer tipo corresponde a los que se obtienen a partir de los potenciales de los centros del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$ en las distintas mezclas, que aparecen en la Tabla 7.2. Los valores del potencial rédox correspondientes al centro de hierro de dicho complejo en las distintas mezclas, se toman como los mismos que corresponden al par rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+0}$ en dichas mezclas. Las variaciones del potencial rédox del centro de rutenio se toman como las del potencial del par rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$ en las mismas mezclas. El valor del potencial del centro de cobalto en agua se ha obtenido por el método de Lever como se explica en el capítulo 6. Los valores del potencial rédox del centro de cobalto en las diferentes mezclas agua codisolvente orgánico se han obtenido usando la expresión

$$E^\circ(\text{Co}) = E^\circ(\text{Ru}) - 0.154 \text{ V} \quad (2)$$

$$E^\circ(\text{Co}) = E^\circ((\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III/II}}\text{pzFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5)^{0/-}$$

$$E^\circ(\text{Ru}) = E^\circ((\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5)^{0/-}$$

(el valor de -0.154 V corresponde a la diferencia de los potenciales de estos centros en agua, que son 0.376 V y 0.530 V para el centro de cobalto y el de rutenio respectivamente).

Los valores para el potencial rédox del centro de cobalto se presentan en la Tabla 7.3.

Con los potenciales del centro de cobalto y del centro de hierro se han obtenido los valores de ΔG° para todas las mezclas agua-codisolvente orgánico estudiado. Estos datos aparecen en la Tabla 7.4.

Tabla 7.3.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{0/-}$, $E^{\circ'}$, en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$E^{\circ'} / \text{V}$
Agua		
0.00	78.5	0.376
Agua / metanol		
5.68	76	0.369
10.20	74	0.364
18.37	70	0.356
26.53	66	0.348
30.64	64	0.344
Agua / etilenglicol		
9.00	76	0.367
15.60	74	0.362
28.80	70	0.351
42.00	66	0.340
48.00	64	0.334
Agua / terc-butanol		
2.94	76	0.374
5.29	74	0.372
10.00	70	0.367
14.60	66	0.362
16.90	64	0.360
21.49	60	0.355
Agua / glucosa		
10.87	76	0.371
17.92	74	0.372
31.43	70	0.372
43.14	66	0.372
48.17	64	0.372

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 7.4.- Valores de energía libre, $\Delta G^{\circ'}$, para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo $[(CN)_5Fe^{2+}Co(NH_3)_5]^{3+}$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$\Delta G^{\circ'}$ / kJ mol ⁻¹
Agua		
0.00	78.5	36.38
Agua / metanol		
5.68	76	36.23
10.20	74	36.18
18.37	70	36.08
26.53	66	35.98
30.64	64	35.93
Agua / etilenglicol		
9.00	76	36.58
15.60	74	36.85
28.80	70	37.38
42.00	66	37.89
48.00	64	38.15
Agua / terc-butanol		
2.94	76	36.47
5.29	74	36.49
10.00	70	36.52
14.60	66	36.55
16.90	64	36.56
21.49	60	36.59
Agua / glucosa		
10.87	76	36.73
17.92	74	36.56
31.43	70	36.23
43.14	66	35.94
48.17	64	35.82

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

La segunda forma de obtener $\Delta G^{\circ'}$ es a través del ciclo termodinámico representado en el Esquema III del capítulo anterior. Para ello, los potenciales que hay que conocer son $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente. Los valores de estos potenciales en agua fueron obtenidos en el estudio en sales ($E_1^{\circ'} = 0.720$ V y $E_2^{\circ'} = 0.478$ V). En este caso, del mismo modo que en el capítulo anterior, se intentaron medir los potenciales de los pares $[(CN)_5Fe^{III/II}pzRh^{III}(NH_3)_5]^{+/0}$ y $[(CN)_5Co^{III}pzRu^{III/II}(NH_3)_5]^{+/0}$ en los distintos medios estudiados para obtener los valores de $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$. Sin embargo, ninguno de los dos complejos binucleares eran estables en las mezclas agua-codisolvente el tiempo necesario para poder realizar las medidas de potencial. En esta ocasión también, los problemas experimentales impidieron obtener los potenciales de la forma deseada.

Por ese motivo, se recurrió a la misma solución que en el capítulo 6 y el resto de los valores de $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ se calcularon por el método de Lever a partir de los potenciales de los pares $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ y $[Co(NH_3)_5(pz)]^{3+/2+}$ en las diferentes mezclas estudiadas. El procedimiento para la obtención de $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico también ha sido explicado en el capítulo anterior. Es importante destacar que en el caso que ahora nos ocupa, no existe atmósfera iónica apreciable, por lo que este método parece más adecuado en este caso que en el que se consideró en el capítulo anterior.

Los valores de $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ así obtenidos aparecen en la Tabla 7.5. Los valores de $\Delta G^{\circ'}$ y λ obtenidos a partir de ellos se recogen en las Tablas 7.6 y 7.7.

Tabla 7.5.- Potenciales estándar formales frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de los pares rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_1^{o'}$, y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $E_2^{o'}$, en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$E_1^{o'}/V$	$E_2^{o'}/V$
Agua			
0.00	78.5	0.720	0.478
Agua / metanol			
5.68	76	0.680	0.499
10.20	74	0.668	0.502
18.37	70	0.646	0.505
26.53	66	0.625	0.506
30.64	64	0.614	0.507
Agua / etilenglicol			
9.00	76	0.699	0.495
15.60	74	0.687	0.494
28.80	70	0.664	0.496
42.00	66	0.641	0.498
48.00	64	0.630	0.499
58.40	60	0.612	0.501
Agua / terc-butanol			
2.94	76	0.689	0.496
5.29	74	0.684	0.495
10.00	70	0.684	0.496
14.60	66	0.661	0.498
16.90	64	0.660	0.499
21.49	60	0.657	0.502
Agua / glucosa			
10.87	76	0.710	0.494
17.92	74	0.713	0.499
31.43	70	0.720	0.504
43.14	66	0.725	0.508
48.17	64	0.728	0.509

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 7.6.- Valores de energía libre, ΔG° , para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K (obtenidos a partir del ciclo termodinámico).

% P ^a	ϵ_s	$\Delta G^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
Agua		
0.00	78.5	23.35
Agua / metanol		
5.68	76	17.47
10.20	74	16.02
18.37	70	13.61
26.53	66	11.48
30.64	64	10.32
Agua / etilenglicol		
9.00	76	16.69
15.60	74	18.62
28.80	70	16.21
42.00	66	13.80
48.00	64	12.64
58.40	60	10.71
Agua / terc-butanol		
2.94	76	18.62
5.29	74	18.24
10.00	70	16.21
14.60	66	15.73
16.90	64	15.54
21.49	60	14.96
Agua / glucosa		
10.87	76	20.84
17.92	74	20.65
31.43	70	20.84
43.14	66	23.54
48.17	64	21.13

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Tabla 7.7.- Valores de energía de reorganización, λ , obtenida a partir de ΔG^\ddagger y de $\Delta G^{\circ\prime}$, y según Marcus, λ_{calc} , y energías de reorganización en exceso, λ_{exc} , para la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar en el complejo $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$, en diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	$\lambda / \text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{calc}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{kJ mol}^{-1}$
Agua				
0.00	78.5	272.5	272.5	0.0
Agua / metanol				
5.68	76	281.6	272.1	9.5
10.20	74	281.0	271.8	9.2
18.37	70	280.7	271.3	9.4
26.53	66	282.2	270.8	11.4
30.64	64	282.6	270.6	12.0
Agua / etilenglicol				
9.00	76	277.4	270.8	6.5
15.60	74	277.1	269.8	7.2
28.80	70	279.3	267.6	11.7
42.00	66	279.9	265.4	14.5
48.00	64	281.9	264.4	17.5
58.40	60	281.2	262.6	18.6
Agua / terc-butanol				
2.94	76	281.0	271.9	9.1
5.29	74	279.1	271.6	7.5
10.00	70	280.0	270.5	9.5
14.60	66	279.3	269.7	9.5
16.90	64	279.1	269.4	9.7
21.49	60	279.5	268.4	11.1
Agua / glucosa				
10.87	76	277.8	269.9	7.9
17.92	74	279.2	268.0	11.2
31.43	70	277.8	264.4	13.4
43.14	66	271.9	261.0	10.9
48.17	64	279.0	259.5	19.5

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Se discutirán en primer lugar los resultados correspondientes al primer caso contemplado para la obtención de potenciales rédox (Tablas 7.3. y 7.4.)

Los valores de $\Delta G^{\circ'}$ obtenidos por este procedimiento son prácticamente constantes. Este es un resultado sorprendente, pues lo esperado sería que la reacción se vea favorecida termodinámicamente al aumentar la proporción de codisolvente orgánico. De hecho, la variación en la distribución de cargas en los estados inicial y final es similar a la que se produce en la reacción intermolecular una vez que se ha producido el complejo precursor. Como se vio allí, $\Delta G^{\circ'}$ decrece al aumentar la proporción de codisolvente orgánico. Según eso, parece adecuado concluir que las variaciones de $\Delta G^{\circ'}$ obtenidas por este método se deben a que no es adecuado suponer que el potencial de un centro no se afecta por la carga del otro.

En cierto modo, esto era previsible ya que si la carga de un centro influye en el potencial del otro en disoluciones concentradas de electrolitos (cuando este ejerce un fuerte apantallamiento, que se refleja por ejemplo en el descenso marcado de la función $\Phi(c)$ introducida en el capítulo 2) no sería lógico que no influyera en ausencia de ese apantallamiento.

Teniendo en cuenta lo que se acaba de indicar, no se siguió adelante en la obtención de λ con estos valores de $\Delta G^{\circ'}$.

Como se indicó en el capítulo 6, la mejor manera de evitar el problema descrito en el párrafo anterior es obtener $\Delta G^{\circ'}$ a través de un ciclo termodinámico, donde se contempla el cambio simultáneo de los estados de oxidación de los dos centros del complejo $[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$. A este caso corresponden las magnitudes recogidas en las Tablas 7.5., 7.6. y 7.7.

Esta vez, las variaciones correspondientes a $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ siguen la tendencia esperada: el centro de hierro se vuelve más reductor y el de cobalto más oxidante al aumentar la constante dieléctrica del medio de reacción. Con estas variaciones, la energía libre de reacción disminuye al aumentar el porcentaje de codisolvente orgánico en la mezcla, o lo que es lo mismo, la reacción se hace termodinámicamente más favorable, que es lo esperado según se explicó en párrafos anteriores.

Con los resultados obtenidos para $\Delta G^{\circ'}$, los valores de λ calculados (Tabla 7.7.) son prácticamente constantes igual que ocurría en el capítulo 3. Esta constancia, indica la existencia de una componente energética adicional λ_{exc} , que ya se puso de relieve en el caso del proceso intermolecular. El cálculo de λ_{exc} se ha realizado como en el capítulo 3.

El valor tomado para λ_i , que recordemos es independiente del disolvente, ha sido el mismo que para el caso considerado en el capítulo 3. El uso de este valor se justifica de la siguiente manera: considerando que la única diferencia entre un caso y otro es que en uno la constante de fuerza correspondería a un enlace Fe-NC y el otro a un enlace entre Fe y un nitrógeno del ligando pirazina puente, no parece desacertada la suposición de que sus constantes de fuerza (y sus correspondientes Δd) sean iguales, ya que ambos son enlaces entre un átomo hierro y un átomo nitrógeno (hay que indicar que no se encontró el valor de la constante de fuerza y de Δd para el enlace Fe-pz, aunque se han hecho estimaciones con los valores correspondientes a otros centros parecidos y el valor encontrado para λ_i no difería más de un 0.6%).

Según esto, el valor del factor A, aplicando la ecuación 19 del capítulo 3, es:

$$A = \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda_i}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{272.5 - 165.9}{0.5505} = 193.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3)$$

Con λ_i y A se obtuvieron los valores de λ_{exc} para cada una de las mezclas agua-codisolvente orgánico estudiadas. Los datos aparecen recogidos en la Tabla 7.7.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que no existen diferencias cualitativas entre el comportamiento observado en las transferencias electrónicas intermolecular e intramolecular, es decir, se encuentra que las variaciones de ΔG° son las principales responsables de la variación de la cinética de la transferencia electrónica en las mezclas agua-codisolvente. De hecho, se ha encontrado que la energía de reorganización, como consecuencia de la existencia de una componente adicional, λ_{exc} , permanece constante en este caso.

Por otra parte los resultados permiten afirmar que el método correcto para obtener la energía libre de reacción en el caso de la reacción intramolecular, es a partir de un ciclo termodinámico (como se indicó en el capítulo anterior) que considere el cambio simultáneo de los estados de oxidación de los centros metálicos que participan en el proceso de transferencia electrónica. Es importante aclarar que, aunque el método es correcto, la imposibilidad de obtener $E_1^{\circ'}$ y $E_2^{\circ'}$ de manera experimental, y tener que recurrir al cálculo mediante el método de Lever a partir de los potenciales de otros complejos, lleva implícito que el efecto del medio sobre el potencial de los complejos de los que se parte es el mismo que el que se produce sobre el potencial del complejo

binuclear que se está considerando. Esa aproximación funciona mejor en el caso de cambio de disolvente que en el de variación de fuerza iónica.

Puede añadirse a todo lo anteriormente expuesto, que la ecuación de Brønsted, que en este caso se escribe:

$$k_{\text{et}} = k_0 \frac{\gamma_{\text{CB}}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (4)$$

también explica (pero sólo en términos cualitativos) el aumento de k_{et} al disminuir la constante dieléctrica del medio: al ser el proceso que se considera un proceso de transferencia electrónica desde un anión a un catión, el estado de transición es menos polar que el estado reactivo. En consecuencia, γ_{CB} crece más al disminuir la constante dieléctrica que γ_{\ddagger} . Por tanto un aumento de k_{et} es lo esperado. Sin embargo, dada la dificultad de calcular γ_{CB} y (sobre todo) γ_{\ddagger} , no es posible, usando la ecuación de Brønsted, progresar más allá de estas consideraciones cualitativas.

7.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) J.M. Malin, D.A. Ryan y T.V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2097.
- 2) A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1271.
- 3) P. Pérez, P. López, M.L. Moyá, M. Domínguez, F. Sánchez, E. Carmona y P. Palma, *New J. Chem.*, 1996, **20**, 95.

**CAPÍTULO 8 ESTIMACIÓN DE CONSTANTES DE
VELOCIDAD CORRESPONDIENTES A LA
REACCIÓN DE TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA INTRAMOLECULAR EN EL
COMPLEJO $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$**

8.1.- INTRODUCCIÓN

La relación entre las constantes de velocidad para el proceso de transferencia electrónica y los correspondientes espectros ópticos, establecida por Hush¹, y el tratamiento de Marcus² para este tipo de sistemas, permiten obtener la energía libre de activación de dichos procesos a partir de la energía libre de reacción, ΔG° , y de la energía de reorganización, λ ³. Estos parámetros pueden ser obtenidos de un modo independiente mediante la elección adecuada de los reactivos⁴.

Como se explicó en el capítulo 4, los parámetros de los que depende la energía libre de activación del proceso de transferencia electrónica (ΔG° y λ) pueden ser obtenidos a partir de medidas no cinéticas. Esto es así debido a que en una transferencia electrónica dada, el proceso de transferencia electrónica térmica está relacionado con el proceso de transferencia electrónica óptica (véase Figura 4, del

capítulo 4). De esta relación se deducen las ecuaciones que se usaron en el capítulo 4:

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^{o'} \quad (1)$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^{o'})^2}{4\lambda} = \frac{(E_{op})^2}{4(E_{op} - \Delta G^{o'})} \quad (2)$$

Como también se ha explicado en el capítulo 4, el valor de λ obtenido por el tratamiento de Hush a partir de la banda MMCT está sobreestimado debido al fenómeno conocido como ensanchamiento no homogéneo de la banda⁵, lo que provoca que el valor obtenido de la energía libre de activación por la ecuación 2 sea menor que el valor real. Por este motivo, se combinan medidas espectroscópicas (ópticas) y termodinámicas (electroquímicas) para obtener E_{op} y $\Delta G^{o'}$, respectivamente, para calcular λ a través de la ecuación 1.

Hay que recordar que el uso de las ecuaciones 1 y 2 está sujeto a una serie de consideraciones. Para empezar, la curvatura de las superficies de energía de los estados de reactivos y productos (complejo precursor y complejo sucesor) se supone que es la misma². Además, la ecuación 1 sólo puede aplicarse, en rigor, cuando la interacción entre los centros donador y aceptor sea relativamente débil⁶. En el caso estudiado en el capítulo 4, el par iónico es un sistema tipo II según la clasificación de Robin y Day⁷ lo que permite aplicar la ecuación 1 a la transferencia electrónica. En el presente caso, el complejo binuclear también es un sistema tipo II según dicha clasificación, como se verá más adelante.

8.2.- PARTE EXPERIMENTAL

8.2.1.- Reactivos

Los reactivos utilizados han sido descritos con anterioridad. Las disoluciones contenían $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{edta})$ de la marca Merck P.A.

La síntesis del complejo $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Johnson y colaboradores⁸ con algunas modificaciones:

Síntesis del complejo $\text{K}_3[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$

Se parte de una disolución de $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ compuesta por 0.0468 g en 10 ml de agua (0.1 mol). A dicha disolución se le añaden 10 ml de agua de bromo (0.016 g Br_2 + 0.119 g KBr / 10 ml)

lentamente. La reacción entre el complejo de rutenio y el bromo es rápida:



obteniéndose una disolución de color amarillo claro característica del complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. Se consiguió precipitar el complejo tras enfriar la disolución en un baño de agua/hielo y añadir éter a 0°C. Una vez precipitado, el producto se separó por filtración y se secó durante varios días en un desecador en presencia de P_2O_5 .

El valor de $\lambda_{\text{máx}}$ para el complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ es 310 nm⁸. Para caracterizar mejor el complejo se añadió pirazina para producir la formación del complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$ que muestra una banda a 368 nm⁸. Se comprobó que dicha banda aparecía a la longitud de onda indicada.

8.2.2.- Espectros

Es evidente, como ocurría en el caso considerado en el capítulo 4, que no se puede obtener la banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ directamente, porque en ese complejo binuclear se produciría la reacción de transferencia electrónica. Por eso, también en este caso, se ha utilizado una vía alternativa para obtener los parámetros de interés (E_{op}) de dicha banda. Se ha estudiado la banda MMCT que se da en el complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{RupzCo}(\text{NH}_3)_5]$, que tiene gran similitud con el complejo estudiado pero no se produce en él reacción alguna. En esas condiciones la única diferencia que existe entre las energías de los máximos de las bandas de los dos complejos binucleares proviene de la diferencia que hay entre los potenciales rédox de los pares

$[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y de los efectos de acoplamiento spin-órbita del centro de rutenio.

El espectro del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{RupzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico usadas como medio de reacción se obtuvo en un espectrofotómetro Varian modelo Cary 500 Scan UV-Vis-NIR a 298.2 ± 0.1 K.

Las disoluciones que contenían este complejo binuclear se prepararon mezclando volúmenes iguales de las disoluciones de $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. La concentración de estos compuestos en la mezcla final fue 6.0×10^{-5} mol dm^{-3} y 6.0×10^{-4} mol dm^{-3} respectivamente. No se pudo aumentar la concentración del complejo de rutenio debido a su baja solubilidad.

Se comprobó que en estas condiciones, la formación del complejo binuclear era completa transcurridas 48 horas, en el peor de los casos, dada la reproducibilidad de la longitud de onda del máximo y del valor de la absorbancia en el máximo. Para asegurar dicha formación, las medidas se realizaron ~ 72 horas después de la mezcla. Las disoluciones contenían también $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{edta}]$ con una concentración de 1.8×10^{-3} mol dm^{-3} . La fuerza iónica se mantuvo constante en un valor de 0.15 mol dm^{-3} con NaClO_4 para tener las mismas condiciones que en las medidas cinéticas.

En la Tabla 8.1. se muestran los valores de longitud de onda máxima de la banda MMCT, $\lambda_{\text{máx}}$, y de la energía correspondiente al máximo de la banda, $E_{\text{op}}^{\text{exp}} = h\nu_{\text{máx}}$, en los diferentes medios estudiados.

En la Figura 10 puede verse el espectro del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{RupzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en la mezcla agua/terc-butanol, $\epsilon_s = 70$.

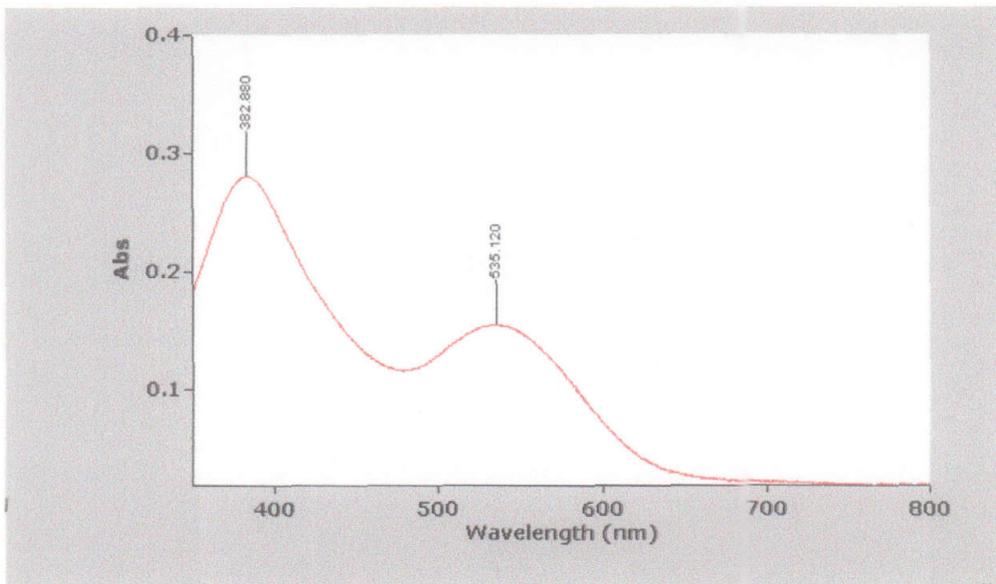
Tabla 8.1.- Datos espectroscópicos de la banda MMCT del complejo binuclear [(CN)₅RupzCo(NH₃)₅] en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	$\lambda_{\text{máx}}$ / nm ^b	E _{op} ^{exp} / kJ mol ⁻¹
Agua		
0.00	381.1	313.8
Agua / metanol		
5.68	381.5	313.5
10.20	382.9	312.3
18.37	381.0	313.9
26.53	381.0	313.9
30.64	381.1	313.8
Agua / etilenglicol		
9.00	382.5	312.8
15.60	382.6	312.6
28.80	383.3	312.0
42.00	384.0	311.4
48.00	382.9	312.3
58.40	380.5	314.3
Agua / terc-butanol		
2.94	380.0	314.7
5.29	380.8	314.1
10.00	382.9	312.3
14.60	382.9	312.3
16.90	381.9	313.2
21.49	381.1	313.8
Agua / glucosa		
10.87	379.8	314.9
17.92	380.7	314.1
31.43	381.6	313.4
43.14	381.1	313.8
48.17	381.6	313.4

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

^b $\lambda_{\text{máx}}$ = longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de la banda MMCT.

Figura 10.- Banda MMCT del complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{RupzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en la mezcla agua/terc-butanol, $\epsilon_s = 70$.



8.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La determinación de ΔG^\ddagger , a partir de medidas estáticas, requiere el conocimiento de los potenciales rédox de los pares $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico. Los dos primeros se necesitan para obtener ΔG° del proceso de transferencia electrónica estudiado y los correspondientes al tercer par se necesitan para corregir la energía del máximo de la banda MMCT (véase Esquema II del capítulo 4).

La obtención de estos potenciales origina una serie de problemas que ya han sido discutidos en capítulos anteriores.

A raíz de la discusión y las conclusiones del capítulo anterior, se han utilizado los potenciales rédox de la Tabla 7.5. correspondientes a los pares $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ en

las diferentes mezclas estudiadas. Según esto, los valores de ΔG° correspondientes al proceso que nos ocupa son las que aparecen en la Tabla 7.6.

El potencial rédox del par $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ se intentó medir experimentalmente preparando el complejo "in situ" en las mismas condiciones en que se realizaron las medidas espectroscópicas, sin embargo, no se pudo obtener ningún valor para dicho potencial. El problema fundamental reside en la poca solubilidad del complejo $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ por lo que su concentración era pequeña (6.0×10^{-5} mol dm^{-3}), insuficiente para llevar a cabo las medidas electroquímicas con nuestro sistema.

A la vista de este problema, se decidió estimar el valor de dicho potencial mediante el procedimiento que se indica a continuación. En primer lugar, se conocen los valores de los potenciales rédox en agua y en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico de los pares rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, que han sido determinados experimentalmente (véanse Tabla 3.3. y Tabla 4.1.). En segundo lugar, también es conocido el valor del potencial rédox en los medios anteriormente mencionados del par rédox $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$. La suposición que se ha hecho es que la diferencia entre los potenciales rédox de los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, es la misma que la de los pares $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ en los medios de reacción estudiados. Si esto es así, es posible calcular el potencial del par rédox buscado a partir de la expresión:

$$E^{\circ} \left[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}} \text{pzCo}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{+/0} = \\ = E^{\circ} \left[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}} \text{pzCo}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{+/0} + (\Delta E^{\circ'}) \quad (3)$$

$$(\Delta E^{\circ'}) = (E^{\circ} \left[\text{Ru}(\text{CN})_6 \right]^{3-/4-} - E^{\circ} \left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]^{3-/4-})$$

Según esto, este potencial en agua vendrá dado por:

$$E^{\circ} \left[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}} \text{pzCo}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{+/0} = 0.720 + (0.919 - 0.449) \quad (4)$$

$$E^{\circ} \left[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}} \text{pzCo}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_5 \right]^{+/0} = 1.19 \text{ V}$$

Este dato es consistente con otros valores de potenciales rédox para centros de rutenio en complejos binucleares donde el centro de rutenio está unido a cinco ligandos CN en otros medios (1.107 V en 10^{-2} mol dm^{-3} de SDS ⁹).

Los valores del potencial rédox del par $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III}/\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ en los distintos medios aparecen en la Tabla 8.2.

Como se mencionó al principio de esta discusión, el valor de $E_{\text{op}}^{\text{exp}}$ (Tabla 8.1.) debe ser corregido debido a que corresponde al proceso óptico que tiene lugar en el complejo $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ en vez del proceso que interesa, que es el que se da en el complejo $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$. Esta corrección consta de tres etapas (véase capítulo 4, apartado 4.3.2).

Tabla 8.2.- Potenciales estándar formales, E° , frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) del par $[(CN)_5Ru^{III/II}pzCo^{III}(NH_3)_5]^{+/0}$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	ϵ_s	E° / V
Agua		
0.00	78.5	1.190
Agua / metanol		
5.68	76	1.180
10.20	74	1.168
18.37	70	1.140
26.53	66	1.125
30.64	64	1.114
Agua / etilenglicol		
9.00	76	1.183
15.60	74	1.174
28.80	70	1.154
42.00	66	1.134
48.00	64	1.125
58.40	60	1.110
Agua / terc-butanol		
2.94	76	1.196
5.29	74	1.190
10.00	70	1.179
14.60	66	1.166
16.90	64	1.162
21.49	60	1.158
Agua / glucosa		
10.87	76	1.189
17.92	74	1.192
31.43	70	1.197
43.14	66	1.202
48.17	64	1.204

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto con anterioridad, los valores de E_{op} utilizados para aplicar las ecuaciones 1 y 2 se han obtenido a partir de la ecuación:

$$E_{op} = E_{op}^{exp} - \lambda_{so} + F\Delta E^{o'} - \Delta E_i + \delta\lambda_i \quad (5)$$

$$\Delta E^{o'} = E^{o'}[(CN)_5Fe^{III/II}pZCo^{III}(NH_3)_5]^{+/0} - E^{o'}[(CN)_5Ru^{III/II}pZCo^{III}(NH_3)_5]^{+/0}$$

El significado de las magnitudes que aparecen en la ecuación 5, se explicó con anterioridad en el capítulo 4 de la presente memoria. No se encontraron en la bibliografía valores de λ_{so} y de ΔE_i correspondientes al sistema estudiado en este capítulo. Como aproximación se tomaron los mismos valores para estos parámetros que los utilizados en el capítulo 4 (14.9 kJ mol⁻¹ y 79.5 kJ mol⁻¹ respectivamente).

El valor utilizado para $\delta\lambda_i$ (111.06 kJ mol⁻¹), también corresponde al caso contemplado en el capítulo 4. La justificación de esto último se hizo en el capítulo anterior.

Por último, para corregir la diferencia entre los potenciales rédox de los pares $[(CN)_5Fe^{III/II}pZCo^{III}(NH_3)_5]^{+/0}$ y $[(CN)_5Ru^{III/II}pZCo^{III}(NH_3)_5]^{+/0}$ se usaron los datos de las Tablas 7.5 y 8.2 respectivamente. En la Tabla 8.3 aparecen los valores correspondientes a la energía del máximo de la banda MMCT del complejo binuclear $[(CN)_5FepZCo(NH_3)_5]$.

Tabla 8.3.- Valores de la energía del máximo de la banda MMCT correspondientes a la transferencia electrónica óptica que tiene lugar en el par iónico $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

	% P ^a	E _{op} / kJ mol ⁻¹
Agua	0.00	285.1
Agua / metanol	5.68	281.9
	10.20	280.8
	18.37	282.3
	26.53	282.3
	30.64	282.2
Agua / etilenglicol	9.00	282.7
	15.60	282.3
	28.80	281.4
	42.00	280.4
	48.00	281.2
Agua / terc-butanol	2.94	282.4
	5.29	281.9
	10.00	279.3
	14.60	280.3
	16.90	281.4
	21.49	282.1
Agua / glucosa	10.87	285.4
	17.92	284.5
	31.43	284.0
	43.14	284.4
	48.17	284.2

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

Antes de continuar conviene hacer una aclaración. Como ya se ha repetido, el uso de las ecuaciones 1 y 2 sólo es aceptable si el sistema donde se produce la transferencia electrónica es un sistema tipo II en la clasificación de Robin y Day⁷. Para ilustrar esto véase la Figura 11. En dicha figura se representan las curvas de energía potencial de los tres tipos de sistemas (tipo I, II, III) de la clasificación de Robin y Day para complejos de valencia mixta simétricos ($\Delta G^{\circ} = 0$) y para complejos de valencia mixta asimétricos ($\Delta G^{\circ} \neq 0$)¹⁰. El caso considerado en este estudio está dentro de este último grupo. En la figura se muestra también la relación que existe entre H_{ab} (V_{AB} en la figura), ΔG° (ΔE_{AB} en la figura) y λ .

En los sistemas tipo II, la interacción entre los centros donador y aceptor es relativamente débil. Como ya se ha explicado, una medida de esa interacción se puede obtener a partir de la energía del acoplamiento entre los centros metálicos, H_{ab} , involucrados en la transición óptica. Esta energía se relaciona con la intensidad de la banda de absorción a través de:

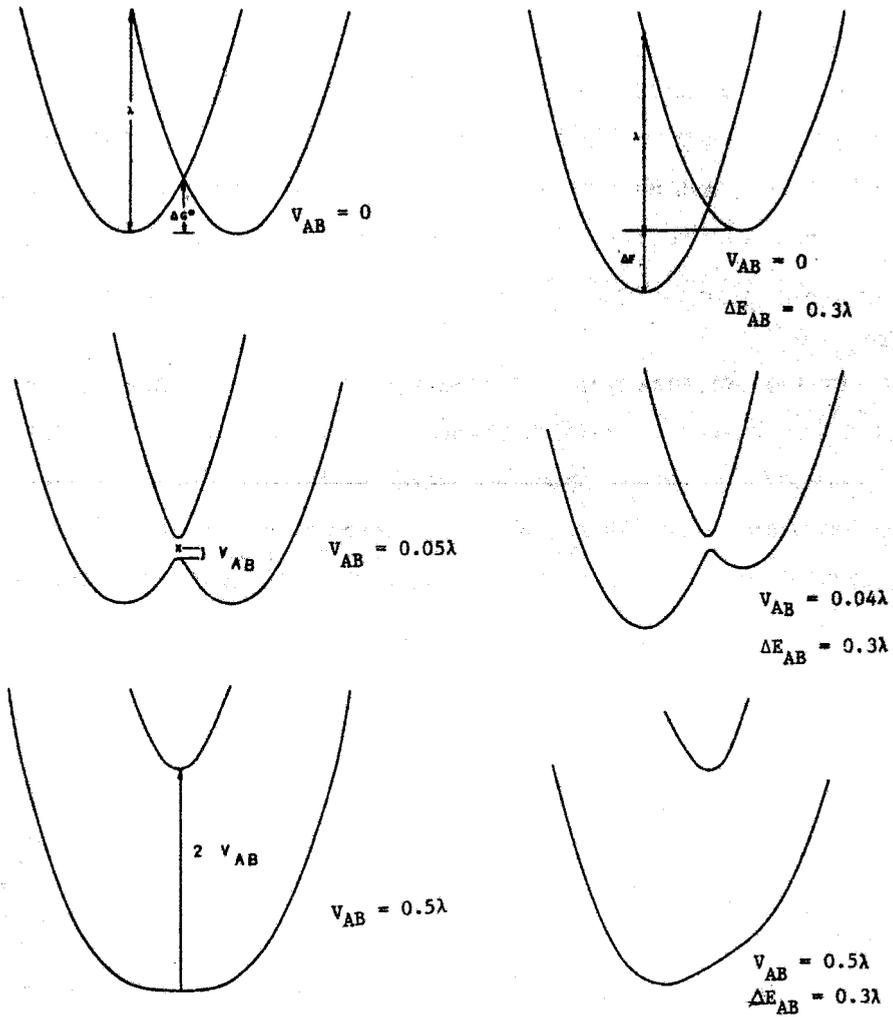
$$H_{ab} (\text{cm}^{-1}) = \frac{2.05 \times 10^{-2}}{d_{AD}} (\epsilon_{\text{máx}} \nu_{\text{máx}} \Delta\nu_{1/2})^{1/2} \quad (6)$$

Además, para caracterizar a un sistema se atiende al valor del grado de deslocalización, α , que para sistemas tipo II suele ser menor que 0.25¹⁰.

El grado de deslocalización, α , y la energía de acoplamiento intercentro, H_{ab} , están relacionados a través de la ecuación:

$$\alpha^2 = \left(\frac{H_{ab}}{\nu_{\text{máx}}} \right)^2 \quad (7)$$

Figura 11.- Diagramas de energía vs. configuración nuclear para (izquierda) complejos de valencia mixta simétricos ($\Delta G^{\circ} = 0$) y para (derecha) complejos de valencia mixta asimétricos ($\Delta G^{\circ} \neq 0$)



Como se ha dicho, el valor de α es indicativo del sistema que se está estudiando. Para conocerlo es necesario saber el valor de H_{ab} y $\nu_{m\acute{a}x}$ (ecuación 7). El cálculo de H_{ab} requiere conocer el valor de $\Delta\nu_{1/2}$, sin embargo la obtención de este valor en el caso estudiado no es posible, ya que la banda que se obtiene es la envolvente de otras dos (véase Figura 10). Además, el cálculo de H_{ab} a partir de $\Delta\nu_{1/2}$ sobreestima su valor debido al ensanchamiento no homogéneo de la banda, como se ha explicado con anterioridad. No obstante, el cálculo de esta magnitud es orientativo, por lo que no es necesario conocer el valor exacto y, además, el hecho de que el valor real de H_{ab} sea menor que el calculado, juega a favor de la comprobación que se está haciendo.

El valor de $\Delta\nu_{1/2}$ se ha obtenido por dos caminos diferentes. El primero es a partir de la banda MMCT en agua, que nos da un valor de $\Delta\nu_{1/2} = 9817 \text{ cm}^{-1}$. El segundo camino consiste en obtener $\Delta\nu_{1/2}$ a partir del valor de la energía de reorganización, λ ($\lambda = 24285.1 \text{ cm}^{-1}$, calculada mediante la ecuación 1), a través de la expresión:

$$\lambda (\text{cm}^{-1}) = \frac{(\Delta\nu_{1/2})^2}{2295} \quad (\text{a } 298.2 \text{ K}) \quad (8)$$

Este camino proporciona un valor para $\Delta\nu_{1/2} = 7465 \text{ cm}^{-1}$.

Para el complejo binuclear estudiado, el valor obtenido para la energía del máximo de la banda en agua es 26240 cm^{-1} y $3800 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ para el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda del máximo de la banda en agua ($\lambda_{m\acute{a}x} = 381.1 \text{ nm}$). Con estos datos se calculó H_{ab} a través de la ecuación 6 tomando un valor para $d_{AD} = 6.8 \text{ \AA}$,

que es la longitud estimada para el ligando puente (pirazina)¹¹ del complejo binuclear. Los valores de H_{ab} obtenidos en cada caso son:

$$\text{a) } H_{ab} = 2983 \text{ cm}^{-1} \quad (\Delta\nu_{1/2} = 9817 \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{b) } H_{ab} = 2600 \text{ cm}^{-1} \quad (\Delta\nu_{1/2} = 7465 \text{ cm}^{-1})$$

Aplicando los resultados a la ecuación 7 obtenemos:

$$\text{a) } \alpha = \frac{2983}{26240} = 0.11 < 0.25$$

$$\text{b) } \alpha = \frac{2600}{26240} = 0.10 < 0.25$$

Estos resultados confirman que el sistema considerado en este estudio es de tipo II.

Una vez confirmada la posibilidad de usar la ecuación 1, se calcularon los valores correspondientes a la energía libre de activación mediante la ecuación 2. Estos valores, representados por $\Delta G_{\text{calc}}^{\ddagger}$, se recogen en la Tabla 8.4. Junto a estos datos, aparecen también los de $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$, que son los obtenidos, a partir de los valores de las constantes de velocidad en los diferentes medios de reacción estudiados (Tabla 7.1.), utilizando la ecuación 1 del capítulo anterior.

Tabla 8.4.- Valores de energía libre de activación experimental, $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$, y calculada, $\Delta G_{\text{cal}}^{\ddagger}$, correspondiente a la transferencia electrónica térmica que tiene lugar en el complejo binuclear $[(\text{CN})_5\text{FepzCo}(\text{NH}_3)_5]$ en las diferentes mezclas agua-codisolvente orgánico estudiados a 298.2 K.

% P ^a	$\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{calc}}^{\ddagger} / \text{kJ mol}^{-1}$
Agua		
0.00	80.30	77.63
Agua / metanol		
5.68	79.41	75.13
10.20	78.49	74.44
18.37	77.14	74.15
26.53	76.40	73.56
30.64	75.89	73.22
Agua / etilenglicol		
9.00	79.55	75.96
15.60	78.88	75.55
28.80	78.16	74.65
42.00	77.05	73.72
48.00	76.94	73.60
Agua / terc-butanol		
2.94	79.88	75.58
5.29	79.19	75.35
10.00	78.34	74.12
14.60	77.91	74.24
16.90	77.76	74.46
21.49	77.55	74.47
Agua / glucosa		
10.87	80.26	76.97
17.92	80.50	76.69
31.43	80.26	76.62
43.14	80.26	77.51
48.17	80.71	76.75

^a Tanto por ciento en peso de codisolvente orgánico.

De la comparación de los datos recogidos en la Tabla 8.4 puede extraerse la conclusión de que, del mismo modo que ocurría en el caso contemplado en el capítulo 4, la combinación de medidas ópticas y termodinámicas, permite determinar con cierta precisión la energía libre de activación de un proceso de transferencia electrónica (en este caso intramolecular). Hay que indicar que no sólo los valores calculados son del mismo orden de magnitud que los experimentales, sino que, además, el método predice las *tendencias* de dicha magnitud en los diferentes medios estudiados, coincidiendo las *variaciones* de $\Delta G_{\text{calc}}^\ddagger$ con las de $\Delta G_{\text{exp}}^\ddagger$ (hasta en el caso en el que no hay variación, como ocurre cuando el codisolvente es glucosa).

Estos resultados avalan, además, la suposición en relación con la obtención de los potenciales rédox de los pares $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$, $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ en mezclas agua-codisolvente orgánico, ya que, como se indicó en el capítulo anterior, los efectos diferenciadores debidos a la solvatación preferencial son menores que los producidos por la fuerza iónica, lo que permite utilizar las *variaciones* del potencial de los pares rédox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ como si fueran las de los pares $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{pzCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{pzCo}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]^{+/0}$ en mezclas agua-codisolvente orgánico.

Sin embargo, hay que decir también que los valores calculados son menores que los experimentales. Este resultado podría achacarse al hecho de que, el valor tomado para ΔE_i y $\delta\lambda_i$, no corresponde exactamente al complejo binuclear estudiado.

En conclusión, se ha demostrado que la combinación de medidas ópticas y termodinámicas es también un método válido para determinar la energía libre de activación en un proceso de transferencia electrónica intramolecular, obteniendo, el orden de magnitud y las variaciones de dicha energía en los diferentes medios estudiados.

8.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 391.
- 2) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155 y referencias incluidas.
- 3) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 966.
- 4) P. Pérez-Tejeda, R. Jiménez-Sindreu, P. Pérez-Cornejo y F. Sánchez-Burgos, *Curr. Top. Solution Chem.*, 1997, **2**, 49.
- 5) a) R. D. Cannon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1988, **21**, 179.
b) D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.*, 1979, **40**, 1. c) J. Jonas, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 74. d) R. F. Loring, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 2116.
- 6) K. Tominaga, D. A. V. Kliner, A. E. Jonson, N. E. Levinger, P. Barbara, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1228 y referencias incluidas.
- 7) R. J. Crutchlev, *Adv. Inorg. Chem.*, 1994, **41**, 273.
- 8) C. R. Johnson y R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1117.
- 9) F. Sánchez, M. López-López y P. Pérez-Tejeda, *Langmuir*, 1998, **14**, 3762.
- 10) A. B. P. Lever en "Inorganic Electronic Spectroscopy" (2nd Ed.), ELSEVIER, 1984, pp. 647-656.
- 11) B. S. Brunschwig, S. Ehrenson y N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3657.

CAPÍTULO 9 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS
OBTENIDOS EN LA REACCIÓN
INTERMOLECULAR Y EN LA REACCIÓN
INTRAMOLECULAR: CONCLUSIONES
FINALES

Para finalizar el presente trabajo, se compararán los resultados obtenidos en los dos procesos estudiados (transferencia electrónica intermolecular y transferencia electrónica intramolecular) en los diferentes medios estudiados (disoluciones concentradas de sales y mezclas agua-codisolvente).

La comparación de dichos resultados confirmará algunas de las aproximaciones hechas en los capítulos precedentes.

Preliminar

De acuerdo con lo discutido en capítulos anteriores, parece evidente que la Teoría Clásica, basada en el modelo primitivo, no es capaz de dar cuenta plenamente de los hechos experimentales. La causa

de ello es que la Teoría Clásica se basa sólo en la consideración de los efectos del medio en la formación del complejo precursor y, como se ha puesto de manifiesto, la reactividad, una vez formado el complejo precursor, también depende del medio. Esto último es relevante en relación con el empleo de la Teoría Clásica, ya que, aunque se suele decir que falla a la hora de interpretar los efectos del medio sobre los procesos de transferencia electrónica, en realidad lo que ocurre es que el tratamiento es incompleto, pues no va más allá de su aplicación a la formación del complejo precursor.

Por otro lado, hay que decir que el modelo primitivo no es capaz de explicar un efecto salino positivo para reactivos de diferente signo ni de diferenciar una reacción anión-catión según que el oxidante sea uno u otro. Todos estos hechos, pueden explicarse con facilidad mediante el tratamiento de Marcus-Hush que, como parece evidente a tenor de lo expuesto en capítulos precedentes, es el más satisfactorio a la hora de interpretar los efectos del medio sobre reacciones de transferencia electrónica.

9.1.- Comparación de los resultados obtenidos en medios salinos

En relación con los resultados obtenidos en estos medios, indicaremos, que se observa que los valores de k_{et} son mayores en la reacción intermolecular que en la intramolecular, aunque son del mismo orden de magnitud. Hay que añadir que los descensos del valor de k_{et} con la concentración de electrolito son más marcados en el caso del proceso intermolecular, como se deduce de la comparación de los datos recogidos en las Tablas 2.7. (pg. 87) y 6.1. (pg. 249). Esto es lo esperable teniendo en cuenta que el complejo precursor tiene mayor

carga en el caso del proceso intermolecular, pues el complejo binuclear, donde se produce la transferencia electrónica intramolecular, es neutro y el de la intermolecular cargado. Según eso, la atmósfera iónica que rodea al complejo precursor del proceso intermolecular es de esperar que sea más compacta y, así, su efecto sea mayor.

Esto que se acaba de indicar, se pone de manifiesto gráficamente al representar el logaritmo neperiano de k_{et} de un proceso frente al logaritmo neperiano de k_{et} del otro (véanse Figuras 12,13 y 14).

Figura 12.- Valores de $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ en disoluciones de LiNO_3 .

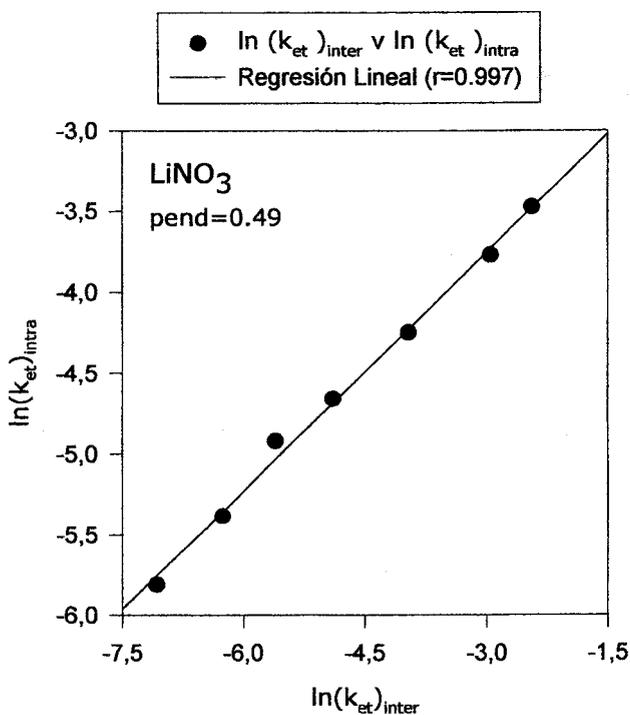
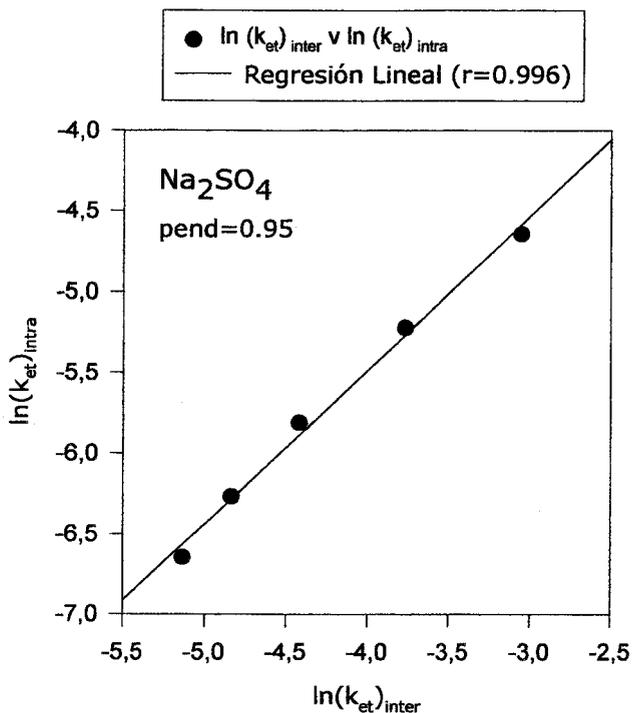


Figura 13.- Valores de $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ en disoluciones de Na_2SO_4 .



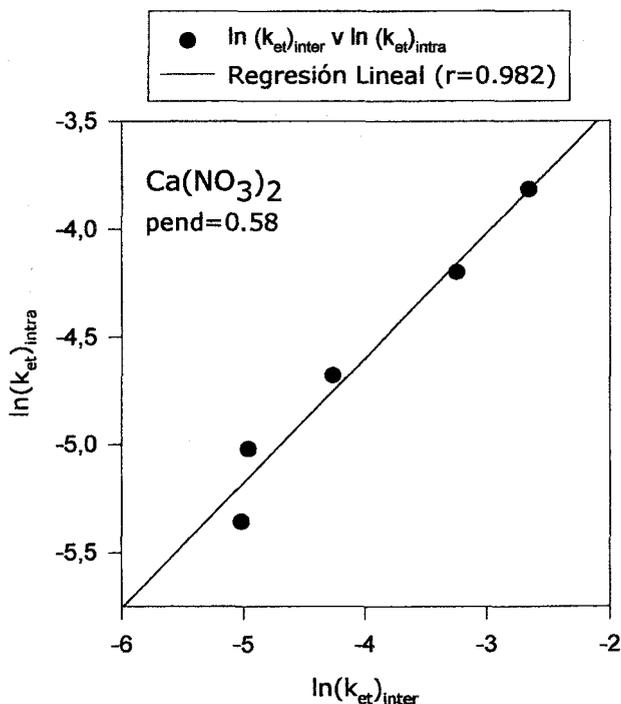
Las figuras muestran que en todos los casos existe una relación lineal. El hecho de que sea así, demuestra que la separación que se hizo para obtener k_{et} a partir de k_{obs} en el caso del proceso intermolecular, es correcta, pues en otro caso, las variaciones de $\ln(k_{et})_{inter}$ incluirían factores que no pertenecen a k_{et} sino a K_{IP} , por lo que no se esperaría la relación lineal observada.

Otra conclusión que se puede sacar de las figuras es que la sensibilidad relativa es específica de cada sal. Esto se pone de manifiesto al considerar las distintas pendientes, que son siempre menores que uno, pero diferentes. Una excepción es el Na_2SO_4 , que

también lo era porque su influencia era en cierto modo excepcional (véase página 104).

En cuanto a la energía de reorganización, indicaremos que esta magnitud varía más en la reacción intermolecular que en el proceso intramolecular (véanse Tablas 2.13., pg. 103, y 6.8., pg. 270). Este hecho está de acuerdo con lo esperado, ya que, como se ha indicado anteriormente, el complejo precursor del proceso intermolecular está cargado, lo que provoca que la atmósfera iónica que lo rodea sea más compacta.

Figura 14.- Valores de $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ en disoluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



El incremento de la energía libre de activación, $\Delta G^{\circ'}$, es similar en ambos casos (véanse Tablas 2.12., pg. 102, y 6.7., pg. 270). En principio, una variación mayor de $\Delta G^{\circ'}$ es esperable en el caso del proceso intermolecular atendiendo a los argumentos utilizados en el párrafo anterior para explicar la variación de λ . Sin embargo, debe recordarse la aproximación utilizada para determinar $\Delta G^{\circ'}$ en el proceso intramolecular (véanse páginas 265 y 268) que da lugar a que varíe igual en los dos casos. Es de suponer por tanto, que la variación de $\Delta G^{\circ'}$ sea mayor de hecho en el proceso intermolecular y que ello se pondría de manifiesto sin las aproximaciones que se han debido hacer.

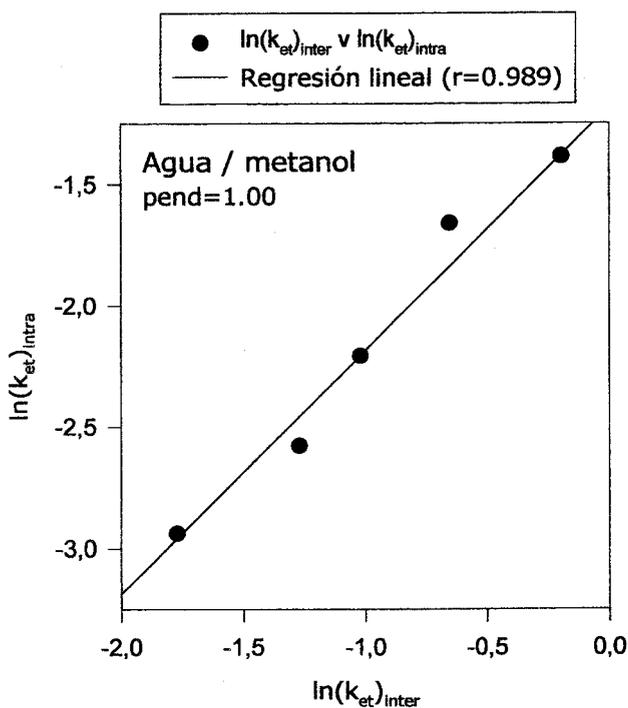
De todas formas, los resultados obtenidos parecen demostrar que, a pesar de que el tratamiento del proceso intramolecular es menos exacto, en el sentido de la aproximación en la obtención de los potenciales rédox mencionada con anterioridad (y que afecta a λ) dicho tratamiento recoge lo esencial de los fenómenos que ocurren, en el sentido de que está de acuerdo *cualitativamente* con lo esperado.

9.2.- Comparación de los resultados obtenidos en mezclas agua-codisolvente orgánico

Hay que señalar ante todo, que las constantes de transferencia electrónica en ambos procesos son del mismo orden de magnitud, aunque algo mayores para el proceso intermolecular (véanse Tablas 3.1., pg. 125, y 7.1., pg. 287).

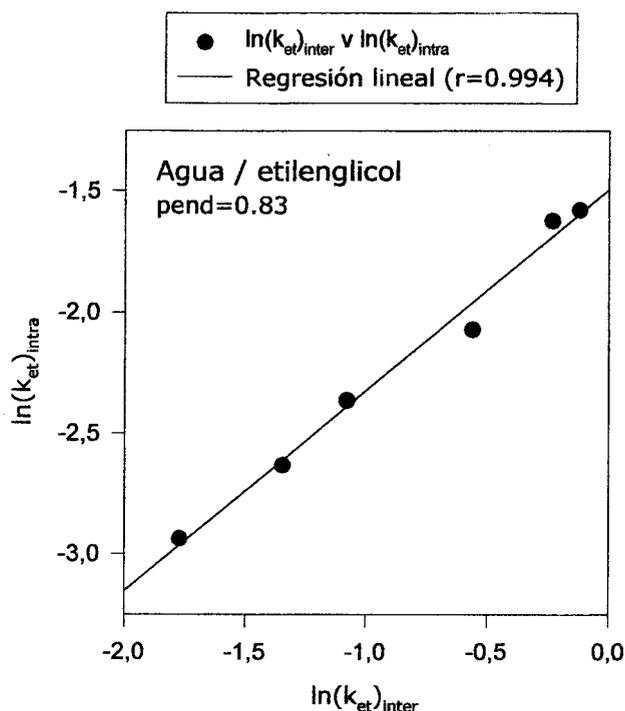
Representando de nuevo el $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ para cada mezcla, se obtienen las Figuras 15,16 y 17.

Figura 15.- Valores de $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ en mezclas agua-metanol,



En este caso también se observa una relación lineal. En el caso de codisolventes, a diferencia de lo que sucede con las sales, se observa que la pendiente es próxima a la unidad en todos los casos, lo que es indicativo de que en ambos procesos, la variación de las constantes de transferencia electrónica es la misma. Una posible conclusión derivada de este hecho es que los fenómenos de solvatación preferencial son menos sensibles a la carga del complejo precursor que los efectos salinos. Esta circunstancia confirma que, como ya se ha indicado, las aproximaciones realizadas para la obtención de los términos de energía

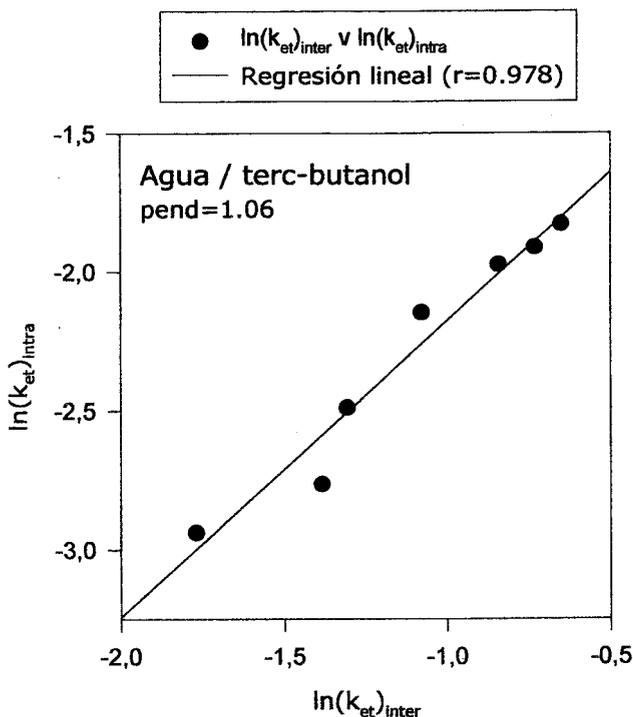
Figura 16.- Valores de $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ en mezclas agua-etilenglicol.



libre (ΔG°) son mejores en el caso de las mezclas agua-codisolvente que en el de las disoluciones salinas.

Atendiendo a los valores de la energía de reorganización, λ (Tablas 3.6., pg. 137, y 7.7., pg 300), hay que decir que se mantienen prácticamente constantes, aunque los correspondientes al proceso intermolecular son algo mayores. Este resultado es esperable, ya que λ debe ser mayor para la reacción intermolecular debido a que la distancia de máxima aproximación, d_{AD} , es mayor en el par iónico $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+}$ ($d_{AD} = 8 \text{ \AA}$) que en el complejo binuclear

Figura 17.- Valores de $\ln(k_{et})_{inter}$ frente a $\ln(k_{et})_{intra}$ en mezclas agua-terc-butanol.



$[(CN)_5FepzCo(NH_3)_5]$ ($d_{AD} = 6.8 \text{ \AA}$), lo que provoca que λ_0 sea mayor en el caso del par iónico y, en consecuencia, lo sea también λ .

Pese a que λ es mayor para el proceso intermolecular, k_{et} es mayor también para este proceso. En principio, en la región normal de Marcus, que es donde nos movemos, al crecer λ , k_{et} debe decrecer. La explicación de esta aparente paradoja está en que ΔG° es más favorable, en el caso del proceso intermolecular, en una cuantía suficiente para compensar el efecto de λ .

9.3.- Comparación de resultados obtenidos a partir de medidas estáticas

La primera observación que puede hacerse es que los valores de $\Delta G_{\text{calc}}^{\ddagger}$ son levemente menores que los correspondientes a $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ en ambos procesos (véanse Tablas 4.4., pg. 193, y 8.4., pg. 335). Pese a todo, hay que decir que la concordancia entre ambas series de datos es buena tanto en un proceso como en otro, aunque es en el proceso intermolecular donde esta concordancia es mejor. Esto último parece razonable debido a las aproximaciones que han sido necesarias en el caso del proceso intramolecular (a las que ya se ha hecho referencia).

La conclusión más importante que puede sacarse a partir de estos resultados es la siguiente: del hecho de que se puedan predecir bien los valores de ΔG^{\ddagger} por métodos estáticos, se puede deducir que el proceso de descomposición de los productos (véanse ecuación 16 del capítulo 2 y ecuación 4 del capítulo 6) es posterior al proceso de transferencia electrónica. En caso contrario, los valores de ΔG^{\ddagger} no podrían determinarse de forma correcta. Esta cuestión es importante para justificar el uso que se ha hecho del tratamiento de Marcus en la interpretación de resultados ya que es condición indispensable para su aplicación que ambos procesos, el de transferencia electrónica y el de descomposición, no sean simultáneos. Por tanto, los resultados obtenidos para $\Delta G_{\text{calc}}^{\ddagger}$ en ambos procesos justifican la forma de proceder en este estudio.

Es interesante resaltar que, el hecho de que $\Delta G_{\text{calc}}^{\ddagger}$ sea menor que $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ en ambos casos, puede ser consecuencia de que el factor preexponencial debe ser menor que el usado. La máxima diferencia entre los valores calculados y experimentales, que es de $\sim 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicaría un factor preexponencial del orden de e veces más pequeño

que el empleado. Este valor indicaría un cierto grado de no adiabaticidad en los procesos estudiados. En todo caso, este grado de no adiabaticidad es tan pequeño, que la suposición que se hace de que los procesos son adiabáticos puede darse por buena.

9.4.- Conclusiones Finales

- 1) En este estudio se ha demostrado que el tratamiento de Marcus-Hush es superior a cualquier otro a la hora de racionalizar los efectos del medio sobre reacciones de transferencia electrónica, ya que no sólo permite determinar cuál es el factor que controla los efectos estáticos (ΔG° o λ), sino que puede explicar los casos anómalos en el contexto del modelo primitivo. En particular permite justificar las asimetrías de estos efectos en procesos anión-catión dependiendo de qué especie actúe como oxidante, el primero o el segundo.
- 2) También se ha comprobado la posibilidad de predecir las energías de activación a partir de medidas estáticas (ópticas y termodinámicas), siempre que, como aquí se ha hecho se seleccione una reacción libre de efectos dinámicos.

En relación con esta segunda conclusión hay que indicar que, en el caso que nos ocupa, el estudio ha sido más difícil a causa de los problemas encontrados en la determinación de los potenciales rédox de los pares necesarios para aplicar el método de Haim. También se ha tropezado en el problema de la irreversibilidad electroquímica de los

complejos de cobalto. Es de esperar que, en otros casos donde no existan las dificultades mencionadas anteriormente, la aplicación del tratamiento y los métodos empleados en este estudio serán aún más satisfactorios.

Resolución de la Comisión de Asesores
en el día 11 de Noviembre de 2003
D. Fernando Muriel Delgado
"Estado de los efectos del medio sobre las reacciones
de transferencia electrónica que tienen lugar entre los complejos
[Fe(en)₃]³⁺ + [Co(NH₃)₅(Pz)]³⁺ y en el complejo binuclear [Co(en)₂FePzCo(NH₃)₅]³⁺.
acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente Cum Laude

Sevilla, 11 de Noviembre

2003

El Vocal,

El Vocal,

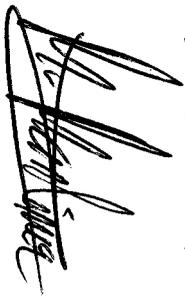
El Vocal



El PRESIDENTE,



El Secretario.



El Decorado,

