

Tesis de Posgrado

Síntesis, estructura y propiedades físico-químicas de complejos cianurados del grupo ocho

Baraldo Victorica, Luis Mario

1994

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Baraldo Victorica, Luis Mario. (1994). Síntesis, estructura y propiedades físico-químicas de complejos cianurados del grupo ocho. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2686_BaraldoVictorica.pdf

Cita tipo Chicago:

Baraldo Victorica, Luis Mario. "Síntesis, estructura y propiedades físico-químicas de complejos cianurados del grupo ocho". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1994.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2686_BaraldoVictorica.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Síntesis, Estructura
y
Propiedades Fisico-Químicas
de
Complejos Cianurados del Grupo Ocho

Autor:

Luis Mario Baraldo Victorica

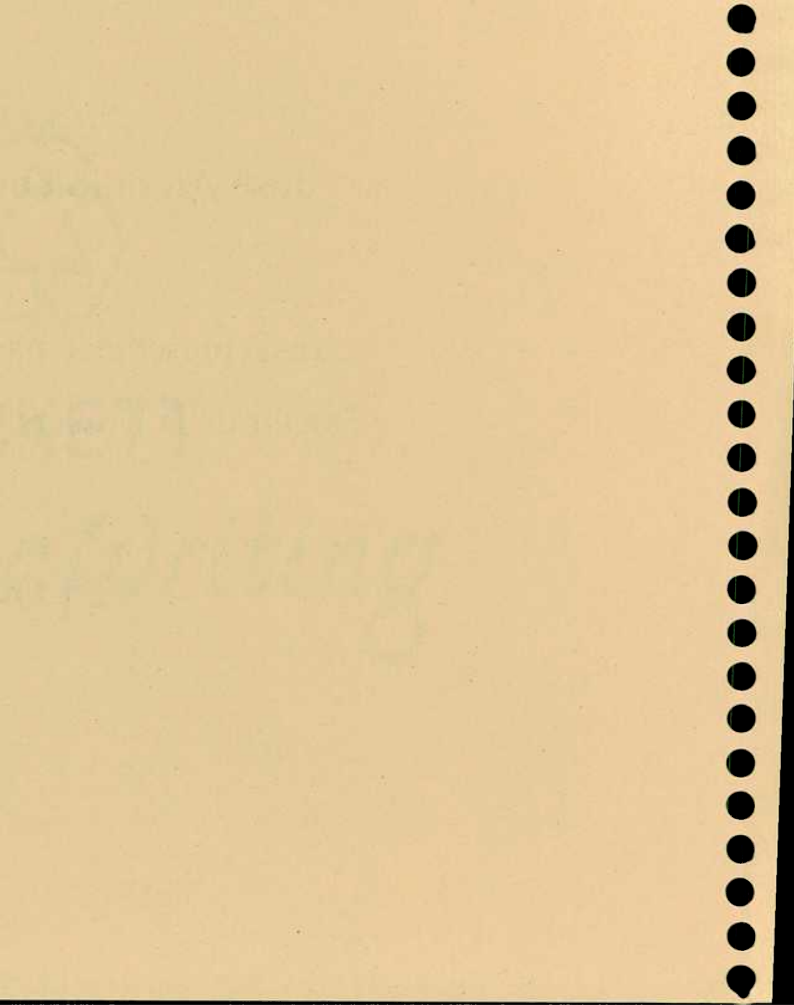
Director de Tesis:

José Antonio Olabe Iparraguirre

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

-1994-

tesis
26/86
Ej. 2

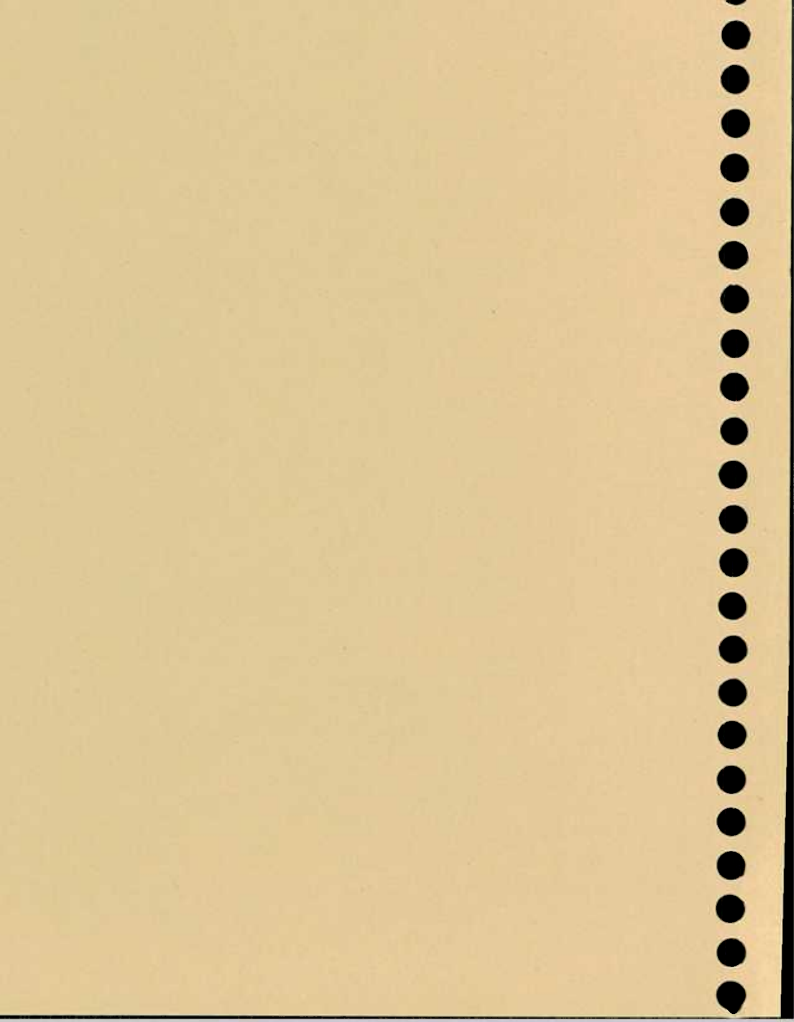


a Facundo

a Gabriela



Índice



Capítulo 1 - Presentación y Objetivos del Trabajo	1
Capítulo 2 - Procedimientos Experimentales y Tratamiento de Datos	
2.1 - Preparación de cianoosmatos sustituidos	5
2.1.1 - Preparación del complejo $K_4[Os(CN)_6]$	5
2.1.2 - Reacción del $K_4[Os(CN)_6]$ con agua de Bromo	5
2.1.3 - Preparación fotoquímica de cianoosmatos sustituidos	11
2.1.4 - Preparación en solución de los iones $[Os(CN)_5L]^n$	15
2.15 - Fotólisis del ion $[Os(CN)_6]^{4-}$	16
2.2 - Reactivos y Soluciones	17
2.2.1 - Reactivos	17
2.2.2 - Soluciones en solventes orgánicos	17
2.2.3 - Soluciones empleadas en las medidas cinéticas	19
2.3 - Técnicas Instrumentales	20
2.3.1 - Análisis Elemental	20
2.3.2 - Espectros de Infrarrojo	20
2.3.3 - Espectros UV-Visible	20
2.3.4 - Análisis Cristalográfico	21
2.3.5 - Medidas Fotofísicas	21
2.3.6 - Medidas Electroquímicas	21
2.3.7 - Determinación Espectrofotométrica de constantes de equilibrio	22
2.3.8- Medidas Cinéticas	23
2.4 - Tratamiento de datos para las cinéticas químicas	24
2.4.1- Antecedentes	24
2.4.1.1 - Reacciones de Primer Orden	24
2.4.1.2- Mecanismos más Complejos	25
2.4.2 - Procedimientos Computacionales	26
2.4.2.1 - Integración Numérica	26

2.4.2.2 - Análisis Global	27
2.4.3.2 - Análisis Factorial	28
2.4.2.4 - Uso, opciones, resultados y limitaciones de Specfit	29
Capítulo 3 - Estructura, Propiedades Espectroscópicas y Reactividad Electrofilica del Complejo $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31
3.1 - Introducción	31
3.2- Resultados	35
3.2.1 - Estructura Cristalina	35
3.2.2 - Espectros de Infrarrojo	37
3.2.3 - Espectros UV-Visible	37
3.2.4- Estudios Cinéticos	45
3.3 - Discusión	47
3.3.1- Estructura Cristalina	47
3.3.2 - Espectro de Infrarrojo	49
3.3.3 - Espectros Electrónicos	53
3.3.4 - Adiciones Nucleofílicas al $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	57
3.3.4.1 - La Reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con OH^-	57
3.3.4.2- La Reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con SH	60
3.4 - Conclusiones	61
Capítulo 4 - Propiedades Espectroscópicas, Electroquímicas y Fotofísicas de los Complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipiridina})]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5(2,2'\text{-bipirazina})]^{3-}$	
4.1 - Introducción	63
4.2 - Resultados	69
4.2.1 - Espectros UV-Visible	69
4.2.2 - Espectros de Infrarrojo	71
4.2.3 - Propiedades Electroquímicas	71
4.2.4 - Propiedades Fotofísicas	75

4.3	Discusión	77
4.3.1	Simetría de los Orbitales Moleculares	77
4.3.1.1	El Complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	77
4.3.1.2	El Complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$	79
4.3.2	Asignación de los Espectros Electrónicos UV-Visible	83
4.3.2.1	El Complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$	85
4.3.2.2	El Complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	87
4.3.3	Efecto del Solvente en las Propiedades Espectroscópicas y Electroquímicas	91
4.3.4	Propiedades Fotofísicas	95
4.4	Conclusiones	97
Capítulo 5 - Reactividad del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-cianopiridinaFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ frente al Peroxisulfato		
5.1	Introducción	99
5.2	Antecedentes	100
5.2.1	El Equilibrio Disociación-Formación de los Complejos Binucleares	100
5.2.2	Hidrólisis del Grupo Nitrilo Coordinado	101
5.2.3	Reacciones Redox	102
5.3	La Reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-4-cianopiridinaFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con Peroxisulfato	109
5.3.1	Resultados Cinéticos	109
5.3.1.1	La Reacción con un Equivalente de Peroxisulfato	109
5.3.1.2	La Reacción con Exceso de Peroxisulfato	115
5.3.2	Análisis Cuantitativo de los Mecanismos de Reacción	119
5.3.2.1	La Reacción con un Equivalente de Peroxisulfato	119
5.3.2.2	La Reacción con Exceso de Peroxisulfato	133
5.4	La Reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-3-cianopiridinaFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con Peroxisulfato	141
5.4.1	Resultados Cinéticos	141

5.4.1.1 - La Reacción con un Equivalente de Peroxisulfato	141
5.4.1.2 - La Reacción con Exceso de Peroxisulfato	143
5.4.2 - Análisis Cuantitativo de los Mecanismos de Reacción	143
5.4.2.1 - La Reacción con un Equivalente de Peroxisulfato	143
5.4.2.2 - La Reacción con Exceso de Peroxisulfato	147
5.5. - Asignación de los Espectros Obtenidos	149
5.6 - Análisis de las Constantes Calculadas	151
Capítulo 6 - Conclusiones Finales	159
Apéndice	161
Bibliografía	179

Indice de Figuras

2.1 - Espectro electrónico del $K_4[Os(CN)_6]$ en agua y descomposición en gaussianas.	6
2.2 - Espectro de infrarrojo de $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en pastilla de KBr.	6
2.3 - Espectro electrónico de la mezcla equimolar de Bromo y $[Os(CN)_6]^{4-}$.	8
2.4 - Espectro electrónico de la mezcla de reacción de $[Os(CN)_6]^{4-}$ y 2,2'-bipiridina luego de 5 horas de exposición a una lámpara de Hg de baja presión.	10
2.5 - Espectro electrónico de la reacción entre $[Os(CN)_6]^{4-}$ y $[NO_2]^-$ luego de cinco minutos de la mezcla.	14
2.6 - Espectro electrónico de la reacción entre $[Os(CN)_6]^{4-}$ y $[NO_2]^-$ luego de la exposición a una lámpara de Hg de baja presión.	14
2.7 - Técnicas de preparación de cianoosmatos sustituidos.	18
3.1 - Geometría del anión $[Os(CN)_5NO]^{2-}$.	32
3.2 - Celda unidad de la sal $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$.	32
3.3 - Espectro de Infrarrojo del $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (en pastilla de KBr)	38
3.4 - Espectros de Infrarrojo de los iones $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y $[Os(CN)_5NO]^{2-}$, en la región de $\nu_{(NO)}$ y $\nu_{(CN)}$, en distintos solventes.	39
3.5 - Espectro Electrónico del $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ en agua	41
3.6 - Espectros de la mezcla de equilibrio $[Os(CN)_5NO]^{2-}/[Os(CN)_5NO_2]^{4-}$, a distintos pH.	42
3.7 - Espectro electrónico del ion $[Os(CN)_5NO_2]^{4-}$ en agua.	43

3.8 - Dependencia de k_{obs} en función de la concentración de $[OH]^-$ para la adición de $[OH]^-$ al $[Os(CN)_5NO]^{2-}$.	44
3.9 - Reacción del ion $[Os(CN)_5NO]^{2-}$ con $[SH]^-$.	46
3.10 - Dependencia de $v_{(NO)}$ con el número aceptor del solvente para los complejos $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y $[Os(CN)_5NO]^{2-}$.	50
3.11 - Interacción ácido-base del $[CN]^-$ coordinado con la acetona.	50
3.12 - Diagrama de Orbitales Moleculares para el $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$.	54
3.13 - Dependencia de los números de onda de las transiciones TCML con el número aceptor del solvente para los complejos $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y $[Os(CN)_5NO]^{2-}$.	56
4.1 - Espectros UV-Visible del $[Os(CN)_4bpy]^{2-}$ y del $[Os(bpz)(CN)_5]^{3-}$ en distintos solventes.	64
4.2 - Espectros de UV-Visible $[Os(bpy)(CN)_4]^{2-}$ y del $[Os(bpz)(CN)_5]^{3-}$ a distintos pH.	70
4.3 - Espectros de infrarrojo del $K_2[Os(bpy)(CN)_4] \cdot 4H_2O$ y del $Na_3[Os(bpz)(CN)_5] \cdot 3H_2O$.	72
4.4 - Espectro de infrarrojo del ion $[Os(Bpz)(CN)_5]^{3-}$ en acetona y en metanol.	73
4.5 - Voltametría Cíclica de el complejo $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$ en DMF. Voltametría de Onda Cuadrada de $[Os(CN)_4bpy]^{2-}$ en DMF.	74
4.6 - Espectro de emisión del $[Os(bpy)(CN)_4]^{2-}$ en agua a 298°K.	76
4.7 Espectros de excitación y de emisión a 77°K de los complejos $[Os(bpy)(CN)_4]$ $[Os(CN)_5bpz]$ en LiCl 9 M	76

4.8 - Geometría y elementos de simetría del anión $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$	78
4.9 - Disposición de los orbitales d_π en el complejo $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$.	78
4.10 - Diagrama de orbitales moleculares para el anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$.	80
4.11 - Geometría y elementos de simetría del anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$.	81
4.12 - Disposición de los orbitales d_π y del orbital π^* del ligante en el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$.	81
4.13 - Diagrama de orbitales moleculares para el anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$.	82
4.14 - Descomposición en gaussianas del espectro del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en acetonitrilo	82
4.15 - Diagrama de orbitales moleculares para el ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$.	84
4.16 - Descomposición en gaussianas del espectro del $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en acetonitrilo.	88
4.17 - Dependencia de la energía de las transiciones del anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ con el número aceptor del solvente.	90
4.18 - Correlación de los potenciales E_{ox} con el número aceptor del solvente.	90
4.19 - Espectros electrónicos de los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$, $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$, $[\text{Os}(\text{CN})_3(\text{CNH})\text{bpy}]$ y $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{CNH})\text{bpz}]^{2-}$	94
5.1 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-4-Cp Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato.	108
5.2 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-4-Cp Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato en presencia de exceso N-metilpirazinio	112
5.3 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-4-Cp}]$ con un equivalente de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^3$	114

5.4 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{-Cp Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con exceso de peroxidisulfato.	116
5.5 - Reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp Fe}^{\text{II}}(\text{NC})_5]^-$ (R_4) con exceso de peroxidisulfato. Evolución de la absorbancia a 820 nm con el tiempo para distintas concentraciones de reactivos.	118
5.6 - Simulación del mecanismo: $A + [\text{S}_2\text{O}_8]^{2-} \xrightarrow{i_0} B + [\text{SO}_4]^- + [\text{SO}_4]^{2-}; B \rightarrow C$ $A + [\text{SO}_4]^- \rightarrow B + [\text{SO}_4]^{2-}; B \rightarrow C$	120
5.7 - Espectros de los complejos mononucleares empleados como restricción en el análisis cinético	124
5.8 - Evolución espectral predicha para la reacción estequiometrica de R_4 y peroxidisulfato.	126
5.9 - Evolución espectral predicha para la reacción estequiometrica de R_4 y peroxidisulfato, en presencia de exceso de Mepz^+	128
5.10 - Evolución espectral predicha para la reacción estequiometrica de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_54\text{-Cp}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	130
5.11 - Espectro electrónico de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{NC})_5]$, calculado a partir del Análisis Global	131
5.12 - Perfiles de concentración predichos para la reacción de R_4 con exceso de peroxidisulfato	132
5.13 - Espectros electrónicos de R_4 , M_4 y O_4 calculados del análisis de los espectros de la figura 5.4.	134
5.14 - Evolución espectral predicha para la reacción de la Figura 5.4	136

5.15 - Espectros de M_4 calculados a partir de la reacción de R_4 con exceso de peroxidisulfato, empleando distintas concentraciones de reactivos	138
5.16 - Esquema mecanístico para las reacciones de $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(NC)_5]^-$ con peroxidisulfato.	140
5.17 - Reacción de $[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato.	142
5.18 - Reacción de $[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5]^-$ con exceso de peroxidisulfato	144
5.19 - Evolución espectral predicha para la reacción estequiométrica de $[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5]^-$ y peroxidisulfato.	146
5.20 - Evolución espectral predicha para la reacción de $[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5]^-$ con exceso de peroxidisulfato	148
5.21 - Espectros calculados para los complejos binucleares R_3 , M_3 , y O_3 , a partir de los espectros de la Figura 5.18.	150
5.22 - Correlación de $\ln k_a$ para la reacción entre $[Ru(NH_3)_5L]$ y el peroxidisulfato, con el potencial redox para la cupla Ru^{III} .	152

Indice de Tablas

2.1 - Productos de la reacción de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y Br_2 en función de las concentraciones de los reactivos	8
3.1 - Resumen de las propiedades del cristal y de las condiciones del registro de las intensidades para el $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33
3.2 - Coordenadas atómicas para el $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33
3.3 - Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) en las sales $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Ru, Os).	34
3.4 - Números de onda (cm^{-1}) y asignaciones en el espectro infrarrojo de los complejos $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Ru, Os).	36
3.5 - Números de onda (cm^{-1}) de los estiramientos CN y NO para los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en agua, metanol, acetonitrilo y acetona.	39
3.6 - Espectro electrónico y asignaciones de los iones $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os)	41
3.7 - Energías de la TCML para nitrosil-complejos del grupo VIII	42
3.8 - Constantes de equilibrio para la reacción de adición de OH^- , K_{eq} ; números de onda para el estiramiento de nitrosilo, $\nu(\text{NO})$; constantes de velocidad nucleofílicas, k_{N} (N = OH^- , SH^-) y parámetros de activación para la reacción de adición de OH^- .	44
3.9 - Número de onda para el estiramiento N-O en complejos de Osmio.	48

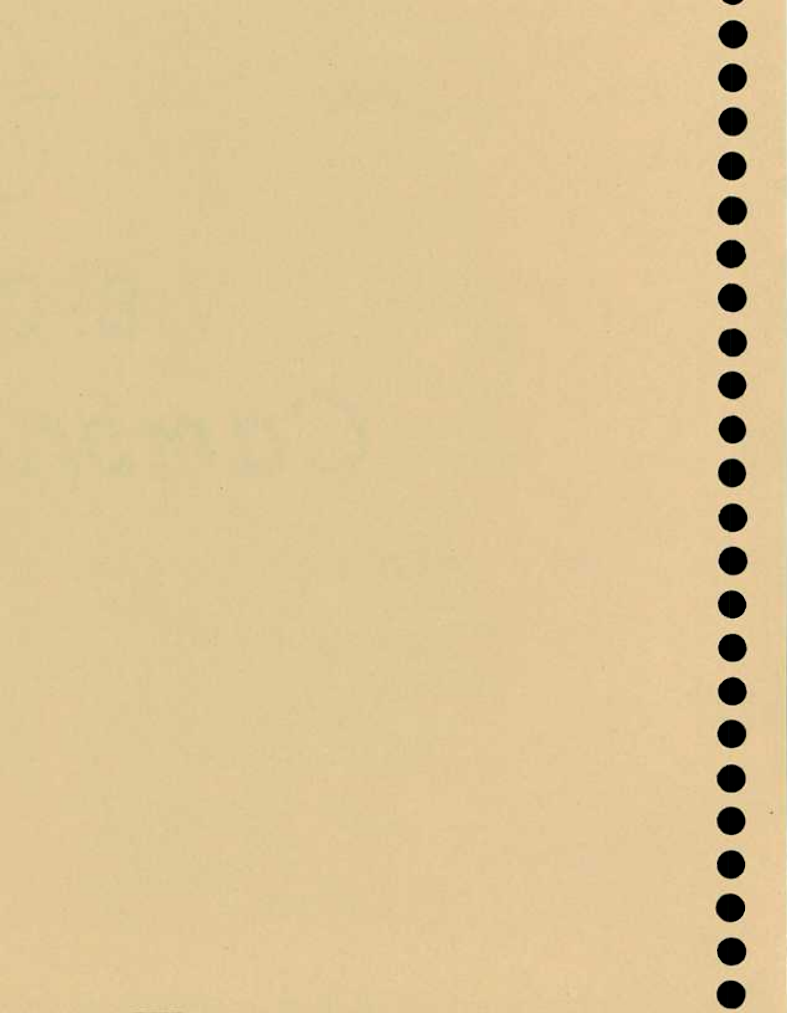
3.10 -	Parámetros de la correlación de $\nu(\text{NO})$ con el número aceptor del solvente para los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	50
3.11 -	Espectro de Infrarrojo del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ calculado empleando la teoría de funcionales de densidad (TFD).	52
3.12 -	Parámetros de la correlación de las transiciones TCML con el número aceptor del solvente para los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	56
3.13 -	$\nu(\text{NO})$ y constantes de equilibrio para la adición de OH^- para nitrosil-complejos de Ru(II) y Os(II).	58
4.1 -	Máximos observados y absortividades molares en los espectros UV-Visible de los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_3\text{bpz}]^{3-}$ en distintos solventes.	68
4.2 -	Números de onda de los estiramientos de enlace C-N en ciano metalatos.	70
4.3 -	Potenciales redox en distintos solventes. Los Voltajes se informan vs. ECS	74
4.4 -	Propiedades Fotofísicas de los complejos $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$, $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_3\text{bpz}]^{3-}$	76
4.5 -	Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{2v}	77
4.6 -	Representaciones irreducibles para los orbitales de los ligantes en el anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$.	80
4.7 -	Representaciones irreducibles para los orbitales de los ligantes en el anión $[[\text{Os}(\text{CN})_3\text{bpz}]^{3-}$.	83

4.8 - Número de onda de las componentes gaussianas de los espectros electrónicos del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$, en distintos solventes.	84
4.9 - Correlación de la energía de las TCML con el número aceptor del solvente	92
4.10 - Correlación de los potenciales E_{ox} con el número aceptor del solvente	92
4.11 - pK_a de los cianuros coordinados,	92
5.1 - Reacciones elementales de los Complejos de 4-cianopiridina, 3- cianopiridina, 4-isonicotinamido y 3-isonicotinamido	103
5.2 - Potenciales Redox de los Complejos 4-cianopiridina, 3- cianopiridina, 4-isonicotinamido y 3-isonicotinamido	105
5.3 - Transiciones de transferencia de carga en complejos mono- y binucleares de Fe^{III} o Ru^{III} , conteniendo 4-cianopiridina, 3- cianopiridina, 4-isonicotinamido y 3-isonicotinamido	106
5.4 - Constantes cinéticas calculadas para la reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con exceso de peroxidisulfato, con distintas concentraciones iniales de los reactivos	139
5.5 - Constantes cinéticas calculadas para la reacción de R_3 con exceso de peroxidisulfato	150



Capítulo 1

Introducción



Los compuestos de coordinación que contienen metales de transición presentan muchas propiedades moleculares interesantes. Una característica llamativa es la variedad de colores. Los espectros de absorción pueden mostrar bandas en un amplio rango que va desde el UV, visible, y hasta el IR cercano. Los centros metálicos pueden presentar varios estados de oxidación para un entorno de ligantes dado y, consecuentemente, pueden intervenir en reacciones de transferencia de electrones, las que suelen cubrir un rango de velocidades grande. Por otra parte, es posible coordinar ligantes en diferentes geometrías y modos de enlace. La fuerza de éstos determina la estabilidad de los complejos, que depende de los factores del medio (temperatura, pH, fuerza iónica, solvente, etc.). A veces, la coordinación puede afectar sensiblemente la reactividad del propio ligante, sea por ejemplo su susceptibilidad a la oxidación (caso de la hidracina) o a la reducción (ej., el nitrosilo). Estas propiedades son de gran importancia en la catálisis; es conocido que uno de los modos de activación de los substratos involucra una coordinación previa, frecuentemente a un centro metálico. A los ejemplos anteriores pueden agregarse las reacciones del oxígeno, del hidrógeno o del nitrógeno, para solo mencionar a algunas moléculas pequeñas cuya reactividad es fuertemente condicionada por su interacción con los metales. Finalmente, al absorber luz, los compuestos de coordinación generan estados excitados que a veces pueden vivir lo suficiente como para tener una reactividad propia distinguible.¹

Todas las propiedades enunciadas los hacen atractivos para incorporarlos a materiales moleculares. Estos obtienen sus propiedades particulares a partir de un ordenamiento espacial adecuado de moléculas discretas con propiedades seleccionadas.^{2,3} El actual desarrollo de la química de coordinación permite satisfacer este tipo de demanda. Hoy es posible "diseñar" un complejo metálico que presente propiedades preseleccionadas a través de una juiciosa combinación de ligantes y centros metálicos.^{4,5} Para esto es necesario conocer la relación entre la propiedad requerida y la estructura del compuesto a preparar.

Este conocimiento se encuentra disponible para algunas "familias" de complejos. Se trata de conjuntos de complejos donde los ligantes y/o metales se varían en forma intencional, pudiendo medirse el impacto de esta variación sobre las propiedades. Cada estudio sobre un compuesto de la misma familia ha permitido ampliar nuestra visión química del conjunto hasta poder decir que hoy es posible preparar un complejo de la misma y conocer *a priori* cuales serán sus propiedades.

El enfoque ha sido desarrollado con éxito para las especies $[M(NH_3)_nL_m]$, así como para los $[M(bpy)_nL_m]$. Una característica común de estos desarrollos consiste en el avance simultáneo de las técnicas de síntesis, la medición de las propiedades fisicoquímicas, el análisis de las reactividades y la interpretación en términos de las teorías disponibles. A modo de ejemplo, la familia de las $[M(NH_3)_5L]^n$ ($M = Ru, Os$), ha permitido disponer de una vasta cantidad de sustancias, donde L puede ser un ligando inorgánico (H_2O, NH_3, CO, NO , etc.) o bien orgánico (ej., piridinas y pirazinas sustituidas). Entre todo lo aportado al conocimiento fundamental a través del estudio de estos sistemas por H. Taube y cols.,⁶ cabe destacar los recientes avances en la química de los derivados del osmio con ligantes orgánicos hasta hace poco considerados atípicos, como el benceno, la acetona o bien inorgánicos, como el dihidrógeno, que son activados fuertemente por vía de la coordinación.⁷ Por otra parte, la familia de los $[M(bpy)_nL_m]$ es motivo de fuerte interés, originado en las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del $Ru(bpy)_3^{2+}$, particularmente asociadas con la fotoconversión de energía.⁸ El interés reside en obtener control de dichas propiedades y optimizar las aplicaciones posibles, por vía de una selección adecuada de los ligantes L, modificando el entorno de coordinación; este efecto puede también lograrse alterando tanto la naturaleza del metal como la del ligante polipiridínico (usando, por ejemplo, biperazina u otro tipo de ligante de quelación).⁹

Nuestro principal objetivo en este trabajo ha sido el de abrir caminos de síntesis para una nueva serie, la de los $[Os(CN)_mL_n]$. Una razón para ello estaba dada por la rica química que presentan los análogos del hierro así como los del rutenio, que fueron preparados más recientemente.^{10,11} A partir de la presencia de los cianuros, es posible incluir a estos complejos en sistemas más complejos de naturaleza supramolecular, coordinando los pares libres del nitrógeno a centros metálicos adicionales o bien a electrodos. Los estudios de agregados polimetálicos como el enunciado son crecientes, en vista de las propiedades asociadas con la absorción y transferencia de energía. Otra razón importante era la de poder disponer de conjuntos de familias con los tres metales del grupo VIII; en ese sentido, se advertía que el hexacianoosmato(II), junto con algunos miembros de la serie $[Os(bpy)_2(CN)_2]$, eran las únicas especies bien caracterizadas; no existía, sin embargo, ningún componente de las series $[Os(CN)_5L]^n$, ni de $[Os(CN)_4(L-L)]^n$.^{1,12}

Por diversas razones, el blanco de ataque se centró en la síntesis del $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. Además de permitir comparaciones estructurales con los homólogos de Fe y Ru, esta sustancia podía ser la precursora para acceder a la serie de los

$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$. De cualquier modo, el compuesto de nitrosilo preanunciaba ser interesante en sí mismo, pues era sabido que la estructura y reactividad del nitrosilo coordinado es fuertemente dependiente del tipo de metal y de los ligantes auxiliares.¹³ Además, las reacciones del NO son de particular interés en bioquímica.¹⁴ El Capítulo 2 detalla los esfuerzos de síntesis, tanto los exitosos como aquellos que requieren mayor desarrollo y que, presumiblemente, han de conducir a la preparación de interesantes complejos binucleares. Este Capítulo también incluye los demás aspectos que hacen a la instrumentación, mediciones y tratamiento de datos. El Capítulo 3 muestra los resultados logrados con el complejo nitrosilado. La interpretación ha sido desarrollada en forma sintética, pues el tema es motivo de una publicación en prensa.¹⁵


Una de las características más interesantes para incluir en un material molecular son las propiedades fotofísicas, donde las moléculas puedan absorber luz generando un estado excitado que viva lo suficiente como para transmitir su energía a otro componente del arreglo supramolecular.⁴ En la idea de contar con moléculas que combinaran la habilidad para formar puentes (cianuros) con la de la absorción de luz, nos propusimos la síntesis y estudio de complejos conteniendo osmio y ligantes que generan estados excitados estables, tales como la 2,2'-bipiridina y la 2,2'-bipirazina. Los resultados de estos estudios se muestran en el Capítulo 4.

Los complejos estudiados en los Capítulos 3 y 4 muestran notoria dependencia de las propiedades espectroscópicas, electroquímicas y fotofísicas cuando se cambia el solvente. Estos resultados son por cierto importantes en el diseño de dispositivos supramoleculares. Cabe predecir también la existencia de una importante dependencia de la reactividad, tanto de las reacciones de intercambio de ligantes como de transferencia de electrones. Esto puede tener interesantes consecuencias en el desarrollo de nuevos caminos de síntesis, sin perjuicio de la posibilidad de extender el conocimiento fundamental a medios no acuosos.

Finalmente, en el Capítulo 5, nuestro trabajo explora también algunas reacciones de transferencia de electrones en complejos binucleares. En este caso no se trata del osmio sino de los complejos asimétricos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-cianopiridina-Fe}(\text{CN})_5]^n$, cuya reactividad redox hemos estudiado frente al peroxidisulfato. Las razones del estudio están vinculadas al escaso conocimiento sistemático existente acerca del rol, frente al intercambio de electrones con agentes externos, de los centros metálicos, de los ligantes "puente" y/o de los "auxiliares". Hemos seleccionado a este complejo binuclear, sobre la base de algunos estudios recientes iniciados por Haim en complejos relacionados,¹⁶ y con la intención de

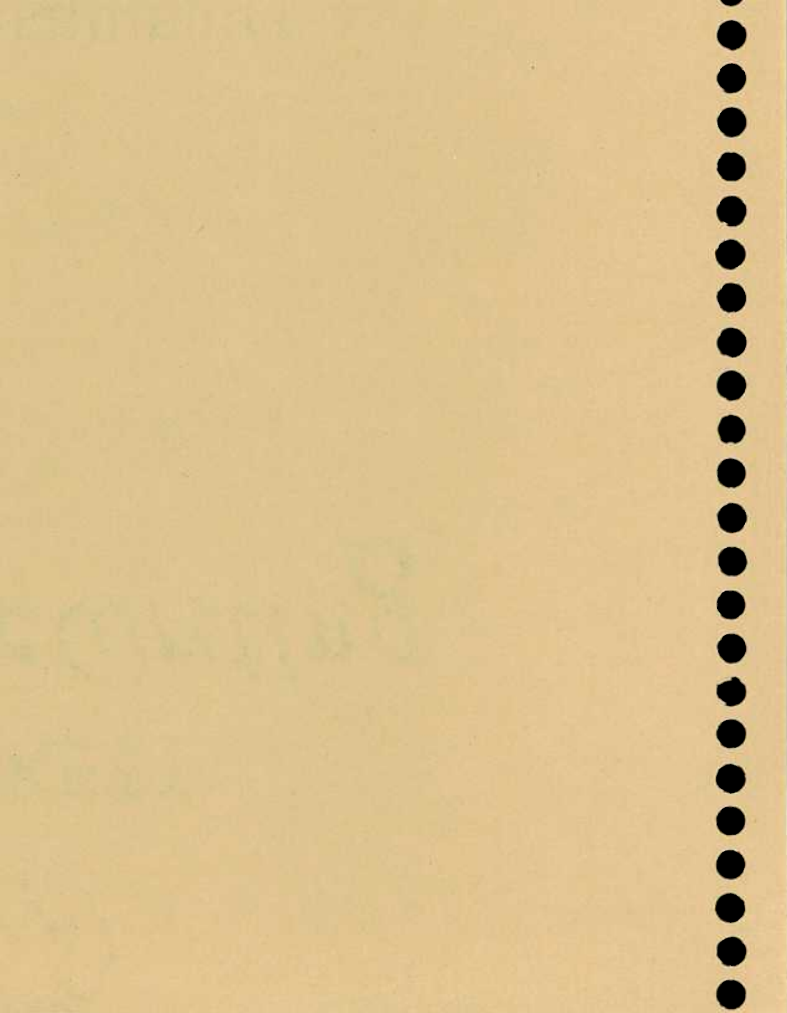
aportar al desarrollo del conocimiento de los mecanismos, que han resultado ser novedosos. El estudio había sido iniciado por A. Almaraz en la U.N. de Mar del Plata,¹⁷ y mostró que el sistema era sumamente complejo, pues las reacciones redox aparecían acopladas con otros procesos como la hidrólisis y la disociación. Nuestro aporte fue dirigido a explotar el uso de la espectrofotometría de arreglo de diodos, junto con el empleo de modernos tratamientos para el abordaje de sistemas cinéticos con multicomponentes, lo que pudo en buena medida concretarse merced al paquete de programas cedido por el Dr. Robert Binstead, de la Universidad de North Carolina, cuya implementación no es por cierto convencional y que ha requerido considerable trabajo de comprensión, adaptación y desarrollo.

Como puede apreciarse de lo anterior, el contenido de este trabajo de tesis incluye sistemas y objetivos parciales con cierta autonomía, vale decir que cada Capítulo contiene material que es relativamente independiente del resto. Por ello se han establecido conclusiones parciales al final de cada uno. Se ha evitado abundar en detalles en lo que se consideran procedimientos de medición e interpretación usuales, no así en la descripción de algunas técnicas de síntesis y, sobre todo, en la metodología de mediciones cinéticas y tratamientos de datos, donde se ha realizado un esfuerzo considerable que ha de resultar, entendemos, de mucho valor para aquellos que desarrollen estudios mecanísticos de reacciones de compuestos de coordinación.



Capítulo 2

Procedimientos Experimentales y Tratamiento de Datos



2.1 Preparación de cianoosmatos sustituidos

El primer paso para preparar los cianoosmatos sustituidos, fue obtener en nuestro laboratorio el $K_4[Os(CN)_6]$, uno de los pocos compuestos cianurados de osmio(II) bien caracterizados con anterioridad a nuestro trabajo,¹⁰ (se conocen algunos miembros de la serie $[Os(CN)_2(L-L)_2]$, $L-L = 2,2'$ bipyridina (bpy); 1,2 fenantrolina (fen)).¹⁸ Para preparar el $K_4[Os(CN)_6]$ se empleó un método por vía húmeda, similar al informado para la síntesis del $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$.¹⁹

2.1.1 Preparación del complejo $K_4[Os(CN)_6]$

Se disuelven 2,5 g de KOH en 40 ml de agua. Luego se agrega 1,00 g de OsO_4 y la solución adquiere un color rojo intenso. Se lleva a ebullición, con agitación. Al cabo de unos siete minutos se agregan 10,5 g de KCN manteniendo la agitación. Se continúa el calentamiento durante 5 horas, conservando el volumen constante. El color de la solución evoluciona desde un rojo oscuro, luego negro, marrón, verde y finalmente dorado.

A continuación (si se observa un precipitado agregar agua hasta redisolución), se enfría y se agregan 60 ml de metanol. Se obtiene un abundante precipitado blanco, que según la forma de precipitación puede presentar aspecto metálico. Se filtra con una placa de vidrio fritado número 3 y se redisuelve en 20 ml de agua. Se repite la precipitación con 20 ml de metanol. Luego de filtrar, se lava el sólido con metanol y luego con éter etílico. Se mantiene el sólido bajo P_4O_{10} (rendimiento > 80 %). Análisis Elemental: calculado, $K_4[Os(CN)_6]$: C, 14,3; N, 16,7; K, 31,1; encontrado: C, 14,2; N, 16,8; K 31,3.

Las soluciones acuosas del complejo obtenido presentaron máximos de absorbancia en 194 y en 212 nm (Figura 2.1) con absortividades molares de acuerdo a lo informado en literatura²⁰. La banda más importante en el espectro de infrarrojo (Figura 2.2) corresponde a los estiramientos C-N (2040 cm^{-1}).²¹ La voltametría cíclica de una solución 10^{-3} M ($I = 0,1\text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$) en agua presentó una onda reversible con un $E_{1/2} = 0,635\text{ V}$ vs ENH (electrodo normal de hidrógeno), también en acuerdo con el valor informado.²²

2.1.2 Reacción del $K_4[Os(CN)_6]$ con agua de Bromo

Se ha informado que la reacción del agua de bromo con el $[Ru(CN)_6]^{4-}$ produce el ion $[Ru(CN)_5H_2O]^{3-}$, el que puede ser sustituido por diversos ligantes.^{23, 24} Esta estrategia ha sido empleada para preparar otros complejos de la serie

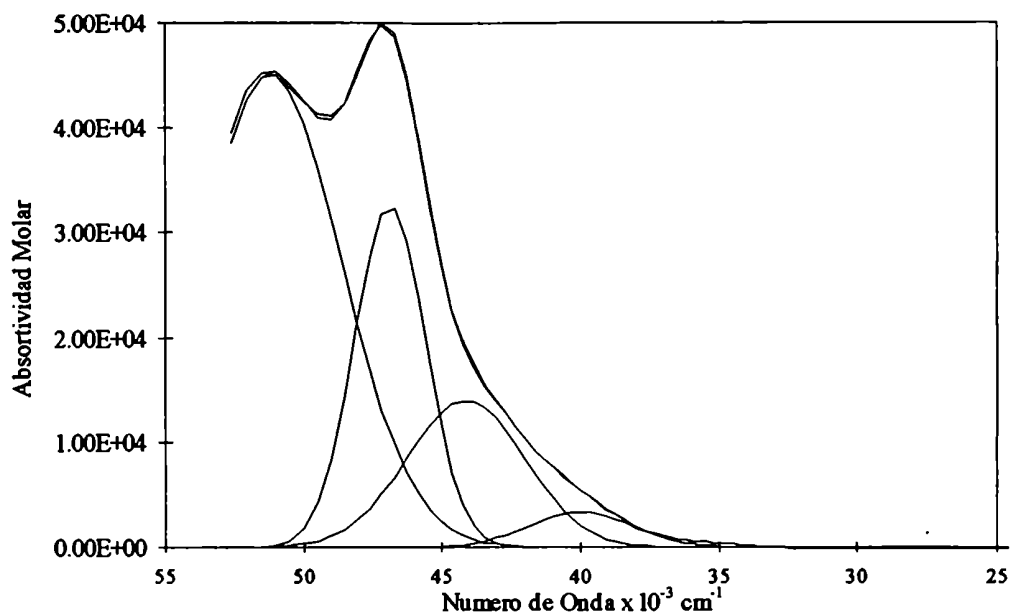


Figura 2.1 - Espectro electrónico del $K_4[Os(CN)_6]$ en agua y descomposición en gaussianas. Las gaussianas están centradas en $51,2$; $46,9$; $44,2$ y $40,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

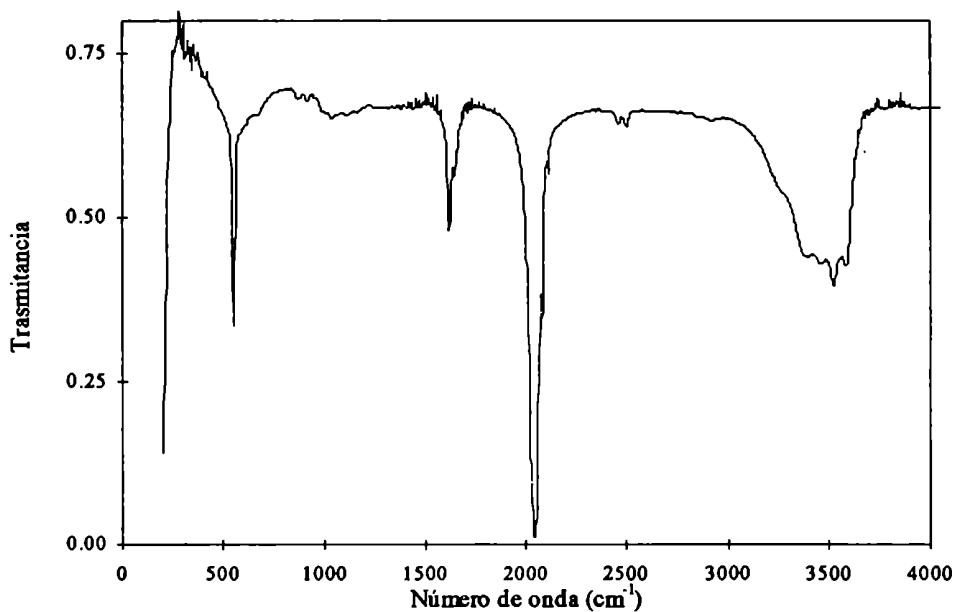


Figura 2.2 - Espectro de infrarrojo del $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en pastilla de KBr.

$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$.^{25,26} Suponiendo que la química del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ fuese similar a la del $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, ensayamos la reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ con agua de bromo. Las soluciones de Bromo fueron valoradas agregándole un exceso de KI y titulando el I_2 con $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$.

El espectro visible de esta mezcla de reacción resultó cualitativamente similar al del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$.²⁰ Pero la formación del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ no es cuantitativa y depende de las concentraciones de los reactivos empleados, tal como muestra la Tabla 2.1.

El porcentaje de conversión a Os(III) se estimó utilizando la absorbancia en 412 nm y la absorptividad molar informada para esa longitud de onda ($950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²⁰. Cuando la relación de bromo es baja, el espectro de la mezcla presenta bandas características del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ y es deformado por la presencia de una nueva banda en 258 nm (Figura 2.3).

Sobre la mezcla equimolar de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y bromo en agua se realizaron los siguientes ensayos:

1. A una mezcla diluida (concentración de osmio $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) se le agregó isonicotinamida cincuenta veces en exceso y se la expuso a la acción de una lámpara de tungsteno (200 W) durante 42 horas, utilizando vidrio Pyrex como filtro. Luego de la irradiación, el espectro UV-Vis de la solución presentó un máximo de absorción en 375 nm. El cociente entre la absorbancia de esta banda y la concentración de osmio indican una absorptividad molar de $\sim 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Al repetir el experimento con soluciones más concentradas se obtuvo una absorptividad molar menor ($\epsilon \sim 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
2. Una mezcla equimolar diluida ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y bromo en agua, con un exceso de isonicotinamida ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) se calentó a 80°C durante tiempos prolongados (> 100 horas). Luego del tratamiento la solución presentó un espectro similar al de la experiencia anterior y absorptividades molares algo superiores ($\sim 3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Al repetir este procedimiento con soluciones más concentradas se alcanzaron absorptividades molares menores ($\sim 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
3. Se analizó la reacción de la mezcla equimolar de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y bromo usando un tamiz molecular (Sephadex G-25) y se obtuvieron dos fracciones: una de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ y otra de un compuesto de mayor tamaño (un complejo binuclear?) con un hombro característico en 320 nm.

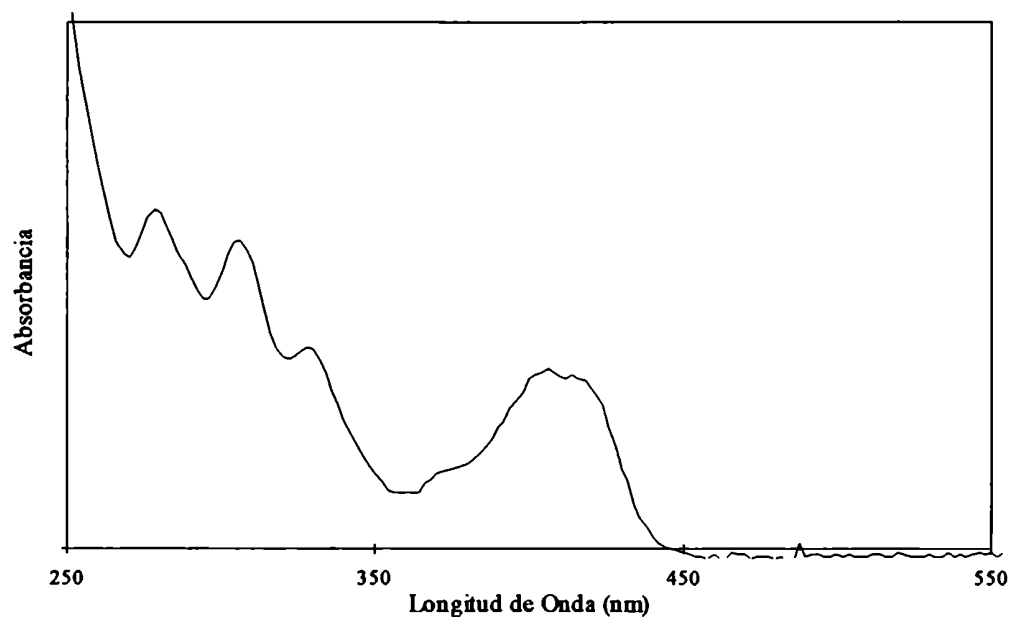


Figura 2.3 - Espectro electrónico de la mezcla equimolar de bromo y $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Tabla 2.1 - Productos de la reacción de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y bromo en función de las concentraciones de los reactivos.

Bromo (M)	$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ (M)	% de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ observado
5×10^{-5}	5×10^{-5}	30 %
$7,6 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-4}$	3,5 %
1×10^{-3}	1×10^{-3}	< 1%

4. Al analizar a través de un tamiz molecular los productos de las experiencias 1 y 2, se obtuvieron dos fracciones. Ambas presentaban una banda en 375 nm, pero el primer eluido presentaba una banda en el infrarrojo cercano, sugiriendo la presencia de un complejo binuclear de valencia mixta.
5. La precipitación de las soluciones obtenidas en las experiencias 1 y 2 con acetona o isopropanol dieron como resultado sólidos con absorptividades molares menores a las esperadas para una especie mononuclear ($\epsilon \sim 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Toda la evidencia anterior sugiere la presencia en solución del anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{isonicotinamida}]^{3-}$ u otra especie relacionada, pero en una mezcla difícil de separar. Es significativa la presencia de compuestos binucleares en los productos, a pesar de que la mezcla de reacción contenía un gran exceso de ligante.

Con el objeto de comprender la reacción anterior preparamos cuantitativamente soluciones conteniendo el anión $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Preparación de soluciones de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$: A 5,0 ml de una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ se adicionaron 0,1 ml de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ en H_2SO_4 0,1 M. La solución adquirió inmediatamente color verde. Se eluyó en una columna (1 cm de diámetro x 10 de largo) conteniendo una resina de intercambio catiónico Dowex 50 W X1, previamente saturada con iones K^+ . El pH del eluido resultó neutro, sin que se evidenciara cerio en el espectro electrónico. La oxidación fue cuantitativa y el espectro estuvo de acuerdo con lo informado en literatura para el $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$.²⁰

A la solución obtenida se agregó un exceso de isonicotinamida y se expuso a la acción de la lámpara de tungsteno. También se ensayó la reacción a 80°C. En ambos casos no se observó la formación de una banda alguna en 375 nm. Estos ensayos nos permitieron concluir que el $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ no es el precursor del compuesto que presenta la banda en 375 nm, sino otra especie no identificada, que es producto de la reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y el bromo. Esta reacción puede ser una vía interesante para la preparación, no sólo de los pentaciano-L-osmatos sustituidos, sino de los compuestos binucleares conteniendo el heterociclo. Sin embargo, la purificación de la mezcla de reacción requiere un mayor desarrollo experimental.

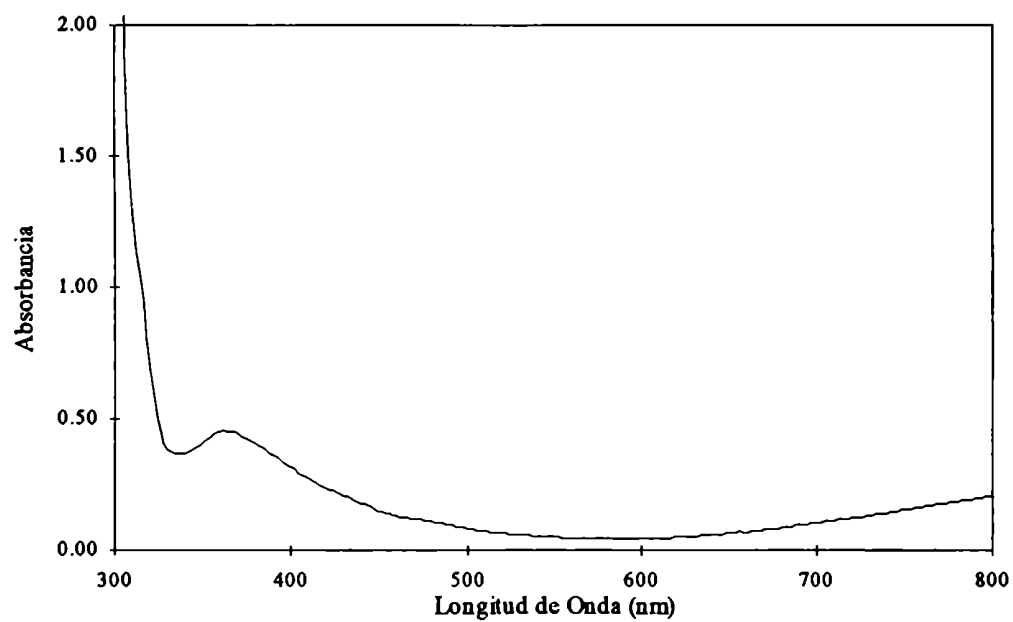


Figura 2.4 - Espectro electrónico de la mezcla de reacción de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 2,2'-bipiridina luego de 5 horas de exposición a una lámpara de Hg de baja presión.

2.1.3 Preparación fotoquímica de cianoosmatos sustituidos

La técnica de preparación del $K_2[Ru(CN)_4bpy] \cdot 4H_2O$ ²⁷ sugiere que la aplicación de radiación ultravioleta (254 nm) al $K_4Ru(CN)_6$ conduce a la labilización de cianuros, por lo cual podría ser también aplicable a la preparación de cianoosmatos sustituidos. Sin embargo, su utilidad queda restringida a complejos conteniendo ligantes que no se fotolizcen con la radiación de 254 nm. Eso limita mucho los ligantes heterocíclicos que se pueden emplear, ya que la mayoría de las piridinas y pirazinas sustituidas presentan bandas de absorción en esa región del espectro. Entre los heterociclos aptos para utilizar con esta técnica están la 2, 2'-bipiridina (bpy) y la 2, 2'-bipirazina (bpz). Otra limitación importante es que el complejo a preparar debe fotolizarse más lentamente que el hexacianometalato. Empleando este método fue posible preparar los complejos $K_2[Os(CN)_4bpy] \cdot 4H_2O$ y $Na_3[Os(CN)_5bpz] \cdot 3H_2O$.

Preparación del $K_2[Os(CN)_4bpy] \cdot 4H_2O$: 0,25 g de $K_4Os(CN)_6$ y 0,08 g de bipiridina se mezclaron en 100 ml de agua y metanol hasta disolución del ligante. La solución resultante mostró un color verde pálido, debido probablemente a impurezas muy minoritarias, no identificadas, del $K_4Os(CN)_6$. La mezcla se irradió en un vaso de cuarzo durante 28 horas con dos lámparas de mercurio de baja presión de 100 W de potencia. Luego de la irradiación la solución presentó una banda en 414 nm (absorbancia = 0,18) y alguna absorción en el infrarrojo cercano. La solución se llevó a sequedad, se recogió con 10 ml de agua y se filtró para separar un sólido (bipiridina en exceso). Al agregar a la solución un exceso de metanol (150 ml) se obtuvo un precipitado blanco de aspecto metálico ($K_4Os(CN)_6$). La solución se llevó a sequedad y se disolvió en 5 ml de agua. Se agregaron 50 ml de acetona, lentamente para evitar la formación de aceites, y se obtuvo un sólido rojo y un sobrenadante amarillo.

El sólido se purificó por cromatografía de intercambio iónico (DEAE Sephadex A-25) y elución con KOH (0,05 M). En la columna quedaron retenidas dos fracciones coloreadas, naranja y verde, probablemente polímeros puenteados por cianuro sustituidos por bipiridinas. La solución se neutralizó pasándola por una resina catiónica Amberlite 400 (H^+). El eluido se concentró y precipitó con acetona.

La observación de una ancha banda en el infrarrojo cercano durante la preparación anterior (Figura 2.4) sugiere la formación de un compuesto de intervalencia estable. Para evitar la formación de este complejo y aumentar el rendimiento de la preparación, la reacción se repitió en presencia de ácido ascórbico.

Durante la cromatografía de intercambio iónico se identificaron como posibles subproductos de la reacción, complejos de carga alta, probablemente polímeros. Esto sugirió que un procedimiento más conveniente para la purificación era la cromatografía de exclusión. A tal efecto el sólido de la primera precipitación se disolvió en el menor volumen posible de agua y se sembró en una columna (6 cm de diámetro y 40 cm de largo) conteniendo Sephadex G-25. De la cromatografía se separaron tres fracciones: una azul, otra verde (con absorbancia en el infrarrojo cercano) y una naranja. El volumen de la última fracción se redujo a 5 ml y se obtuvo un precipitado rojo oscuro agregando 50 ml de una mezcla 1:1 de éter-acetona. El precipitado se filtró con una membrana de poliamida de 0.2 μm de tamaño de poro. El sólido se secó sobre P_4O_{10} . Análisis elemental: calculado $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C, 27,9; H, 2,66; N, 13,99; encontrado, C, 26,11; H, 2,51; N, 14,11.

El éxito de la preparación anterior nos indujo utilizar la misma técnica para preparar una sal del anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpz}]^{2-}$. Sin embargo en su lugar se obtuvo el pentacianoosmato sustituido.

$\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0,5 g de $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 0,16 de 2,2'-bipirazina se disolvieron en 100 ml de agua, agregando luego metanol hasta disolver el ligante. La solución presentó el mismo aspecto de la mezcla de reacción anterior. Se irradió en forma similar a la descrita anteriormente durante 17 horas, con dos lámparas de mercurio de baja presión de 100 W de potencia. Luego de la irradiación la muestra presentó una banda en 408 nm, de absorbancia 0,33. La solución se llevó a sequedad, se recogió con 10 ml de agua y se filtró para separar un sólido (bipirazina en exceso). Al agregar a la solución un exceso de metanol (150 ml) se obtuvo un precipitado blanco de aspecto metálico (200 mg). El filtrado seco presentó también evidencias de un precipitado rojo. La solución se llevó a sequedad y se disolvió en 5 ml de agua. Se agregó 200 ml de acetona y se obtuvo un sólido rojo y un sobrenadante naranja pálido. El rendimiento hasta este paso fue del 29 %.

El sólido se disolvió en el menor volumen posible de agua y se lo sembró en una columna (3 cm de diámetro y 15 cm de largo) conteniendo 7,8 g de Sephadex DEAE A-25 (intercambio aniónico). El complejo fue eluido con 200 ml de solución 0,5 M de NaI.

Luego de la elución la columna quedó coloreada de rojo, indicando que quedaron retenidos complejos de carga mayor (presumiblemente compuestos binucleares). El eluido se concentró a 5 ml y se precipitó con etanol frío. El rendimiento total fue de 25%. El complejo fue secado sobre P_4O_{10} . Análisis Elemental: $Na_3[Os(CN)_5bpz] \cdot 3H_2O$, calculado, C, 26,0; N, 21,0; H, 2,0; Na, 11,1; encontrado, C, 25,2; N, 20,3; H, 1,7; Na, 10,0.

Dada la imposibilidad de emplear esta técnica con otros ligantes heterocíclicos decidimos probarla con ligantes inorgánicos. Entre los ciano-complejos de ligantes inorgánicos más estudiados están los $[M(CN)_5NO]^{n-}$. Para intentar la preparación del anión $[Os(CN)_5NO]^{2-}$ utilizamos la técnica anterior, usando como ligante el $[NO_2]^-$ en medio débilmente ácido.

$Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$: Se disuelven 0,600 g de $K_4[Os(CN)_6]$. (1 mmol) y 0,31 g $NaNO_2$ (4 mmol) en 100 ml de agua y se ajusta el pH a 4 con ácido acético concentrado. Al agregar el ácido acético la solución se colorea de verde pálido. El espectro (Figura 2.5) revela los picos característicos del $[Os(CN)_6]^{3-}$, aunque la formación de este compuesto no es cuantitativa (~ 30 % a los 2 minutos) y decae con el tiempo. La mezcla de reacción se irradia en un vaso de cuarzo durante 40 horas con dos lámparas de Hg de baja presión (Figura 2.6).

Luego de la irradiación la mezcla se lleva a seco en un rotavap; se redisuelve en 10 ml de agua y se agregan 100 ml de metanol para precipitar la sal de $[Os(CN)_6]^{4-}$ que no reaccionó (precipitado blanco). Se reduce el volumen y se siembra en una columna de Sephadex G-25 (tamiz molecular, diámetro 5 cm, largo 1,5 m). Se eluye una fracción verde claro y una amarillo intenso (máximo en 426 nm). La segunda se concentra y se siembra en una resina de intercambio aniónico Sephadex QAE-25 y se eluye con KNO_3 (0,5 -1,0 M). El eluido se precipita con $AgNO_3$ (precipitado amarillo coposo). El precipitado se filtra con una placa de vidrio fritado N° 4 y se lava con abundante agua para eliminar el NO_3^- que pudiera quedar absorbido (rendimiento de la etapa > 80 %.)

Luego de pesar el $Ag_2[Os(CN)_5NO]$, se agrega NaI en defecto y se agita. Se filtra el AgI formado, primero con una membrana de nitrato de celulosa de poro 0,2 μm y luego con una de poro 0,05 μm . El filtrado se evapora y se obtiene una masa amarilla (rendimiento total > 60 %). Análisis elemental: calculado para $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, C, 13,89; H, 0,93; N, 19,44; Na, 10,60; encontrado: C, 13,31; H, 0,88; N, 19,10; Na, 10,00.

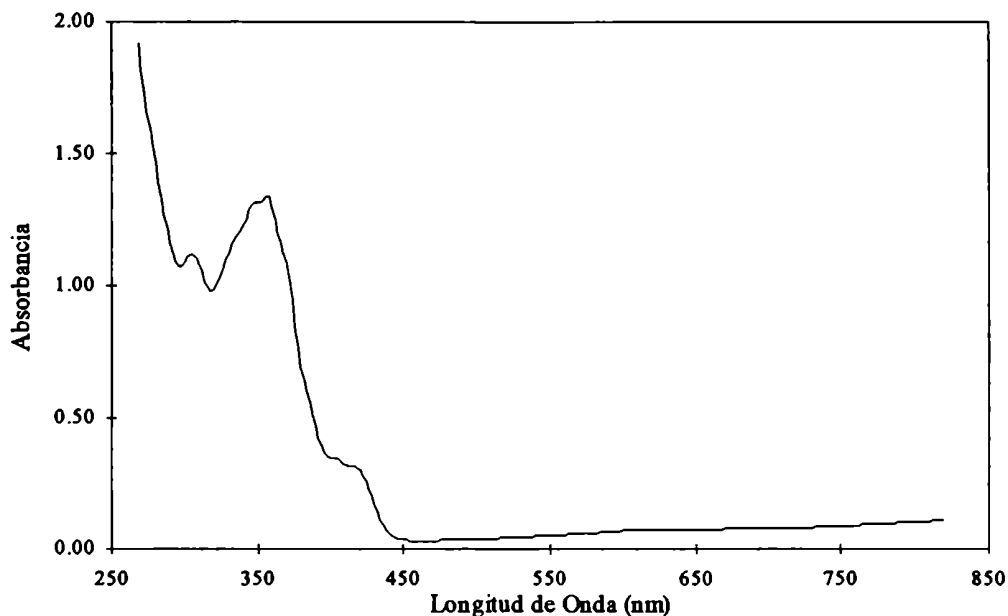


Figura 2.5 - Espectro electrónico de la reacción entre $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) y $[\text{NO}_2]^-$ ($4 \times 10^{-3} \text{ M}$) luego de cinco minutos de la mezcla.

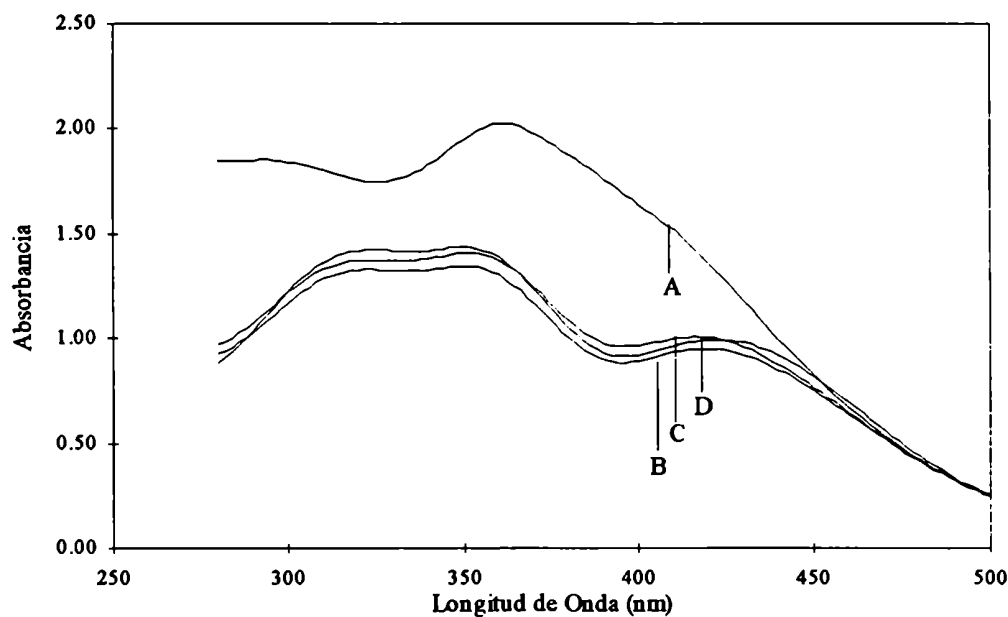


Figura 2.6 - Espectro electrónico de la mezcla de reacción $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{NO}_2]^-$ luego de la exposición a una lámpara de Hg de baja presión A) 13 h 30 min, B) 19 h 10 min, C) 20 h 50 min, D) 37 h 45 min.

Los cristales de la sal fueron obtenidos disolviendo la sal ($\sim 5 \times 10^{-2}$ M) en un cristizador y dejando evaporar en un desecador sobre Silicagel. Luego de 3 días se recogieron cristales prismáticos amarillos.

A pesar de que aparentemente la síntesis del $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ parece similar a la del $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ó la del $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la realidad es otra porque las mezclas de reacción que se fotolizan tienen distinta composición. Mientras que la preparación del $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está basada en la fotólisis del $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$, en la síntesis del $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la mezcla contiene productos de la reacción entre el $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y el NO_2^- en medio ácido (un oxidante suave). Es probable que esta última reacción este vinculada con la reacción entre el Br_2 y el $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$.

2.1.4 Preparación en solución de los $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$

Las reacciones de adición nucleofílica sobre el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ permiten la preparación de los compuestos de la serie $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$.²⁸ Esto se evidencia para $\text{L} = \text{NH}_3$,²⁹ etilendiamina,³⁰ hidracina,³¹ etc.

Tal como discutiremos en el capítulo 3, el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ también presenta adiciones nucleofílicas, aunque las reacciones son mucho más lentas. Por acción de NaOH 2 M, se obtiene una solución de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ (máximo de absorción 380 nm, $\epsilon = 3800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Esta reacción es lenta a temperatura ambiente, pero se completa en una hora a 70°C .

El $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ es muy estable respecto a la pérdida del nitrito. Aún a 80°C , la reacción de sustitución en presencia de un ligante L demora más de 72 horas en completarse. Los ligantes que pueden emplearse para sustituir están limitados por su estabilidad en las condiciones extremas de la reacción (NaOH 2 M, 80°C). La purificación de estos complejos también es complicada, dado el medio básico empleado. Sin embargo, el Lic. Slep ha podido aislar como sólidos los complejos de $\text{L} = \text{piridina}$ y pirazina ³². Otro camino para obtener pentaciano-L-osmatos sustituidos es preparar el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ a través de la técnica anterior. Luego se neutraliza la solución y se agrega el ligante. El inconveniente de esta técnica es que es necesario separar al anión deseado de una solución concentrada de NaCl y NH_4Cl .

A través de la reacción del $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$ con hidrazina en metanol, en nuestro laboratorio se ha podido aislar el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5]^{2-}$. La utilidad de este complejo como precursor de síntesis está siendo explorada.³²

En agua, el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ adiciona N_2H_4 y también SH^- . Si estas reacciones se llevan a cabo en presencia de un exceso de un ligante heterocíclico (con respecto a la N_2H_4 o el SH^-), el producto es el pentacianoosmato sustituido con el ligante.

2.1.5 Fotólisis del $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$

Al exponer una solución de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ a la acción de dos lámparas de mercurio de baja presión (254 nm) se observan modificaciones en el espectro visible. Los cambios más importantes son la aparición de bandas en 246, 290, 311 y 358 nm. También se observa una transición importante en el infrarrojo cercano (máximo > 820 nm). El espectro anterior sugiere un compuesto binuclear de intervalencia probablemente puentado por un cianuro. Al agregar un exceso de pirazina y ácido ascórbico a la mezcla de reacción se observa el crecimiento de una banda en 385 nm, correspondiente a la formación del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ ($\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cuando la solución alcanza el equilibrio la absorbancia en 385 nm indica que del osmio presente inicialmente, ~ el 50% se encuentra presente como $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$. Por adición de metanol se obtiene un precipitado blanco. El espectro infrarrojo de este precipitado indicó que se trataba de una sal de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$. Por esta técnica se pueden preparar otros cianoosmatos sustituidos aunque contaminados por el hexacianoosmato. Utilizando esta técnica, Slep ha preparado el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ (Mepz = N-metilpirazinio).³²

En la Figura 2.7 se resumen los diferentes caminos de preparación de cianoosmatos sustituidos.

2.2 Reactivos y Soluciones.

2.2.1 Reactivos

Los siguientes reactivos analíticos fueron adquiridos a Mallinkrodt y fueron usados sin otro tratamiento: Br_2 , Na_4EDTA , NaCl , NaNO_2 , NaI , KCN , KOH , KNO_3 , HNO_3 , ácido acético. El AgNO_3 y la hidracina fueron adquiridos a Carlo Erba. El $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Mallinkrodt) fue recristalizado de agua. Las resinas catiónica (Sephadex SP-25), aniónica (Sephadex QAE-25), el tamiz molecular (Sephadex, G-25), el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el OsO_4 , y los ligantes isonicotinamida, pirazina, bipyridina y biperazina fueron adquiridos a Aldrich. Las membranas de nitrocelulosa y poliamida fueron adquiridas a Sartorius.

El complejo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fue preparado a partir de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ según la técnica descrita en literatura.²⁹ El complejo $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fue preparado por el Lic. Vicente Povse, según los procedimientos publicados.³³ Los complejos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{-3-cianopiridina}](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{-4-cianopiridina}](\text{PF}_6)_2$ fueron cedidos por la doctora Alejandra Almaraz (UNM del P).¹⁷ El yoduro de N-metilpirazinio, preparado según la técnica de Norton³⁴ fue cedido por el Lic. Slep.

Los siguientes solventes de calidad analítica fueron usados para las medidas espectroscópicas y electroquímicas: dimetilformamida y dimetilsulfóxido (Aldrich); etanol, n-propanol, i-propanol y tetrahidrofurano (Merck); Formamida, (BDH). La acetona, el metanol y el acetonitrilo, de calidad espectroscópica, fueron adquiridos a Merck. Todos los solventes se usaron sin otro tratamiento.

2.2.2 Soluciones en solventes orgánicos

Para disolver los complejos en los solventes orgánicos fue necesario preparar sales de tetrabutilamonio de los mismos. Estas se obtuvieron intercambiando los cationes alcalinos (Na^+ o K^+) por Bu_4N^+ en una columna de Sephadex CM.-25 (3 cm de diámetro, 15 cm de alto) por la cual se hizo pasar previamente una solución acuosa de Bu_4NBr hasta que en el eluido no se detectó el catión alcalino. Las soluciones acuosas de los complejos conteniendo Bu_4N^+ como catión fueron rotoevaporadas. Alternativamente, se precipitó la sal de plata de los aniones a partir de una solución acuosa y el precipitado fue redissuelto con una solución de yoduro de tetrabutilamonio, controlando el yoduro para que quede en defecto con respecto a la plata. Se filtró el yoduro de plata con una membrana de nitrato de

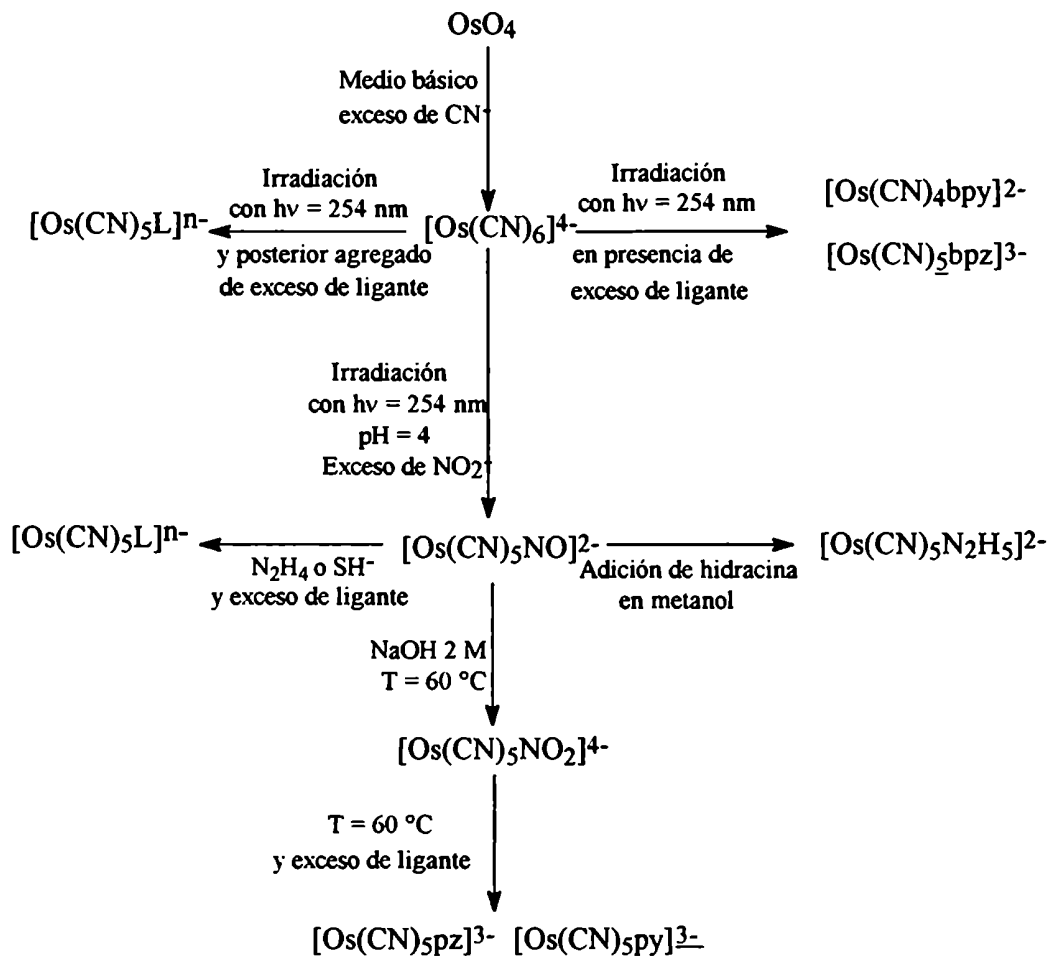


Figura 2.7 - Técnicas de preparación de cianoosmatos sustituidos.

celulosa de 0,05 μm . El filtrado conteniendo la sal de tetrabutilamonio deseada se llevó a sequedad y se guardó bajo P_4O_{10} .

Luego de este tratamiento fue posible aislar la sales de tetrabutilamonio, que resultaron muy higroscópicas; sin embargo no fue posible aislar la sal de Bu_4N^+ del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$; en su lugar se aisló un aceite soluble en solventes orgánicos que se empleó para realizar las medidas respectivas. Las soluciones de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) y acetona resultaron muy sensibles al aire y debieron ser preparadas burbujeando argón seco y desoxigenando el solvente antes de disolver la sal.

2.2.3 Soluciones empleadas en las medidas cinéticas

Todas las soluciones empleadas para medir la reacción entre el peroxidisulfato y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{n-Cianopiridina Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ ($n = 3$ ó 4) fueron preparadas en una solución reguladora de EDTA/ Ácido Acético de $\text{pH} = 5,5$; $[\text{EDTA}] = 5 \times 10^{-3}$ M. La fuerza iónica de las soluciones se ajustó a 0,1 M usando NaCl.

Las soluciones de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{NC})_5]^-$ se prepararon disolviendo cantidades pesadas de los dos complejos, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{n-Cianopiridina}] (\text{PF}_6)_2$, en un volumen aforado de solución reguladora previamente desoxigenada con argón. A la mezcla así preparada, se le continuó burbujeando argón hasta llegar al equilibrio. Las soluciones de peroxidisulfato se prepararon en forma similar disolviendo la sal de potasio en un volumen aforado de solución reguladora desoxigenada..

Las soluciones de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ fueron preparadas llevando a $\text{pH} 11$ una solución de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$. Luego de 25 minutos se llevó a volumen con la solución reguladora.

Para preparar las soluciones de N-metilpirazinio y peroxidisulfato fue necesario eliminar el yoduro. Esto se llevó a cabo disolviendo el yoduro de N-metilpirazinio en una solución estequiométrica de nitrato de plata, con posterior filtración.

2.3 Técnicas Instrumentales

2.3.1 Análisis elemental

Los análisis elementales (C, H, N) se realizaron en el Inquimae, empleando un analizador elemental Carlo Erba Ea 1108. El sodio fue analizado por fotometría de emisión utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Varian AA-5 y midiendo en la línea de 5896 Å.

2.3.2 Espectros de Infrarrojo

Para medir los espectros de infrarrojo se empleó un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet 510P. Los espectros de los sólidos se efectuaron en pastilla de KBr. Los espectros en solución de los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ fueron realizados empleando soluciones concentradas ($\sim 2 \times 10^{-3}$ M) y una celda de NaCl con separadores de 1 mm. Al espectro así obtenido se le restó el espectro del solvente. Para efectuar la resta, el espectro del solvente se multiplicó por un factor tal que hiciera desaparecer las bandas del solvente del espectro resta. Para medir los espectros en solución de los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ se empleó la técnica de reflexión total atenuada (ATR).³⁵ Los espectros informados se obtuvieron restando del espectro de la muestra, el espectro del solvente puro. Los espectros fueron registrados entre 600 y 4000 cm^{-1} y fueron el promedio de 100 o más barridos.

2.3.3 Espectros UV-Visible

Los espectros UV-Visible fueron registrados con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8452 A. Las absorptividades molares en agua se determinaron disolviendo una cantidad pesada de la sal en un volumen aforado de agua. Para medir las absorptividades molares del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en los otros solventes se preparó una solución concentrada ($\sim 2 \times 10^{-3}$ M) del complejo en DMF. La concentración de esta solución se determinó midiendo el espectro de la solución diluida en agua y corrigiendo por la dilución. Las soluciones de $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en otros solventes se prepararon disolviendo una fracción de la solución ($100 \pm 1 \mu\text{l}$) de DMF, llevando a volumen (5,0 ml) con el solvente deseado y midiendo el espectro UV-Vis. No se observaron cambios espectrales debidos a la pequeña cantidad de DMF presente en la solución.

Las medidas complementarias en la zona del infrarrojo cercano (800 - 1100 nm).se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu, modelo 160-A.

2.3.4 Análisis Cristalográfico

Los espectros de difracción de rayos X fueron realizados por el Dr. Eduardo. E. Castellano en el Instituto de Química de la Universidad de Sao Carlos (Brasil). El procesamiento e interpretación de los resultados cristalográficos estuvo a cargo de la Dra. Graciela E. Rigotti del Laboratorio de Cristalografía, PROFIMO, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Para la obtención de los espectros de difracción se empleó un monocristal prismático (0,3 x 0,2 x 0,1 mm).

2.3.5 Medidas fotofísicas

Para medir los espectros de emisión y de excitación en los distintos solventes se empleó un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS5. Los espectros a 77°K (temperatura del nitrógeno líquido) fueron obtenidos en vidrios de Etanol/Metanol (1/3) y de LiCl 9M. El rendimiento cuántico de emisión del $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en agua ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) se determinó comparando el espectro de emisión integrado con el espectro de emisión integrado de una solución de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ de igual absorbancia en la longitud de onda de excitación (Rendimiento cuántico de emisión del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} = 0,042$).⁸ La vida media del $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en agua se determinó por flash fotólisis usando un láser pulsado de nitrógeno (Laseroptics LN2-004) como fuente de excitación (duración del pulso ≈ 3 ns). La intensidad de emisión que siguió a la excitación fue monitoreada en ángulo recto con respecto al láser en función del tiempo. La señal fue registrada con un osciloscopio digital Hewlett-Packard 54502A. La vida media fue calculada realizando un tratamiento de cuadrados mínimos no lineales a la señal de decaimiento. No se realizó la deconvolución de la señal.

2.3.6 Medidas Electroquímicas

Para realizar las medidas electroquímicas se empleó una celda con arreglo de tres electrodos: un alambre de platino como electrodo de trabajo, una chapa de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomel en solución saturada de KCl como electrodo de referencia. El potencial del electrodo de trabajo se controló con un potenciostato PAR 273A interfaseado a una PC compatible. Para las medidas en agua se empleó KNO_3 0,1 M como electrolito soporte y para las medidas en solventes orgánicos Bu_4NPF_6 0,1 M. Cuando las medidas se efectuaron en solventes orgánicos el electrodo de calomel fue

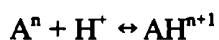
separado de la solución a medir con una solución 0,1 M de Bu_4NPF_6 en el solvente de trabajo, para evitar que éste se contamine con el agua proveniente del electrodo de calomel. Los potenciales medidos fueron corregidos midiendo en la misma solución de trabajo el potencial de la cupla Ru(II/III) del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Se eligió esta cupla como referencia interna pues se ha informado que su potencial no depende del solvente,³⁶ además de la similitud de la especie con los complejos en estudio. Antes de medir se burbujearon las soluciones con nitrógeno seco. Se usaron dos tipos de técnicas para determinar los potenciales, voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada.³⁷

2.3.7 Determinación espectrofotométrica de constantes de equilibrio

La basicidad de los cianuros coordinados en los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ fue determinada a través de titulaciones espectrofotométricas. Se registraron los espectros electrónicos de diez soluciones con una concentración fija de complejo ($\sim 1 \times 10^{-5}$ M) conteniendo diferentes concentraciones de HCl (pH entre 5,00 y 1,00) y fuerza iónica constante (NaCl 1 M). Debimos emplear soluciones diluidas para evitar la precipitación de las especies protonadas. Los espectros fueron registrados entre 250 nm y 600 nm, usando una celda de cuarzo de 10 cm de paso óptico.

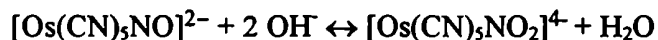
Los espectros entre pH 3,5 y 2,0 fueron tratados de acuerdo con el procedimiento NIPALS.³⁸ En el mismo, la matriz de absorbancia (la absorbancia como función de la longitud de onda y del pH) es descompuesta en el producto de un vector objetivo y un vector proyección. Estos vectores equivalen a una rotación de los perfiles de concentración y los espectros de las especies involucradas. Usando el modelo químico adecuado y proponiendo un valor para las constantes cinéticas podemos calcular en forma independiente los perfiles de concentración. Usando como parámetros de ajuste los elementos de la matriz de rotación y las constantes podemos minimizar la diferencia entre los perfiles de concentración calculados por los dos métodos, empleando técnicas de cuadrados mínimos no lineales. En el apéndice se incluye un programa en Pascal para ejecutar el procedimiento NIPALS basado en el algoritmo publicado en la literatura.

En nuestro caso utilizamos como modelo químico el equilibrio reversible de protonación:



El procedimiento anterior nos permite calcular los espectros de las dos especies involucradas. El espectro calculado para A^n fue idéntico al de los complejos a pH 7. El espectro de AH^{n+1} indica que la protonación tuvo lugar en un cianuro, pues el máximo de la banda de transferencia de carga se desplazó a mayores energías.³⁹

La misma técnica fue empleada para determinar la constante de equilibrio de la reacción de adición de OH^- al $[Os(CN)_5NO]^{2-}$.



Las determinación espectrofotométrica de la constante de equilibrio y de la constante cinética para este proceso fueron realizadas con la colaboración de la Lic. M. S. Bessega.¹⁵

2.3.8 Medidas cinéticas

El espectrofotómetro de arreglo de diodos 8452 A permite medir espectros entre los 190 y 820 nm, con un intervalo mínimo entre espectros de 0,1 segundos, los que se registraron con la ayuda de una computadora personal IBM compatible y el correspondiente software. El programa de adquisición de datos permite tomar hasta 60 espectros completos en un sólo experimento cinético con intervalo fijo entre espectros (> 0.1 s).

Para realizar los experimentos cinéticos se empleó un accesorio de flujo detenido (Applied Photophysics, modelo RX 1000). El equipo cuenta con dos jeringas de precisión sumergidas en un baño termostático. El líquido termostático baña también la cámara de mezcla. Un pistón (que puede accionarse manualmente o por aire comprimido) impulsa las soluciones de los reactivos. Las dos soluciones se homogeneizan en la cámara de mezcla. La solución resultante es conducida a una celda de flujo rectangular que puede usarse con dos pasos ópticos, 2mm o 10 mm. Luego la solución empuja el émbolo de una tercera jeringa. Cuando este émbolo es detenido por un tope, comienza la medida del experimento cinético. El tiempo de toda esta operación es de aproximadamente 0,01 segundos. La temperatura del baño termostático es controlada por un termostato Lauda modelo RC-6. La celda se inserta en el espectrofotómetro HP 8452 A para medir los espectros en función del tiempo.

2.4 Tratamiento de datos para las cinéticas químicas

2.4.1 Antecedentes

2.4.1.1 Reacciones de Primer Orden

La ecuación de primer orden es seguramente la expresión cinética más encontrada en literatura. Esta ecuación corresponde al proceso donde un reactivo reacciona irreversiblemente para dar un producto ($A \rightarrow B$). Las ecuaciones diferenciales que definen este problema son resolubles, y es posible obtener una expresión para la variación de las concentraciones con el tiempo. ($A_t = A_0 e^{-k_1 t}$ y $B_t = A_0 (1 - e^{-k_1 t})$, donde A_0 es la concentración inicial del reactivo A y k_1 la constante del proceso elemental).

Un proceso íntimamente relacionado al anterior, es el de las reacciones de **pseudo primer orden**. En este caso dos reactivos reaccionan irreversiblemente para dar un tercero ($A + R \rightarrow B$). Si el reactivo R está presente en la reacción en gran exceso durante el transcurso de la reacción (al menos diez veces más que A), su concentración variará muy poco y podremos considerarlo constante. En este caso las ecuaciones diferenciales son idénticas a las del caso anterior y se obtienen las mismas expresiones para las concentraciones de A y B , pero ahora k_1 es reemplazado por $k_1 \times R_0$ (R_0 es la concentración inicial de R). Por la sencillez de las expresiones que se obtienen, los procesos del tipo $A + R$ se miden siempre en condiciones de pseudo primer orden, cuando la naturaleza del sistema químico lo permite. En el caso de que la reacción sea reversible ($A + R \leftrightarrow B$), también se obtienen expresiones exponenciales para A y B , aunque en este caso el exponente es $k_1 + k_1 \times R_0$.⁴⁰

Para obtener el valor de k_1 a partir de los resultados experimentales, se puede graficar el $\ln(A/A_0)$ vs t y obtener k_1 de la pendiente de la recta calculada, por ejemplo, por cuadrados mínimos lineales. Sin embargo, el error que acompaña a cada punto cambia al calcularle el logaritmo; la técnica adecuada para resolver este problema es aplicar cuadrados mínimos ponderados.⁴¹ Otra solución muy adecuada, que permite calcular también el valor de A_0 , cuando es necesario, (por ejemplo, en el caso reversible) es la de aplicar **cuadrados mínimos no lineales**.

En esta técnica una función no lineal arbitraria se aproxima como una función lineal, utilizando una expansión en series de Taylor de primer orden en los parámetros a_j ,

alrededor de un punto y_o (calculado a partir de valores iniciales para los parámetros incógnita).

$$y(x) = y_o(x) + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial y_o(x)}{\partial a_j} \delta a_j \right]$$

las derivadas pueden aproximarse como:

$$\frac{\partial y_o}{\partial a_j} \approx \frac{y_o(a_j + \Delta a_j) - y_o(a_j - \Delta a_j)}{2\Delta a_j}$$

Las ecuaciones resultantes son lineales en Δa_j y podemos calcular el vector que minimice el error a través de la técnica de cuadrados mínimos lineales. Los resultados nos permiten calcular un nuevo juego de parámetros a_j , y con él un nuevo valor de y_o . Volvemos a aproximar la función y alrededor de este punto y podemos repetir el procedimiento hasta obtener resultados convergentes.⁴¹

2.4.1.2 Mecanismos más Complejos

En algunos mecanismos más complicados como $A \rightarrow B \rightarrow C$, las ecuaciones diferenciales son resolubles analíticamente y tenemos a disposición expresiones para las concentraciones. En este caso los textos suelen recomendar hacer cambios de variables y obtener las constantes de las pendientes de las rectas extrapoladas a tiempo cero o a tiempo infinito.⁴⁰ Esta clase de cálculos son muy convenientes cuando no se cuenta con los recursos computacionales para hacer regresiones no lineales.

En este mecanismo aparecen ambigüedades no vinculables al tratamiento de datos. Cuando se mide a una sola longitud de onda aparecen dos soluciones al problema, que se caracterizan por poseer las mismas constantes, pero asignadas a distintos procesos. Es necesario analizar los valores de absorptividad molar asignados a las especies B y C para confirmar la asignación de las constantes. Este problema ilustra el acoplamiento (covarianza) que existe entre las dos clases de parámetros, que debemos calcular para interpretar los espectros correspondientes a una cinética: las constantes de reacción y las absorptividades molares para los intermediarios.

2.4.2 Procedimientos computacionales para el ajuste de cinéticas.

2.4.2.1 Integración Numérica

En general, un conjunto de reacciones cinéticas da lugar un sistema de ecuaciones diferenciales que no tienen solución analítica. Sin embargo, siempre es posible resolver estas ecuaciones por **integración numérica**, que si bien no dará una expresión analítica para las concentraciones, nos proporcionarán los valores de las concentraciones de todos los reactivos a los tiempos en los que se desee, a costa de un algoritmo numérico y un mayor tiempo de cálculo computacional. Existen varios algoritmos disponibles para realizar estas integraciones numéricas.⁴²

Estas integraciones numéricas se han empleado mucho para realizar simulaciones numéricas donde se plantea el esquema cinético (lo que implica establecer el sistema de ecuaciones diferenciales) y se asignan valores a todas las constantes cinéticas (de aquí la expresión simulación). Si la forma de las trazas experimentales (absorbancia vs t ó concentración vs t) coincide con la forma de la evolución de la concentración en la simulación, tendremos evidencia cualitativa de que el mecanismo propuesto es razonable.

Si quisiéramos ahora tener una herramienta de cálculo cuantitativa, podríamos elegir una función que reproduzca la traza cinética observada, definiendo como la mejor función a aquella que minimice:

$$S = \sum_i^n (f_i - y_i)^2 \text{ donde } n \text{ es el número de puntos}$$

o sea, el criterio de cuadrados mínimos, donde f_i son los datos experimentales e y_i son las concentraciones calculadas a ese tiempo. Si se sigue la cinética por alguna espectroscopía, f_i será la absorbancia al tiempo i e y_i será:

$$y_i = \sum_j^m \alpha_j C_j(k) \text{ donde } m \text{ es el número de especies que absorben a la longitud de onda de trabajo y } C_j(k) \text{ son las concentraciones de los reactivos calculadas a partir de los valores de las constantes } k.$$

Para encontrar la función que minimice S se puede emplear cualquiera de los procedimientos de cuadrados mínimos no lineales.

En el Apéndice se da el código del programa Multikin.pas, que implementa estas ideas. Este programa combina la integración numérica explícita de Bulirsch-Stoer y la minimización de cuadrados mínimos por el método Simplex, y permite ajustar trazas cinéticas utilizando como datos las absorptividades molares de los productos y las de los reactivos. Estos parámetros pueden eventualmente usarse como variables, pero como están correlacionadas con las constantes cinéticas, aumenta de forma incierta el error con que éstas se calculan.

2.4.2.2 Análisis Global

Para poder determinar un mecanismo cinético libre de ambigüedades es necesario determinar experimentalmente la dependencia con el tiempo de las concentraciones de todas las especies que intervienen en el mecanismo. Las técnicas más empleadas en cinética para determinar la evolución de las concentraciones son las distintas espectroscopías. Idealmente, cada especie debiera absorber a una longitud de onda distinta de las otras especies; entonces, para determinar el mecanismo sin ambigüedades tendríamos que medir el proceso cinético a tantas longitudes de onda como especies intervienen en el mecanismo. Si la técnica elegida es la espectroscopía UV-Visible esto no es posible, ya que los espectros electrónicos de las sustancias son anchos, se superponen, y no todas las especies intervinientes absorben en esta región. Sin embargo, resultaría deseable medir a la mayor cantidad de longitudes de onda para dar más validez a nuestro esquema cinético.

La combinación de las técnicas de flujo detenido con la espectrofotometría de arreglo de diodos (ya descritas más arriba), hace posible coleccionar en un solo experimento las absorbancias a muchas longitudes de onda (entre 200 - 820 nm), a intervalos de tiempos cortos ($>0,1$ seg), quedando limitada la cantidad de espectros que se pueden tomar a la memoria disponible para almacenarlos (60 espectros completos en el caso del programa de adquisición de datos empleado).

Para aprovechar toda la información existente en los espectros es conveniente utilizar las técnicas de análisis global, tal como están implementadas en el programa Specfit® desarrollado por Robert Binstead y Andreas Zuberhüller.⁴³

En nuestro nuevo problema tenemos 315 parámetros indeterminados (las absorptividades molares) por cada especie coloreada que participa en la reacción. Todos estos parámetros correlacionan con los no lineales (las constantes cinéticas), dificultando

la aproximación al mínimo de S . Para resolver este problema, Specfit separa los parámetros lineales (absortividades molares) de los no lineales, reemplazando a los primeros por los estimados de cuadrados mínimos lineales. Ahora, el problema quedó reducido a un problema no lineal de pocas incógnitas. Para resolverlo, Specfit calcula las concentraciones en función del tiempo como función de las constantes cinéticas a través de una integración numérica. Luego calcula los espectros de los reactivos coloreados a través de cuadrados mínimos y calcula S . Finalmente, mejora iterativamente los valores de las constantes, utilizando la técnica de cuadrados mínimos no lineales Marquardt.

2.4.2.3 Análisis Factorial

Para agilizar el cómputo el programa utiliza una técnica de reducción de datos denominada análisis factorial.⁴⁴ En esta técnica la matriz Y de absorbancias (número de longitudes de onda (L) x tiempo (T)) se descompone en el producto de dos matrices

$$Y = LV$$

donde los vectores de V son ortonormales y corresponden a los autovectores de la matriz de covarianza de Y

$$Y^T Y V_i = \lambda_i V_i \quad \text{donde } \lambda_i \text{ ; son los autovalores de la matriz } Y^T Y.$$

En principio, tenemos tantos autovectores como la dimensión de la matriz $Y^T Y$ (L o T , el que sea menor). Sin embargo, la señal que queremos medir tiene su origen en un número E de especies que es mucho menor que T (en nuestro caso ~ 40) o L (~ 300). Entonces podemos buscar cuales de estos vectores independientes describen prácticamente toda la absorbancia y suponer que el resto corresponde al ruido experimental.

Esta técnica se usa para analizar los componentes principales de una mezcla (PCA en inglés),⁴⁵ pero en este caso permite disminuir mucho el tamaño de las matrices simplificando el cómputo.

La incorporación del análisis factorial al programa agrega una herramienta muy valiosa para proponer un mecanismo de reacción, pues indica qué fracción de la absorbancia total se puede asignar a cada especie (proporcional al cuadrado del autovalor). Determinar con exactitud el número de especies coloreadas que se encuentran

presentes en el sistema es arbitrario, ya que implica distinguir del ruido a una especie muy minoritaria; pero si se sabe cuánto valen los autovalores originados en el ruido del equipo, se puede decir cuantas especies contribuyen a la absorbancia del sistema, por encima del ruido experimental.

El programa también incluye una técnica estadística llamada **análisis factorial progresivo** (evolving factor analysis)⁴⁶. Esta técnica calcula la evolución de los autovalores en los sucesivos experimentos indicando en forma aproximada en qué experimentos (por ejemplo, a qué tiempos) una especie crece, es predominante o desaparece. La evolución de los autovalores es muy similar a la evolución de las concentraciones de los reactivos y proporciona importante información para proponer un modelo cinético.

2.4.2.4 Uso, opciones, resultados y limitaciones de Specfit

El programa tiene varias opciones para importar espectros desde distintos equipos de arreglo de diodos o a partir de archivos definidos por el usuario. También permite seleccionar el intervalo de tiempo entre los espectros a importar pudiéndose usar una escala lineal o una logarítmica.

Para poder trabajar es necesario definir el número de especies que participan del mecanismo y cuáles son las reacciones químicas que las vinculan. Una vez definido el modelo, se debe decidir qué valores iniciales se dan a las constantes y si se utilizarán esos valores como parámetros de ajuste o si se mantendrán constantes a lo largo del cálculo. Como en todos los ajustes no lineales, una adecuada elección de los parámetros iniciales disminuirá la probabilidad de encontrar un mínimo local muy lejos del resultado buscado.

También hay que decidir cuales de las especies involucradas en nuestro mecanismo absorben dentro del rango de longitudes de onda de trabajo.

Tal como lo hemos descripto, el programa hasta el momento no es capaz de discriminar entre dos especies que se comportan en forma idéntica con el tiempo. Por ejemplo, en la reacción $A + B \rightarrow C$, el programa encontrará solo dos autovectores. Para poder resolver este problema, el programa incorpora la posibilidad de asignar a cada especie un espectro conocido, que utilizará como restricción para los espectros calculados, permitiéndole decidir entre dos soluciones similares.

Como resultado de nuestro cálculo tenemos ahora un espectro asignado a cada una de las especies coloreadas, un conjunto de constantes para el modelo cinético propuesto, la evolución de las concentraciones según ese conjunto de constantes y los espectros calculados a partir de todo lo anterior a los mismos tiempos en que fueron obtenidos los espectros experimentales. Para juzgar la bondad de cada cálculo tenemos a nuestra disposición varias herramientas. Un primer indicador es el valor de la suma de los cuadrados de los residuos. Cuanto menor sea, mejor será el ajuste. Otra herramienta importante es la comparación visual de la evolución de la absorbancia en el tiempo, tanto para los resultados experimentales, como para los calculados, buscando longitudes de onda donde esa evolución sea más característica. También debemos comparar la forma global de los espectros calculados con los observados. Finalmente, la covarianza entre las constantes cinéticas y las absorptividades molares puede manifestarse, en que los espectros asignados a las especies difieran mucho de lo esperado (valores de absorptividad molar muy grandes, por ejemplo 10^{10} o muy negativas, -10^4). Todas estas herramientas permitirán decidir si el modelo propuesto es razonable o si debemos mejorarlo.

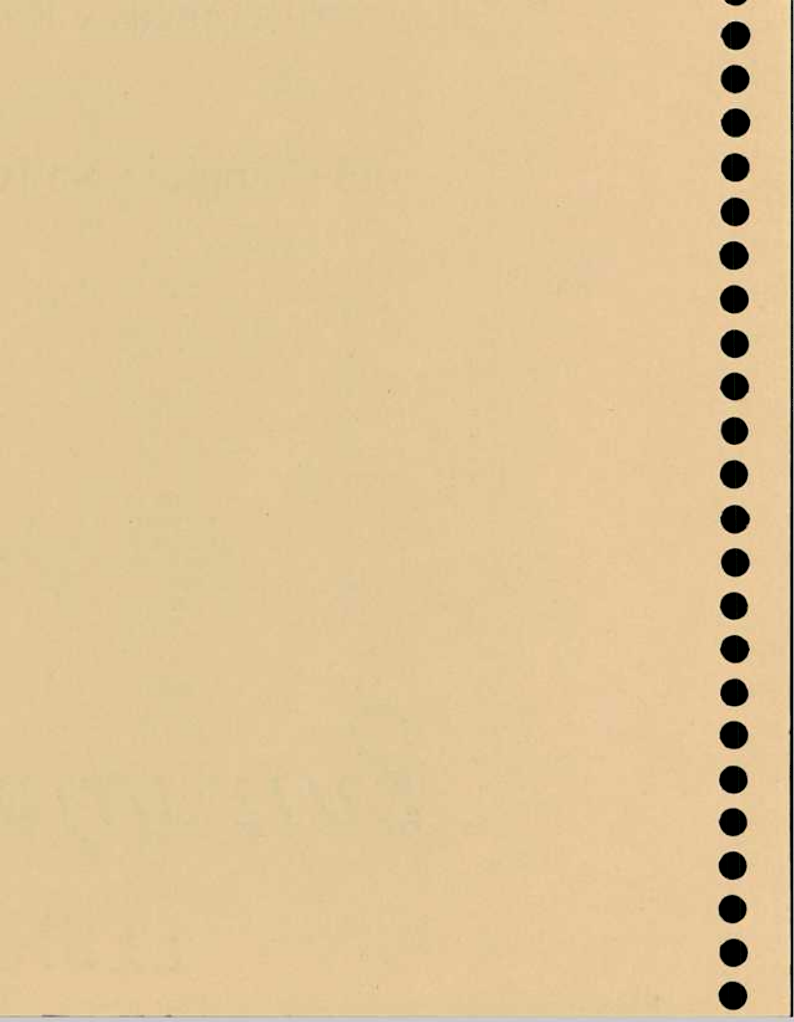
Cuando se emplean modelos cinéticos complicados, va aumentando la exigencia de la calidad analítica de los espectros asignados a las especies, así como de las concentraciones iniciales que se utilizan en el cálculo, porque cada error en estas variables aparecerá como un error implícito en el cálculo de las constantes. Cuanto más complicado sea el esquema cinético, tanto más importante será este acoplamiento y con menos precisión podremos asignar el mecanismo. Hemos empleado este programa para el análisis de la cinética de la reacción entre $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ y peroxidisulfato. Los resultados se exponen en el capítulo 5.

Capítulo 3

Estructura, Propiedades

Espectroscópicas y Reactividad Electrofilica

del Complejo $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



3.1 Introducción

Los complejos de la familia $[\text{MX}_5\text{NO}]$, donde M es un metal d^6 de bajo espín, (Fe, Ru, Os) y X es un ligante “auxiliar” (cianuro, amina, polipiridinas) han sido ampliamente estudiados. De muchas de estas especies se conoce la estructura cristalina, las propiedades espectroscópicas (UV-Visible, Infrarrojo, Raman, Mössbauer, etc.)^{13,47} y la reactividad en sus diferentes modos,^{48,49} ofreciendo una muy buena oportunidad para interpretar las variaciones sistemáticas de dichas propiedades en términos de las teorías de enlace.

Dentro de los estudios de esta familia, se ha prestado especial atención a las propiedades del ion nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.⁵⁰ Se ha determinado la estructura cristalina de muchas de sus sales^{51,52} y se han analizado en detalle los espectros vibracionales,⁵³ y electrónicos.⁵⁴ También se han estudiado los procesos electroquímicos,⁵⁵ fotoquímicos⁵⁶ y la reactividad frente a nucleófilos (OH⁻, SH⁻, N₂H₄, tioles, etc.)⁴⁹. La estructura electrónica de este ion ha sido calculada empleando distintos procedimientos (SCCC-MO, CNDO, INDO, SINDO y DFT).⁵⁷ Recientemente, el interés por este anión ha aumentado al informarse que presenta dos estados excitados de vida media muy larga a baja temperatura (T < 160 K).⁵⁸ La existencia de este estado excitado metaestable ha sido confirmada a través de espectroscopía Mössbauer⁵⁹, Raman⁶⁰ e Infrarrojo⁶¹; recientemente se determinó su estructura cristalina.⁶²

Mucho menos es lo que se conoce de los complejos análogos de osmio y rutenio.^{1,12} Se ha determinado la estructura cristalina de la sal $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, así como su espectro de infrarrojo y UV-Visible.⁶³ También se ha investigado su reactividad frente a nucleófilos.²⁶ Del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ se ha informado la preparación de la sal de potasio y se han medido sus espectros de infrarrojo y UV-Visible.⁶⁴ Sin embargo, la sustancia resultó insoluble en agua, lo cual ha evitado el desarrollo de la química del anión. Por eso hemos encarado la preparación y caracterización de la sal de sodio. La obtención de monocristales de esta sal ha resultado de particular importancia, pues nos ha permitido efectuar comparaciones con las estructuras de las sales de sodio de los complejos de rutenio y de hierro.¹⁵

Los aniones $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru y Os) también ofrecen una buena oportunidad para evaluar comparativamente la capacidad de retrodonación π de los metales, a través de los cambios en los números de onda de estiramiento en el infrarrojo. Las transiciones electrónicas en el UV-Visible también cambian significativamente. Estas propiedades son, por otra parte, dependientes de los cationes presentes y/o del solvente.

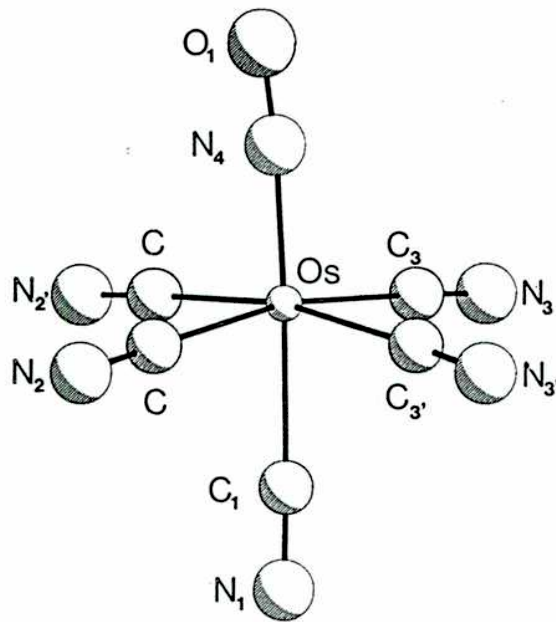


Figura 3.1 - Geometría del anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

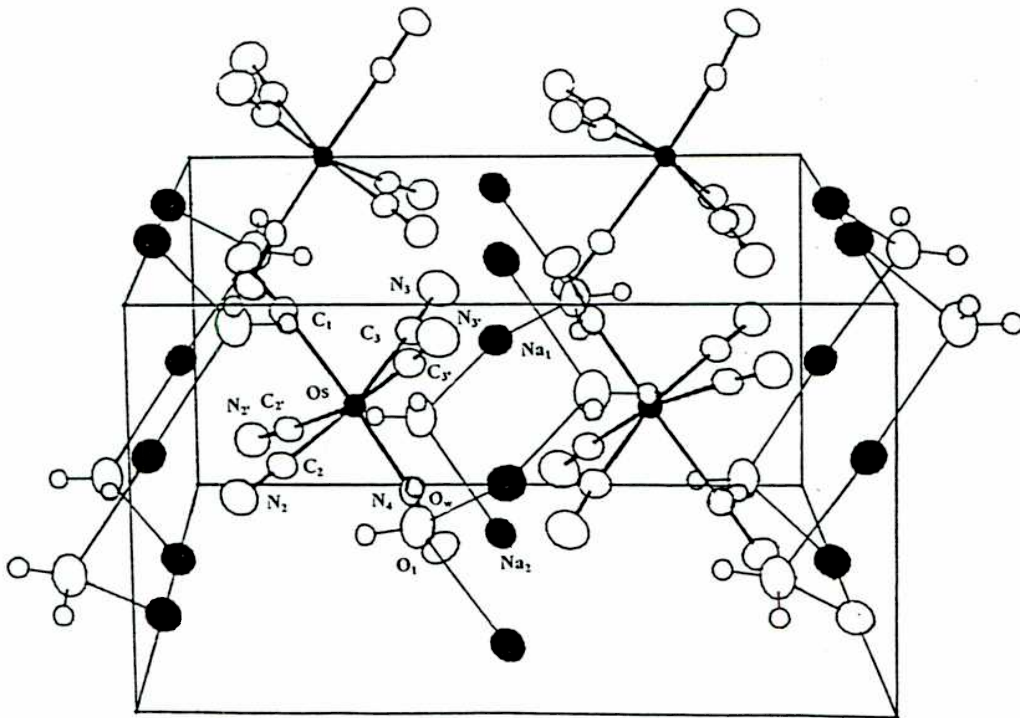


Figura 3.2 - Celda unidad de la sal $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 3.1. - Resumen de las propiedades del cristal y de las condiciones del registro de las intensidades para el $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ref 15).

Formula química	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_3\text{Os}$	Peso fórmula	432,3
<i>a</i>	6,312(1) Å	grupo espacial	<i>Pnmm</i>
<i>b</i>	12,090(2) Å	T	22 °C
<i>c</i>	15,828(3) Å	λ	0,71073 Å
<i>V</i>	1207,9(6) Å ³	$\rho(\text{calcd.})$	2,38 g cm ⁻³
<i>Z</i>	4	μ	102 cm ⁻¹
		<i>R</i> (<i>F_o</i>) ^a	0,0237
		<i>R_w</i> (<i>F_o</i>) ^b	0,0267

$$^a R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$^b R_w = \frac{\sum w^{1/2} (|F_o| - |F_c|)}{\sum w^{1/2} |F_o|}$$

Tabla 3.2. - Coordenadas atómicas para el $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ref 15).^a

átomo	<i>x</i> ^b / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>
Os	0,4986(1)	0,2804(0)	0,5000(0)
N(4)	0,733(1)	0,3613(6)	0,5000(0)
O(1)	0,891(1)	0,4070(7)	0,5000(0)
C(1)	0,235(2)	0,1803(9)	0,5000(0)
N(1)	0,091(2)	0,1222(8)	0,5000(0)
C(2)	0,607(1)	0,1761(5)	0,5926(4)
N(2)	0,663(1)	0,1163(5)	0,6428(3)
C(3)	0,339(1)	0,3672(5)	0,4066(4)
N(3)	0,248(1)	0,4108(5)	0,3546(3)
Na(1)	0,5000(0)	0,0000(0)	0,2448(2)
Na(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,3755(3)
Ow	0,174(1)	0,1250(4)	0,2671(3)

a) En esta y en las siguientes tablas, la desviación estandar de la última cifra significativa se informa entre paréntesis. N(4) y O(1) corresponden al nitrosilo; los números 1–3 en el C y en el N corresponden al cianuro axial (1) y a los cianuros ecuatoriales (2,3). Ow corresponde al O del agua.

Tabla 3.3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) en las sales $Na_2[M(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (M = Fe, Ru, Os).

Distancias

Distancia	Fe ^a	Ru ^b	Os ^c
M-C(1)	1,918 (6)	2,051 (4)	2,06(1)
M-C(2)	1,929 (4)	2,053 (3)	2,051(6)
M-C(3)	1,936 (4)	2,064 (3)	2,074(6)
M-N(4)	1,653 (5)	1,773 (3)	1,774(8)
C(1)-N(1)	1,150 (9)	1,136 (5)	1,15(1)
C(2)-N(2)	1,152 (6)	1,145 (4)	1,131(8)
C(3)-N(3)	1,152 (7)	1,149 (4)	1,134(8)
N(4)-O(1)	1,124 (7)	1,130 (4)	1,14(1)

Ángulos

Ángulo	Fe ^a	Ru ^b	Os ^c
M-N(4)-O(1)	175,7 (5)	174,4 (3)	175,5(7)
M-C(1)-N(1)	179,6 (6)	179,9 (1)	178,3(9)
M-C(2)-N(2)	177,9 (4)	178,0 (3)	178,0(6)
M-C(3)-N(3)	176,6 (4)	176,3 (3)	177,3(6)
C(1)-M-N(4)	176,7 (3)	176,2 (2)	177,4(4)
C(1)-M-C(2)	84,3 (3)	84,6 (1)	84,7(3)
C(1)-M-C(3)	84,8 (2)	85,0 (1)	84,5(3)
C(2)-M-C(2')	90,0 (2)	90,0 (2)	91,2(2)
C(2)-M-C(3)	169,1 (2)	169,6 (1)	169,3(2)
C(2)-M-C(3')	88,7 (2)	88,7 (3)	87,9(2)
C(3)-M-C(3')	90,6 (2)	90,6 (2)	90,9(2)
N(4)-M-C(2)	93,4 (2)	93,1 (1)	93,5(2)
N(4)-M-C(3)	97,4 (2)	97,3 (1)	97,2(2)

^aref 51; ^bref 63; ^cref 15.

Las reacciones electrofílicas de los nitrosilos coordinados son de interés en bioquímica, ya que se relacionan con la acción hipotensiva del ion nitroprusiato y con otras formas de participación del NO en diversos procesos fisiológicos.¹⁴ La obtención de una sal soluble del anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ nos ha permitido evaluar su reactividad frente a nucleófilos como OH⁻, N₂H₄ y SH⁻ y compararla con la de los aniones de Fe y Ru. Por otra parte, estas reacciones son también importantes para otro de nuestros objetivos, pues son las que nos permiten sustituir al nitrosilo por otro ligante, generando la serie de los compuestos de coordinación $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.

3.2 Resultados

3.2.1 Estructura Cristalina

La estructura cristalina consiste en un empaquetamiento de aniones unidos por cationes sodio y moléculas de agua, idéntico al descrito anteriormente.⁶³ La Figura 3.1 muestra la geometría del anión; la Figura 3.2 describe la disposición de los átomos en la celda unidad. La Tabla 3.1 resume las principales características del cristal. La Tabla 3.2 contiene las coordenadas geométricas de las posiciones atómicas, mientras que la Tabla 3.3 contiene las principales distancias y ángulos de enlace para los tres complejos isomorfos de hierro, rutenio y osmio.

El poliedro de coordinación alrededor del osmio es un octaedro levemente distorsionado. El anión pertenece al grupo puntual C_s y el plano de simetría contiene al metal, al enlace N-O y al grupo C-N trans al anterior.

Los valores de la Tabla 3.3 muestran que el enlace Os-N-O es prácticamente lineal, tal como se ha encontrado para el enlace del nitrosilo en otros complejos octaédricos con metales d⁶ de bajo espín.¹³ La distancia Os-N indica que existe un enlace de carácter múltiple entre ambos átomos. El osmio se encuentra desplazado del centro del octaedro, alejándose del plano de los carbonos-cis, hacia el grupo N-O (0,191 Å). Este tipo de distorsión es muy similar a la encontrada para los aniones $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (0,183 Å)⁵¹ y $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (0,188 Å).⁶³

Las distancias Os-C(1), (trans) y Os-C(2), (cis) son iguales dentro del error experimental (valor promedio 2,06 Å); otro tanto se observa para las distancias de los enlaces C-N cis y trans (valor promedio 1,14 Å). Este esquema es similar al encontrado

Tabla 3.4. Números de onda (cm^{-1}) y asignaciones en el espectro infrarrojo de los complejos $Na_2[M(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (M = Fe, Ru, Os).

Fe ^a	Ru ^b	Os ^c	Asignación ^a	Intensidad
3870	3847	3791	$2\nu(NO)$	m
3267	3633	3637	$\nu_3(OH)$	m
3546	3551	3550	$\nu_1(OH)$	m
2173	2184.0	2183	$\nu(CN) A_1(ax.)$	m
2160	2173.5	2170	$\nu(CN) A_1(eq.)$	m
2156	2165.5	2160	$\nu(CN) B_1(eq.)$	m
2143	2151.0	2145	$\nu(CN) E(eq.)$	f
1945	1926.0	1897	$\nu(NO)$	f
1624	1623	1625		h
1618	1617	1617	$\delta(HOH)$	m
1612	1612	1610		h
666.5	645	638	$\nu(MNO) E$	m
656.8	585	586	$\nu(MN) A_1$	m
519	512	510	$L(H_2O)$	m, an
468	460	476	$\nu(MC) A_1(ax.)$	d
433	422	444	$\nu(MC) E(eq.)$	h
424	410	420	$\nu^\theta(MCN) E$	f
417	400	407		
342	350	340	$L(H_2O)$	m, an
321.5	310	314	$\nu^\lambda(MCN) E$	m

^a ref 53; ^b ref 63. ^c ref 15. Notación: f= fuerte; m = media; d = débil; h = hombro; an = ancha.
 ν = estiramiento; δ = deformación L =libraciones; ax = axial; ec = ecuatorial.

para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, aunque en este último caso se observó una distancia de enlace C-N trans más corta.

Los átomos de sodio están rodeados por átomos de oxígeno y de nitrógeno (del agua y de los cianuros, respectivamente), ordenados en un octaedro distorsionado. Aún cuando no se encontraron los átomos de hidrógeno en el experimento de rayos X, suponemos que el esquema de enlace puente-hidrógeno es similar al descrito para los complejos de hierro y rutenio.⁶³

3.2.2 Espectros de Infrarrojo.

La Figura 3.3 muestra el espectro infrarrojo del $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La similitud con los espectros de los complejos de hierro y rutenio permite asignar las bandas observadas. La Tabla 3.4 contiene los números de onda para los complejos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os), así como sus asignaciones.

El espectro de infrarrojo en solución es muy sensible al solvente; se han podido registrar los números de onda entre 700 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , en varios solventes orgánicos. De las bandas medidas para M= Fe y Os (Figura 3.4), sólo podemos asociar al anión los estiramientos CN y NO, que informamos en la Tabla 3.5. Las otras bandas observadas corresponden al ion tetrabutilamonio, que empleamos como contracatión para poder solubilizar a los aniones.

3.2.3 Espectros UV-Vis

La Figura 3.5 muestra el espectro electrónico de una solución diluida de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. La Tabla 3.6 contiene las posiciones de los máximos de absorción en el espectro visible para las sales sódicas disueltas de los complejos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os), así como sus asignaciones espectroscópicas.

El espectro de estos aniones también es sensible al solvente. En la Tabla 3.7 informamos las posiciones de las dos bandas de menor energía en varios solventes, para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.⁶⁵ Estas bandas han sido asignadas como transiciones de transferencia de carga entre orbitales d del metal y el orbital π^* del NO^+ , aunque existe controversia sobre la real estructura electrónica de los estados fundamental y excitado.⁵⁷

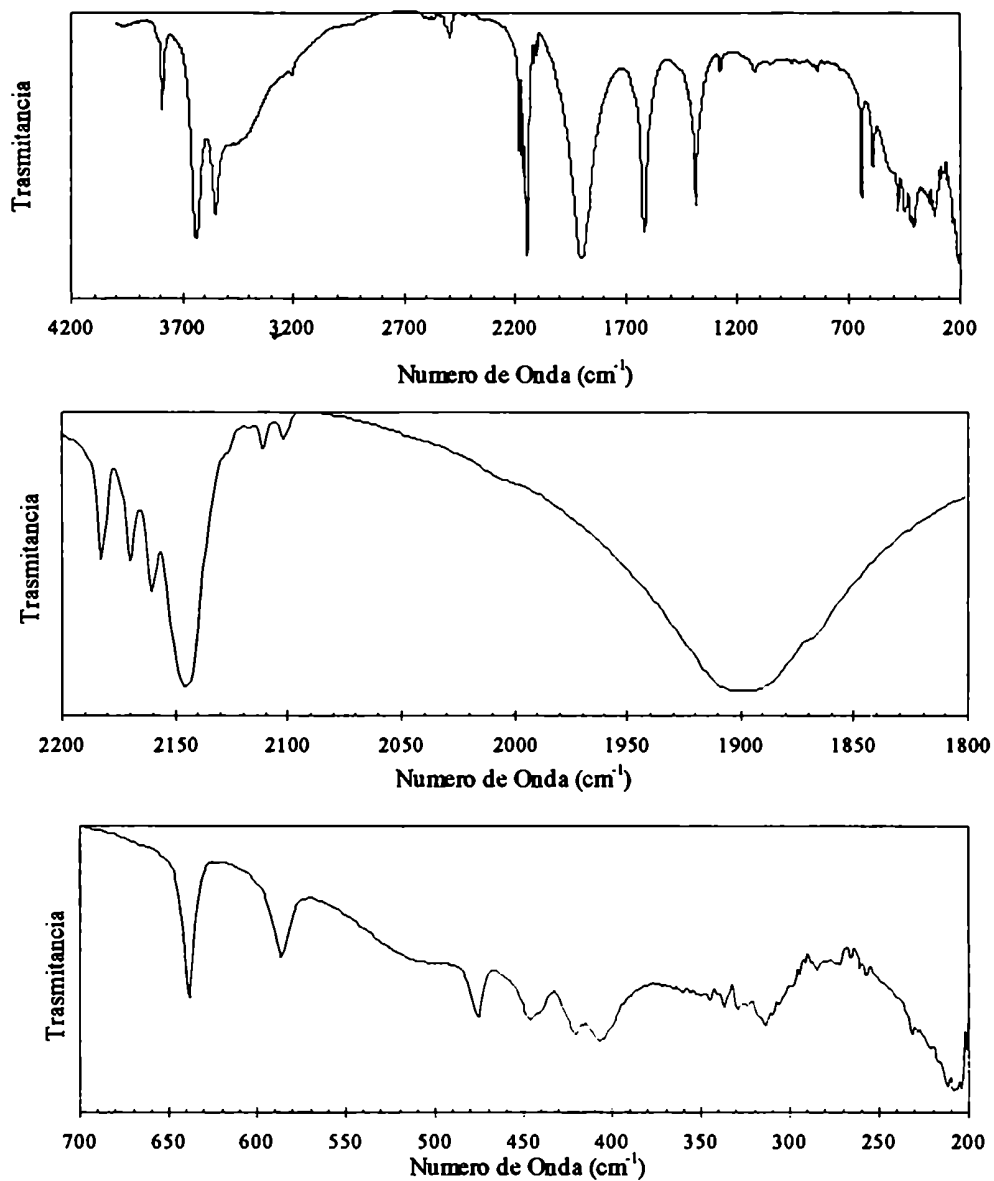


Figura 3.3 - Espectro de Infrarrojo del $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en pastilla de KBr)

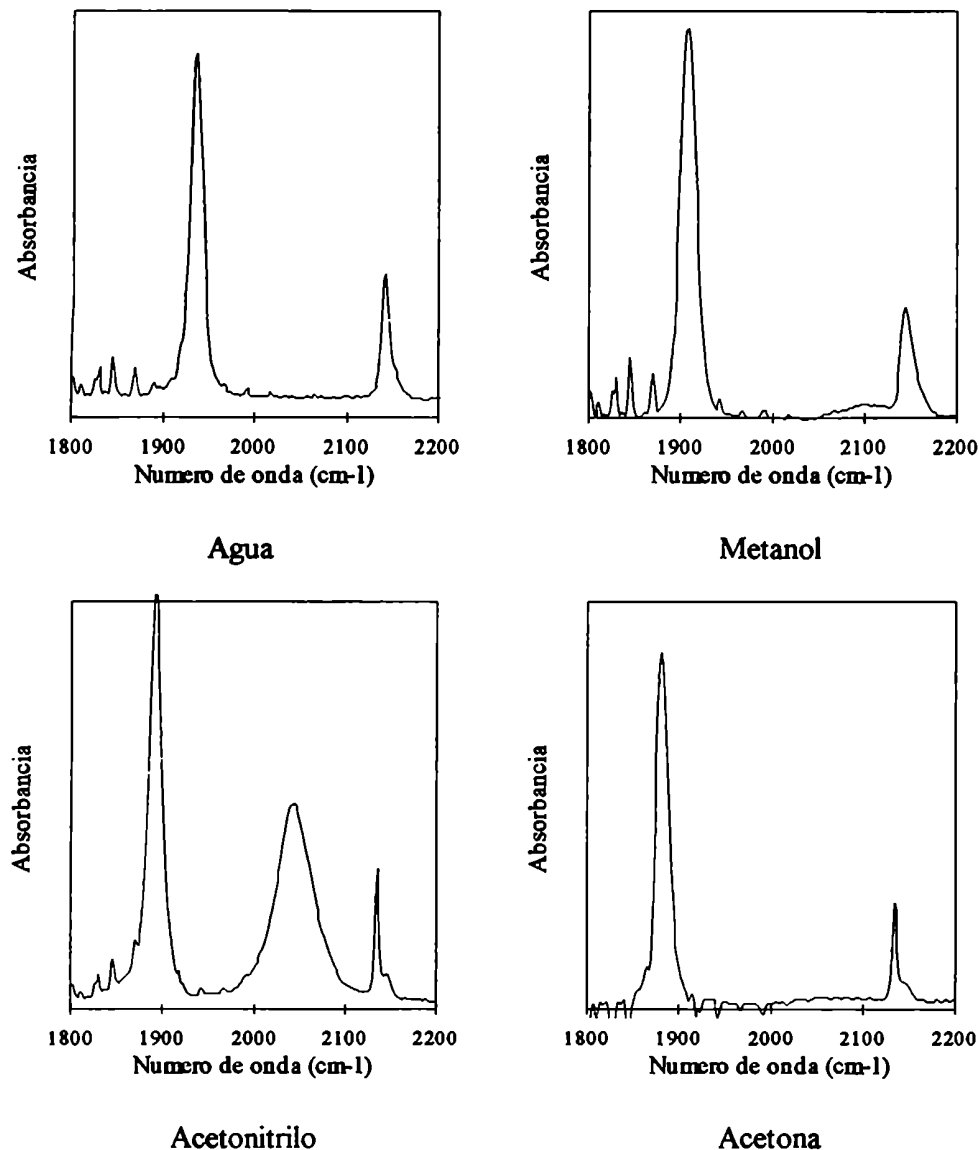


Figura 3.4a - Espectros de Infrarrojo del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, en la región de $\nu(\text{NO})$ y $\nu(\text{CN})$, en distintos solventes.

Tabla 3.5a - Número de Onda (en cm^{-1}) de los estiramientos $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{NO})$ para el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, en distintos solventes.

Complejo	Solvente	$\nu(\text{CN})$,hombro	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	agua	2155	2143	1937
	metanol	2158	2145	1908
	acetonitrilo	2145	2136	1892
	Acetona	2145	2134	1881

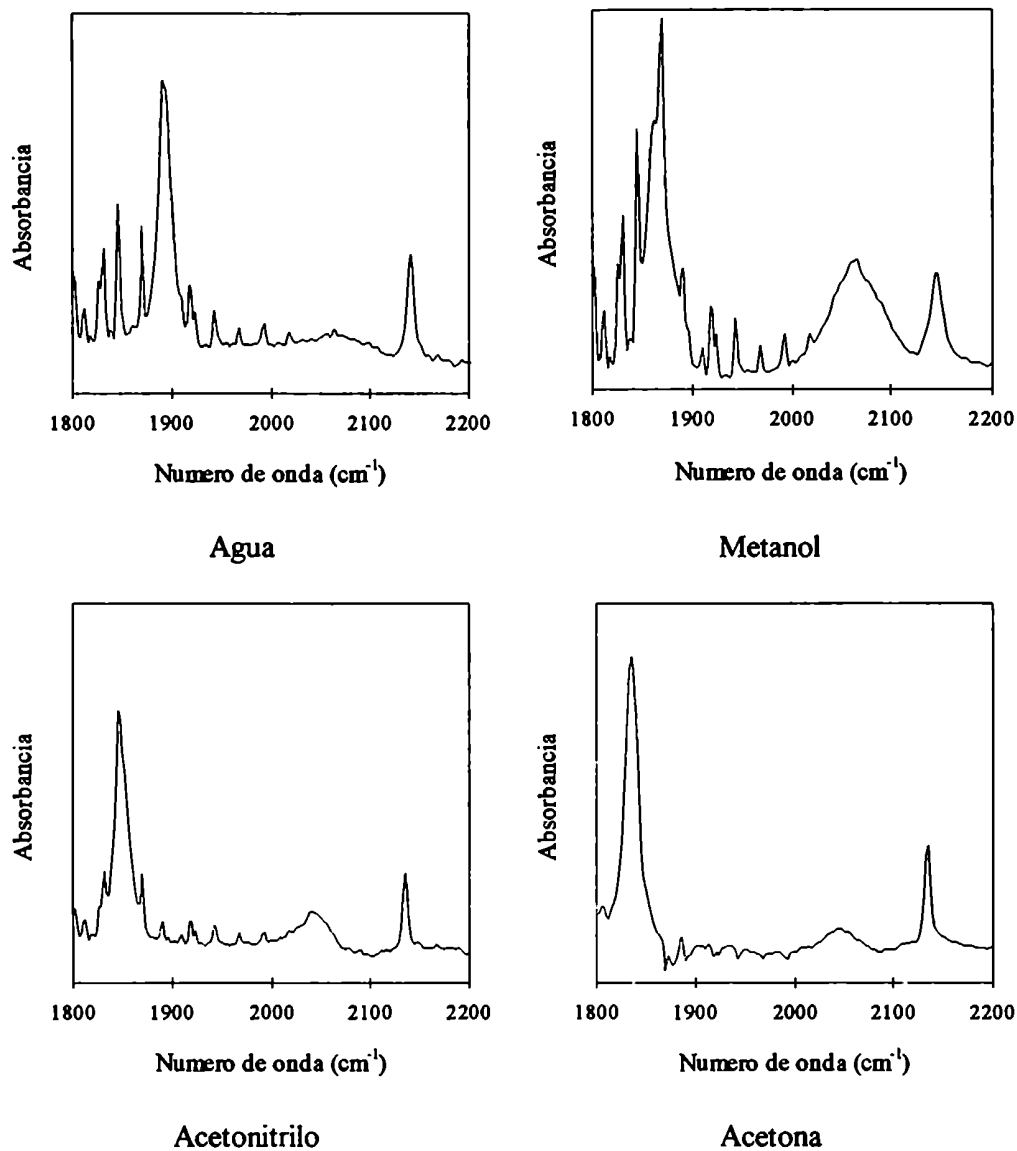


Figura 3.4b - Espectros de Infrarrojo del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, en la región de $\nu(\text{NO})$ y $\nu(\text{CN})$, en distintos solventes.

Tabla 3.5b - Número de Onda (en cm^{-1}) de los estiramientos C-N y N-O para el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, en distintos solventes.

Complejo	Solvente	$\nu(\text{CN})$, hombro	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	agua	-	2141	1894
	metanol	2135	2143	1869
	acetonitrilo	-	2135	1844
	Acetona	2132	2135	1834

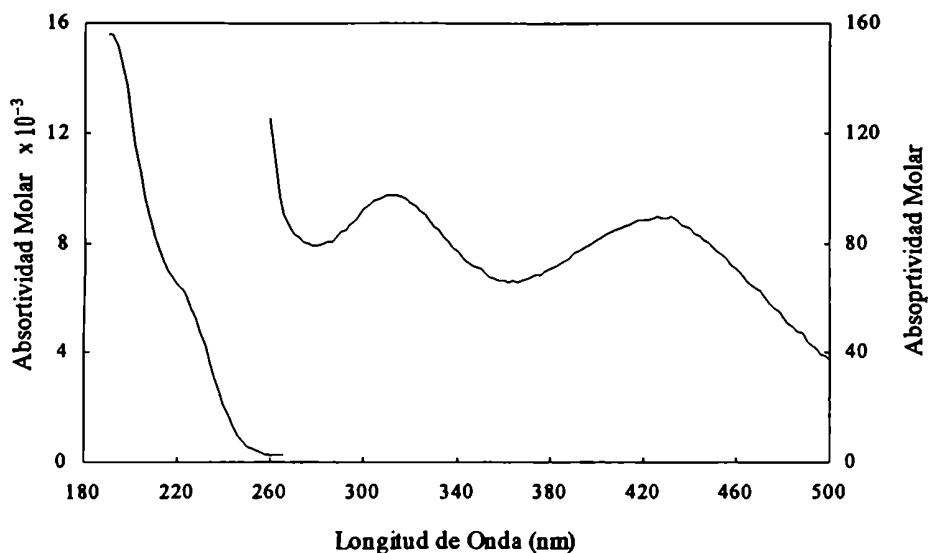


Figura 3.5 - Espectro Electrónico del $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ en agua, ($C = 1 \times 10^{-3} M$)

Tabla 3.6 - Bandas observadas en los espectros electrónicos de los iones $[M(CN)_5NO]^{2-}$, con las respectivas asignaciones ($M = Fe, Ru, Os$),

Asignaciones ^a	ν/cm^{-1} ($\epsilon_{max}/M^{-1}cm^{-1}$)		
	Fe ^a	Ru ^b	Os ^c
$2b_2(xy) \rightarrow 7e$	20080 (8)	22988 (26)	23420 (89)
$6e(xz,yz) \rightarrow 7e$	25380 (25)	28985 (39)	31850 (97)
$2b_2(xy) \rightarrow 3b_1(x^2-y^2)$	30300 (40)		
$6e(xz,yz) \rightarrow 5a_1(z^2)$	37800 (900)	39215 (1550)	45450 (6500)
$6e(xz,yz) \rightarrow 3b_1(x^2-y^2)$	42000 (700)		
$2b_2(xy) \rightarrow 8e$	50000 (24000)	50000 (9400)	52080 (15600)

^a ref. 53; ^b ref 63; ^c ref 15.

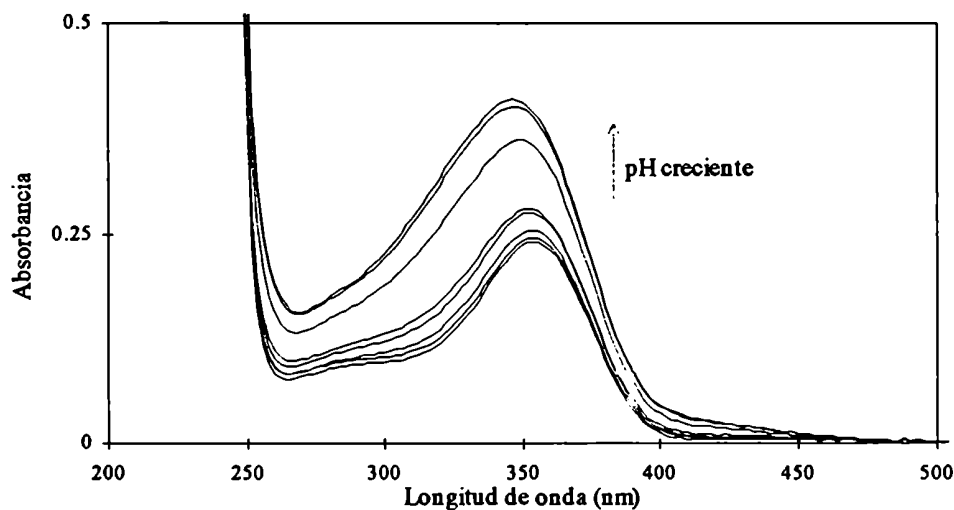
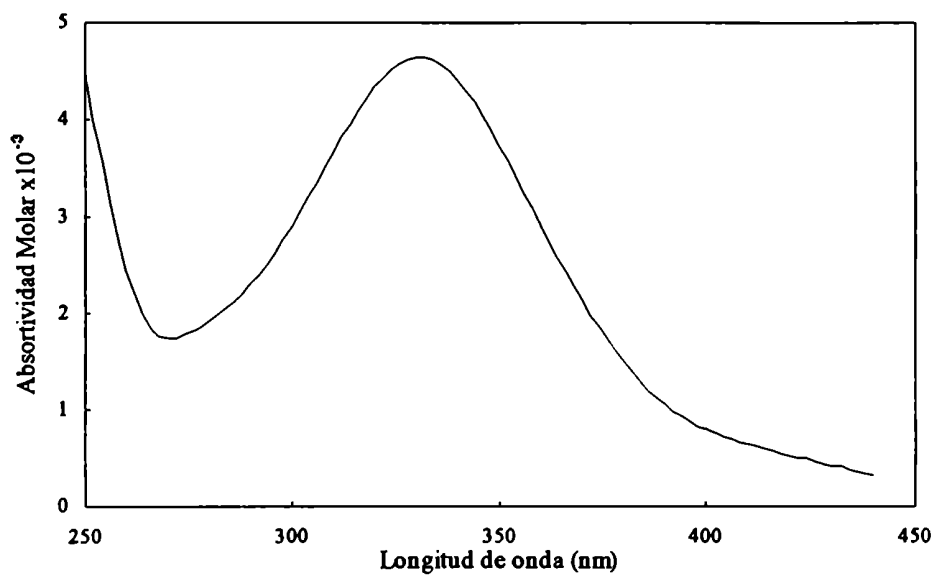


Figura 3.6 - Espectros de la mezcla de equilibrio $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}/[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$, a distintos pH (11,9; 12,3; 12,6; 12,9; 13,0; 13,3; 13,6; 13,8). $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $[\text{Os}] = 4,85 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{NO}_2]_{\text{libre}} = 0,01 \text{ M}$.

Tabla 3.7 - Energías de las TCML para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en distintos solventes.

Complejo	Solvente	Número Aceptor (escala de Gutmann)	Banda I $2b_2 \rightarrow 7e$ ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	Banda II $6e \rightarrow 7e$ ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	$\Delta_{\text{II-I}}$ ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)	Referencia
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (sal de sodio)	agua	54,8	20	25,4	5,4	65
	metanol	41,3	18,9	24,8	5,9	id.
	dmso	19,3	24,7	30,1	5,4	id.
	Acetonitrilo	18,9	18,9	25	6,1	id.
	dmf	16,0	18,6	24,6	6,0	id.
	piridina	14,0	19,0	25,0	6,0	id.
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (sal de TBA)	i-propanol	33,5	19,2	25,4	6,2	este trabajo
	dmso	19,3	18,7	25,8	7,1	id.
	Acetona	12,5	18,2	25,6	7,5	id.
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (sal de TBA)	agua	54,8	23,6	31,8	8,3	id.
	Acetonitrilo	18,9	22,2	31,2	8,9	id.
	dmf	16	21,9	31,0	9,2	id.
	Acetona	12,5	21,8			id.

Figura 3.7 - Espectro electrónico del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$.

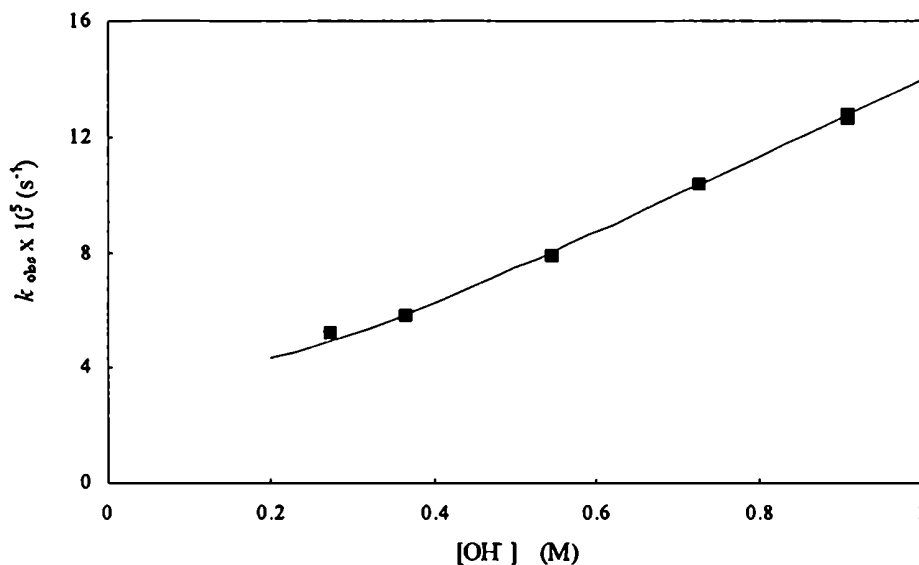


Figura 3.8 - Dependencia de k_{obs} en función de la concentración de OH^- para la adición de OH^- al $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

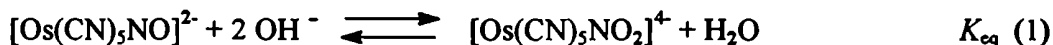
Tabla 3.8 - Constantes de equilibrio para la reacción de adición de OH^- , K_{eq} ; números de onda para el estiramiento de nitrosilo, $\nu(\text{NO})$; constantes de velocidad nucleofílicas, k_{N} ($\text{N} = \text{OH}^-$, SH^-) y parámetros de activación para la reacción de adición de OH^- .

Complejo	K_{eq} (M^{-2})	$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	k_{OH^-} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^a	$\Delta H_{\text{OH}^-}^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{OH}^-}^{\ddagger}$ (J/K mol)	k_{SH^-} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^a
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	4.2×10^1	1897	$1,37 \times 10^{-4}$	80	-49	~0.13
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	4.4×10^6	1926 ^b	0,95 ^c	57 ^c	-54 ^c	~160
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1.5×10^5	1945 ^d	0,55 ^e	53 ^e	-73 ^e	170 ^f

^a $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$; $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). ^b ref 63; ^c ref 26; ^d ref 53; ^e ref 66; ^f ref 67.

3.2.4 Estudios cinéticos

Tal como ocurre con otros nitrosilos coordinados, el espectro electrónico del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ es dependiente del pH, debido al equilibrio con el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ según la reacción 1.



Cuando la concentración de OH^- es mayor que 0,1 M, el espectro electrónico muestra los cambios que se observan en la Figura 3.6, correspondientes a la formación del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$. Al acidificar, esta transformación se revierte. En el rango 0,1-1 M están presentes ambas formas, y a partir de los espectros de las mezclas en equilibrio es posible calcular la constante termodinámica para la reacción 1, K_{eq} (ver capítulo 2). La Tabla 3.8 muestra este resultado y las constantes para el mismo equilibrio en los complejos de hierro y rutenio.^{63,66} Este cálculo también permite identificar el espectro del ion $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ (Figura 3.7).

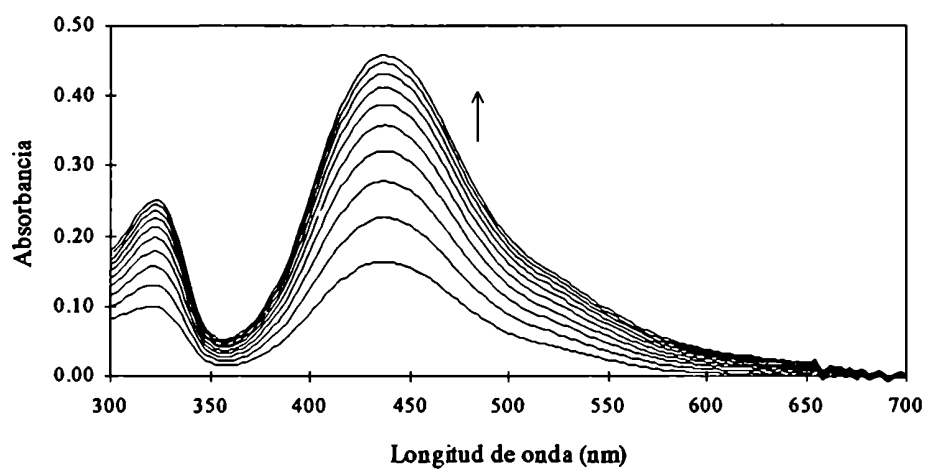
La reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con exceso de OH^- muestra un incremento exponencial de la absorbancia con el tiempo, asociado con la formación del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$. Sin embargo, debido al valor de la constante de equilibrio, una concentración de $\text{OH}^- = 1 \text{ M}$ no alcanza a desplazar totalmente la reacción 1 hacia los productos. Entonces la traza exponencial debe originarse en un proceso de primer orden en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, reversible. La Figura 3.8 muestra la dependencia de k_{obs} con la concentración de OH^- . Este gráfico puede ajustarse (por técnicas de cuadrados mínimos no lineales) a la siguiente ley de velocidad:

$$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1}) = a [\text{OH}^-] + \frac{b}{[\text{OH}^-]} \quad a = 1,34 \times 10^{-4} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1});$$

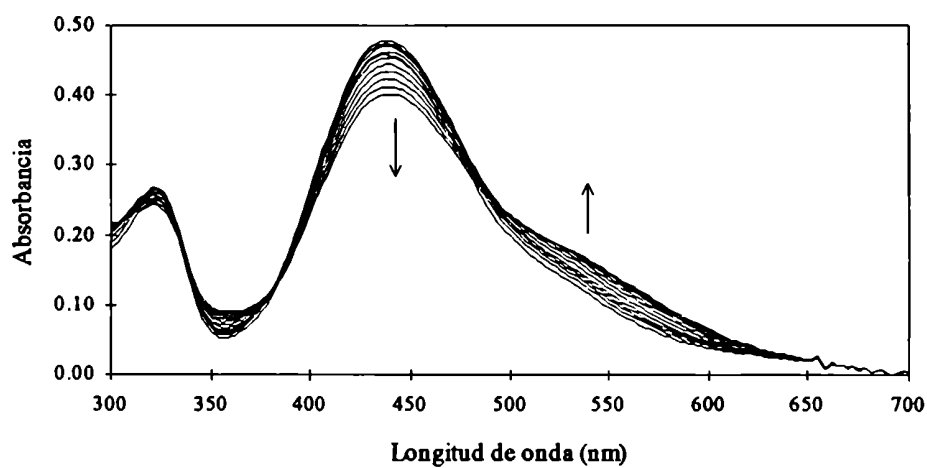
$$b = 3,9 \times 10^{-6} (\text{M} \text{s}^{-1}).$$

El mecanismo de esta reacción ha sido analizado en detalle,¹⁵ lo que ha permitido calcular k_{OH^-} , informada en la Tabla 3.8, que corresponde a la etapa elemental nucleofílica dentro del esquema mecanístico para la reacción 1.

La reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con SH^- muestra un incremento inicial de la absorbancia, seguido de un decrecimiento (Figura 3.9). El análisis de la dependencia de la absorbancia con el tiempo indica que el mecanismo de reacción es complicado.



0 - 200 segundos



200 - 700 segundos

Figura 3.9 - Reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (1.02×10^{-4} M) con SH^- (6.74×10^{-2} M).
 $I = 1,0$ M (NaCl); $T = 25^\circ\text{C}$.

La hidracina también se adiciona al $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. La reacción puede seguirse por la formación de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ (L = pirazina, piridina, etc.), si se lleva a cabo en presencia de exceso de L. El mecanismo de esta reacción no ha sido aún aclarado en detalle.⁶⁸

3.3 Discusión

3.3.1 Estructura Cristalina.

Las distancias N-O y Os-N encontradas para Os-nitrosilos lineales, de fórmula general $[\text{OsX}_5\text{NO}]^n$, varían en el rango 1,14-1,21 y 1,68-1,77 Å, respectivamente⁶⁹. Estas distancias son sensibles a la naturaleza de los ligantes X, pero la suma de ambas permanece aproximadamente constante en la serie (~ 2,90 Å). Las distancias en el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (1,14 (1); 1,774 (8) Å) están en los límites inferior y superior de las distancias publicadas para N-O y Os-N, respectivamente. Estos valores indican que el grado de enlace múltiple Os-N es menor en el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ que en otros miembros de la serie. El origen de este efecto se relaciona con la presencia de los otros ligantes aceptores π (ej., cianuro), que compiten efectivamente por la densidad electrónica del osmio, disminuyendo la retrodonación π desde el metal al nitrosilo. En cambio, cuando el ligante X es un buen donador π , como en el complejo $[\text{OsF}_5\text{NO}]^{2-}$, la distancia Os-N se acorta (1,707(9) Å) y la distancia N-O se alarga (1,18(1) Å).⁶⁹

Tal como se observa en la Tabla 3.3, la distancia N-O varía muy poco al cambiar el metal en la serie $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. El aumento en la retrodonación π al ir de Fe a Os debería incrementar la distancia N-O; sin embargo, la variación observada no es muy significativa y está en el límite del error experimental.

Las distancias M-L dependen a priori de dos factores: a) el radio iónico de M y b) la interacción M-L. El primer factor predice un incremento de la distancia M-L al ir de Fe a Os. Sin embargo, las distancias Os-N y Os-C son muy similares a las observadas para el complejo de rutenio.⁶³ Es probable que la mayor interacción π del Os(II) con los ligantes compense las diferencias en el radio atómico, que es 0,01-0,02 Å mayor en el osmio respecto al rutenio.⁷⁰

Para los complejos $[\text{MX}_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Ru, Os; X = F, Cl, NH₃) se ha encontrado que el enlace M-X trans al NO es más corto.⁷¹ El origen de este efecto se ha atribuido a la menor capacidad dadora σ del NO,^{57a,b} que genera una mayor carga en el metal, con lo cual el ligante trans da un enlace σ más fuerte. La mayor capacidad aceptora π del NO no

Tabla 3.9 - Número de onda para el estiramiento N-O en complejos de Osmio.

Complejo	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	Referencia
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1897	15
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$	1885	48
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{NO}]^{2+}$	1833	48
$[\text{OsF}_5\text{NO}]^{2-}$	1824	69

afecta esta tendencia. Para los complejos $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de los metales del grupo VIII no se ha observado este efecto. En el complejo de rutenio la distancia Ru-C trans es levemente menor que la distancia Ru-N cis; sin embargo, la distancia C-N trans también es más corta que la C-N cis. Para el hierro no se ha encontrado diferencia entre las distancias cis y trans. Para el Os, la distancia C-N trans es levemente mayor que la distancia C-N cis. En varias sales del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con metales alcalinos y alcalinotérreos se ha informado la interacción entre los grupos nitrosilos de aniones vecinos.⁷² Es probable que estas interacciones, así como las interacciones con los cationes y las aguas sean tanto o más importantes que las interacciones entre los átomos dentro del anión. Probablemente estas últimas puedan identificarse mejor en las sales de tetrafenilfosfonio o tetrafenilarsonio, donde los aniones están muy lejos y la interacción entre vecinos es menor.

3.3.2 Espectro de Infrarrojo

Al analizar los resultados de la Tabla 3.4, la principal diferencia entre los tres complejos se observa en la banda asignada al estiramiento del enlace N-O. El número de onda de esta banda para el complejo de osmio es significativamente menor que las observados para los complejos de hierro y de rutenio. Las variaciones en estos números de onda se han asociado a la ocupación de los orbitales π^* del NO (la población del orbital σ del NO es casi independiente del metal para la serie $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^n$.^{57a} En el caso del complejo de osmio, la mayor extensión de los orbitales 5d comparados con los 4d o 3d le permite un mayor solapamiento con el orbital π^* del NO. Esto, unido a la mayor energía del orbital 5d, permite una mayor interacción entre estos orbitales; así, aumenta la población del orbital π^* (NO) y disminuye el número de onda de estiramiento, $\nu(\text{NO})$.

La Tabla 3.9 compara el número de onda de estiramiento del NO en distintos complejos de osmio; se observa que el valor más alto corresponde al complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Esto se debe a la competencia de los CN^- por la densidad π del osmio. En cambio, el número de onda decrece cuando el ligante auxiliar no compite por la densidad π (NH_3) y, más aún, cuando se coordinan ligantes dadores π (OH^- , F^-).

La Tabla 3.4 muestra que los números de onda de estiramiento de los cianuros son menores en el complejo de osmio que en el de rutenio, reflejando la mayor capacidad dadora π del osmio. Al comparar estos valores con los de otros ciano-osmatos (por ejemplo $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$, 2040 cm^{-1}),⁷³ se observa que los valores de la Tabla 3.4 son significativamente mayores. Este cambio está asociado a la gran capacidad aceptora π del nitrosilo; el aumento de la población electrónica en el orbital antiligante del NO es

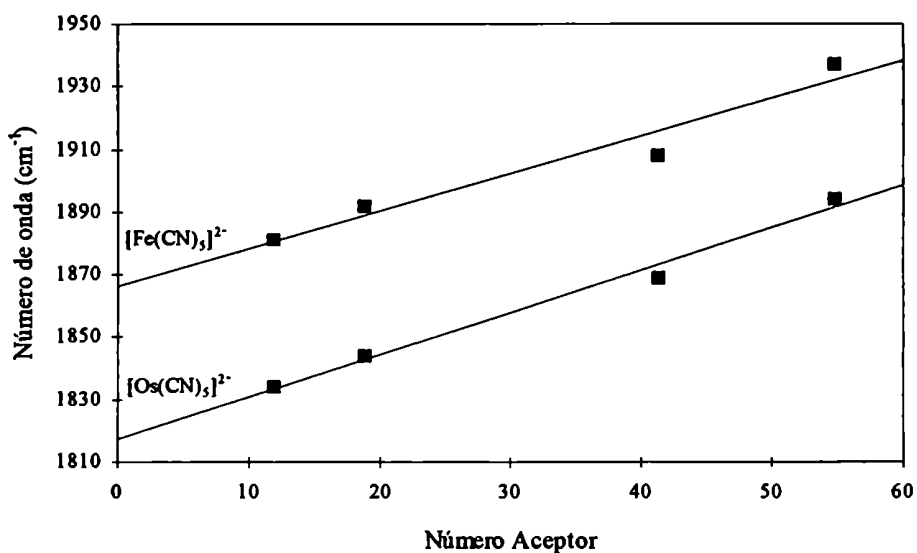


Figura 3.10 - Dependencia de $\nu(\text{N-O})$ con el número aceptor del solvente para los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

Figura 3.11 - Interacción ácido-base del CN^- coordinado con la acetona

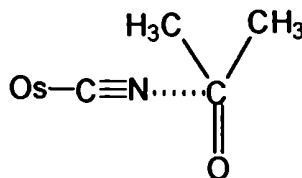


Tabla 3.10 - Parámetros de la correlación lineal de $\nu(\text{NO})$ con el número aceptor del solvente para los aniones $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

Complejo	Pendiente	Ordenada al origen	R^2
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1,19	1866	0,95
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1,35	1817	0,99

acompañado por un vaciamiento de los orbitales π y σ de los cianuros (ambos antiligantes con respecto al enlace C-N), por lo que la energía de estiramiento de este enlace aumenta.

Tal como se ha observado para $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$, existe una gran diferencia entre los números de onda de los estiramientos metal-carbono (axial y ecuatorial). Estos números de onda son mayores para el complejo de osmio que para los complejos de rutenio y hierro. El efecto es contrario a lo que se espera considerando el efecto de masa, y evidencia un aumento de la retrodonación π hacia los cianuros, incrementando el carácter múltiple del enlace Os-C, lo que aumenta la energía de la vibración. El número de onda de estiramiento Os-N es prácticamente igual al observado para rutenio. Aquí también, la mayor retrodonación π compensa el efecto de masa.

La Tabla 3.5 muestra que $\nu(NO)$ depende fuertemente del solvente. Tal como se observa en la Figura 3.10, $\nu(NO)$ correlaciona con el número aceptor del solvente. La Tabla 3.10 contiene los parámetros para esta correlación. El número aceptor del solvente (escala de Gutman) se define como la magnitud del desplazamiento químico de la resonancia del ^{31}P en el Et_3PO disuelto en el mismo; arbitrariamente se define como cero al desplazamiento químico del Et_3PO en hexano y como 100 al desplazamiento químico del aducto $Et_3PO:SbCl_5$ en 1,2 dicloroetano. El número aceptor del solvente es una cantidad adimensional, que provee una medida cuali-cuantitativa de la acidez de Lewis de los solventes.⁷⁴ Se ha informado que otras propiedades de los cianocomplejos (como la energía de las bandas de transferencia de carga o los potenciales redox) correlacionan con el número aceptor del solvente.⁷⁵ Estas correlaciones se han atribuido a interacciones ácido-base entre los electrones libres de los cianuros y un orbital aceptor del solvente, tal como se ilustra en la Figura 3.11. Se observa (Figura 3.10) que a medida que el solvente se hace menos aceptor, disminuye el número de onda de estiramiento del enlace N-O, indicando una mayor retrodonación π del metal al NO. Ello muestra que el solvente compite con el NO por la densidad electrónica del metal. Todo indica que el cianuro puede ser considerado como un ligante "diferente", según el solvente en que se opere, debido a la fuerte interacción específica (Os-CN-Solvente). En acetona, por ejemplo la $\nu(NO)$, 1834 cm^{-1} , es comparable a la de los complejos conteniendo F⁻ o OH⁻ de la Tabla 3.9. Ello sugiere que el CN⁻, en acetona, se comporta como un dador π , antes que como aceptor π .

En la Tabla 3.10, la mayor pendiente en el complejo de osmio indica una mayor sensibilidad al solvente que en el complejo de hierro. Como el osmio tiene mayor

Tabla 3.11 - Espectro de Infrarrojo del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ calculado empleando la teoría de funcionales de densidad (TFD).^a

Modo Normal N ^{ro}	Numero de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
v1	2118	31	estiramiento C-N ax
v2	2114	5	estiramiento C-N eq
v3	2109	123	estiramiento C-N eq
v4	2107	126	estiramiento C-N eq
v5	2051	6	estiramiento C-N eq
v6	1841	915	estiramiento N-O
v7	677	3	estiramiento Fe-N
v8	643	29	deformación Fe-N-O
v9	639	28	deformación Fe-N-O
v10	485	0	-
v11	483	0	
v12	453	18	
v13	438	0	
v14	410	1	
v15	401	0	
v16	401	1	
v17	390	14	
v18	387	32	
v19	379	34	
v20	351	3	
v21	344	0	
v22	312	0	
v23	308	0	
v24	304	1	
v25	123	5	
v26	117	2	
v27	109	0	
v28	102	5	
v29	94	0	
v30	92	0	
v31	76	0	
v32	50	0	
v33	36	1	-

^a ref 57e.

capacidad dadora π que el hierro, la densidad electrónica sobre los cianuros será mayor en el complejo del primer metal. Esto aumenta su basicidad y consecuentemente su interacción con el solvente.

La Tabla 3.11 reproduce el espectro de infrarrojo para el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, calculado empleando la teoría de funcionales de densidad.^{57e} Este cálculo supone que la molécula está perfectamente aislada. El número de onda calculado para el estiramiento N-O (1841 cm^{-1}) resulta llamativamente menor que el observado para el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1945 cm^{-1}) o para el anión disuelto en agua (1937 cm^{-1}). Sin embargo, el valor calculado se compara mejor con el observado para el $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (1883 cm^{-1}) o para el anión disuelto en acetona (1881 cm^{-1}), ya que en estos casos la interacción con el medio es mucho menor que en la sal de sodio. Para simular el efecto de solvente en el cálculo, se introdujo un campo continuo con la constante dieléctrica del solvente. Este procedimiento equivale a tomar un promedio de las moléculas del solvente. Estos cálculos no permitieron reproducir los números de onda de NO observados. Podemos obtener una aproximación experimental a la situación de interacción cero con el medio extrapolando el número de onda de estiramiento de NO a un solvente de número de polarizabilidad cero. El valor estimado de 1864 cm^{-1} (ordenada al origen en la Tabla 3.10) concuerda aceptablemente con el valor calculado por la teoría de funcionales de densidad, e indica que para reproducir el comportamiento del anión $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (y probablemente de cualquier otro ciano-metalato) en agua, los cálculos deberán tomar en cuenta las interacciones específicas de los cianuros con el solvente.

3.3.3 Espectros Electrónicos

Para la asignación del espectro electrónico de la Tabla 3.6 hemos empleado el diagrama de orbitales moleculares propuesto por Manoharan y Gray⁵⁴ (Figura 3.12) para los iones $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$). Según este esquema, el orbital $6e$ corresponde a los orbitales d del osmio (d_{xz} y d_{yz}), muy estabilizados por la retrodonación π al NO, en tanto que el orbital $2b_2$ corresponde al orbital d_{xy} , que es no ligante respecto a la interacción con el NO. El orbital $7e$ es mayoritariamente el orbital π^* del NO, muy desestabilizado por la interacción con el metal. La mayor extensión radial de los orbitales del osmio conduce a una mayor interacción con el NO, estabilizando al orbital $6e$ y desestabilizando al orbital $7e$. Esta interacción explica la mayor energía observada para las transferencias de carga en el complejo de osmio, y también explica que este incremento sea mayor para la transición $6e \rightarrow 7e$ que para la transición $2b_2 \rightarrow 7e$.

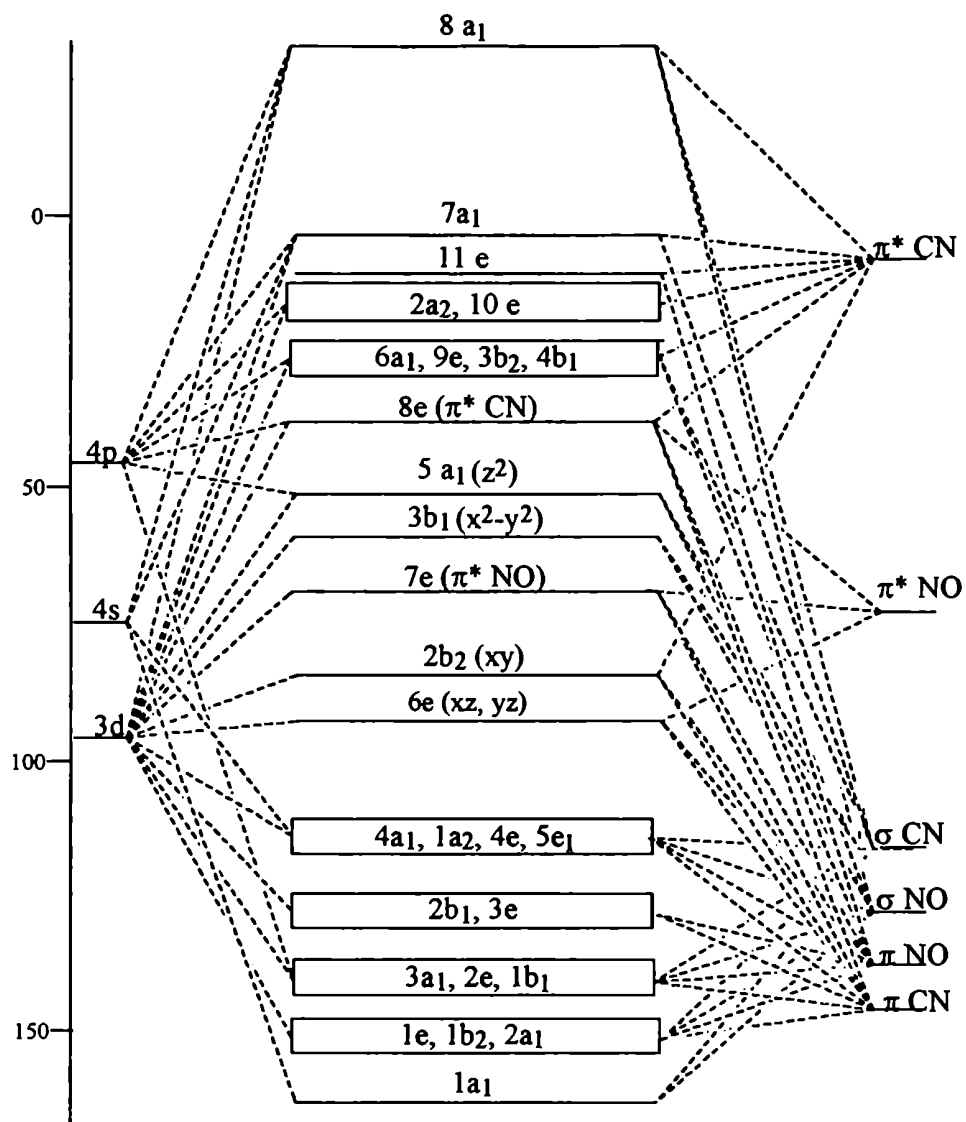


Figura 3.12 - Diagrama de Orbitales Moleculares para el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (ref 54).

Las absorptividades molares de las transiciones de transferencia de carga aumentan con el período del metal (Tabla 3.6). Aún cuando la transición $2b_2 \rightarrow 7e$ está permitida por simetría, esperamos que no sea muy intensa, debido a que el orbital d_{xy} es perpendicular al orbital $7e$ y el solapamiento entre ambos orbitales será muy pobre. Al aumentar el período del metal, aumenta la extensión radial de los orbitales d y aumenta el solapamiento, con lo cual predecimos que aumente la absorptividad molar de la transición, tal como se observa en la Tabla 3.6.

No está claro porqué la transición $6e \rightarrow 7e$ es tan poco intensa en el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, pero a partir de los resultados de la Tabla 3.6, es probable que también se active por solapamiento.

La transición en 192 nm la hemos asignado como una transición $2b_2 \rightarrow 8e$ ($\text{Os}(\text{II}) \rightarrow \pi^*(\text{CN})$) y el hombro en 220 nm, como una transición "d-d" desplazada a mayores energías con respecto a las asignadas para hierro y rutenio, tal como se espera por el mayor desdoblamiento de los orbitales d al ir del primero al tercer período.

De los datos de la Tabla 3.7 puede observarse que la energía de las transiciones TCML dependen del solvente (Figura 3.13). La Tabla 3.12 muestra la correlación con el número aceptor y los parámetros de la misma.

Se observa que para las sales de tetrabutilamonio se obtienen mejores correlaciones que para las sales sódicas. Esto se debe probablemente a algún tipo de asociación entre el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y el sodio en solventes orgánicos. Para la sal de tetrabutilamonio de este anión, la banda de mayor energía no presenta correlación con el número aceptor del solvente. Estos resultados deben tomarse con precaución, ya que se ha informado que algunos de los solventes empleados se adicionan al NO y, aún cuando se midió rápidamente, el espectro medido puede corresponder a una mezcla de reacción, particularmente para el caso del hierro, que es más reactivo que el osmio (ver más adelante).

En los complejos cianurados, la dependencia de la energía de la banda MLCT con el número aceptor del solvente tiene su origen en la interacción ácido-base de éste con los cianuros (Figura 3.10), que estabiliza el estado fundamental. Como el estado excitado equivale a un estado $\text{M}(\text{III})$, los cianuros son ahora mucho menos básicos y la interacción con el solvente es menor. Al estabilizar más al estado fundamental que al estado excitado,

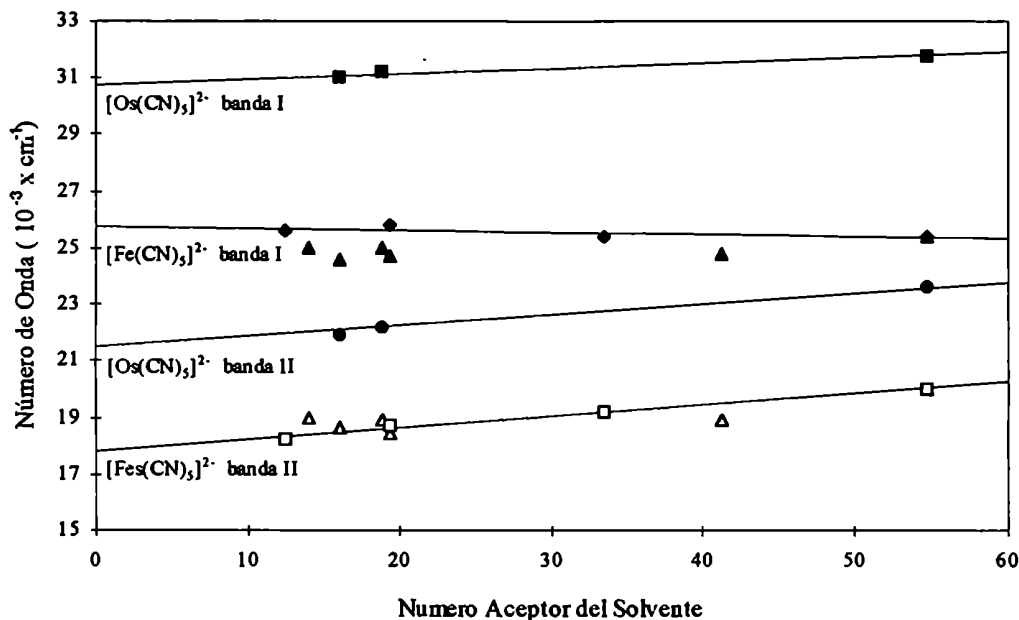


Figura 3.13 - Dependencia de los números de onda de las transiciones TCML con el número aceptor del solvente para los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

Tabla 3.12 - Parámetros de la correlación lineal de las energías de las transiciones TCML con el número aceptor del solvente para los aniones $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

Complejo	Catión	Banda	Pendiente	Ordenada al origen $\times 10^{-3}$	Factor de correlación	Referencia
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	Na^+	I	0,026	18,3	0,62	65
		II	0,011	24,6	0,40	id.
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	TBA^+	I	0,041	17,8	0,98	este trabajo
		II	-0,007	25,8	0,53	id.
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	TBA^+	I	0,037	21,5	0,94	id.
		II	0,019	30,8	0,97	id.

un solvente con mayor número aceptor desplazará la banda de transferencia de carga hacia mayores energías.⁷⁵

La dependencia con el solvente observada para las transiciones $\text{Os}(\text{II}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ es mucho menor que la observada en las bandas TCML para otros complejos de la serie $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ (L = piridinas y pirazinas sustituidas).³² Esta menor dependencia puede ser un reflejo de la menor densidad electrónica sobre los cianuros (que ya hemos señalado al discutir el estiramiento C-N). Varios autores han sugerido que los orbitales d del metal tienen participación en el estado excitado de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$;^{57c} es probable entonces que los cianuros también interactúen con el solvente en el estado excitado, disminuyendo así la sensibilidad al solvente de la transición TCML.

Como hemos mostrado, la transición TCML de menor energía corresponde a una transición desde un orbital prácticamente no ligante ($2b_2$) a un orbital antiligante ($7e$), mientras que la de mayor energía corresponde a una transición desde un orbital ligante ($6e$) a un orbital antiligante ($7e$). Si planteamos teoría de perturbaciones para dos orbitales unielectrónicos ($6e$ y $7e$) y consideramos al orbital $2b_2$ como no ligante,⁷⁶ la diferencia de energía entre las dos transiciones será igual a la magnitud de la interacción entre los orbitales $6e$ y $7e$. Este modelo sencillo nos permite decidir cualitativamente en qué complejos hay más retrodonación π . De los resultados de la Tabla 3.7 se observan dos tendencias. La retrodonación aumenta al cambiar el metal, tal como ya hemos discutido. También se observa, para un metal dado, un aumento de la diferencia de energía entre las transiciones TCML al disminuir el número aceptor del solvente. Esta observación coincide con lo esperado, ya que en solventes menos aceptores la energía de los orbitales d del metal será mayor y consecuentemente el grado de interacción con el NO también aumentará.

3.3.4 Adiciones Nucleofílicas al $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

3.3.4.1 La reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con OH^-

Las reacciones de los nitrosilos coordinados frente al ion OH^- han sido ampliamente estudiadas y pueden considerarse como un caso modelo en los estudios de reactividad del NO^+ .⁷⁷ La estequiometría de la adición de OH^- al $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (reacción 1) es igual a la encontrada para los complejos de hierro y rutenio,^{26,66} así como para otros nitrosilos de metales d^6 de bajo espín.⁷⁷ El espectro del producto presenta una banda en el visible que por su posición y su absorptividad molar es consistente con una transición TCML de los

Tabla 3.13 $\nu(\text{NO})$ y constantes de equilibrio para la adición de OH^- para nitrosil-complejos de Ru^{II} y Os^{II} .

Complejo	$K_{\text{eq}}/\text{M}^{-2}$	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	Referencia
$[\text{Ru}(\text{tbpy})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$	2.1×10^{23}	1952	78
$[\text{RuCl}(\text{bpy})_2\text{NO}]^{2+}$	1.6×10^9	1927	79
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	4.4×10^6	1926	63
$[\text{RuCl}(\text{V})_2\text{NO}]^{4-}$	5.0×10^{-2}	1885	80
$[\text{Os}(\text{tbpy})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$	7.0×10^{10}	1904	78
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	42	1897	15

orbitales $d(\pi)$ del osmio al orbital antiligante localizado principalmente sobre el nitrito (Figura 3.7).

La Tabla 3.8 muestra que la K_{eq} para la reacción de adición en el complejo de osmio es significativamente menor que la encontrada para los complejos de hierro y rutenio. Las constantes cinéticas para la formación del complejo de nitrito, k_{OH^-} , muestran la misma tendencia. Las constantes de equilibrio se han medido para una gran variedad de nitrosilos coordinados, pero las k_{OH^-} solo se han medido para los pncianonitrosilmetalatos.^{49,77} La correlación observada entre ambos parámetros justifica el uso de la K_{eq} como un indicador de la reactividad electrofílica de los nitrosilos coordinados. A través del análisis de la K_{eq} y el valor correspondiente del número de onda de estiramiento, $\nu(NO)$, se ha encontrado que las mayores reactividades electrofílicas corresponden a los complejos con las mayores K_{eq} y $\nu(NO)$, como en el caso del $[IrCl_5NO]^-$ ($K_{eq} = 6 \times 10^{29} M^{-2}$, $\nu = 2006 cm^{-1}$)⁸¹. El límite inferior de la reactividad nucleofílica lo podemos ubicar en los complejos con $\nu(NO)$ entre 1890 y 1860 cm^{-1} ; por ejemplo, el ion $[RuCl(V)_2NO]^{4-}$ (V = anión violurato) presenta⁸⁰ una $K_{eq} = 5 \times 10^{-2}$ y una $\nu(NO) = 1885 cm^{-1}$. A partir de las descripciones que hacen los autores de las reacciones de adición de estos complejos, podemos inferir que la formación del $[IrCl_5NO_2]^{3-}$ es muy rápida mientras que la adición para el $[RuCl(V)_2NO]^{4-}$ es muy lenta.

El efecto de los ligantes auxiliares en la constante de equilibrio para la adición de OH⁻ en los nitrosil-complejos puede apreciarse en la serie de complejos de rutenio de la Tabla 3.13. Se ve que los ligantes que son buenos aceptores π compiten por la densidad electrónica con el NO y aumentan la carga positiva sobre éste, con lo cual aumenta la reactividad electrofílica del NO. Lamentablemente, hay menos ejemplos para los complejos de osmio, pero los datos disponibles confirman la tendencia.

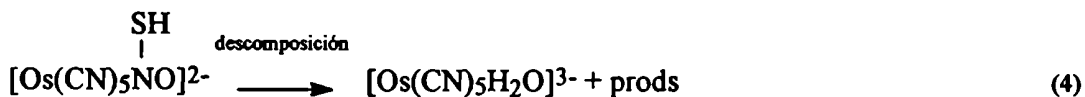
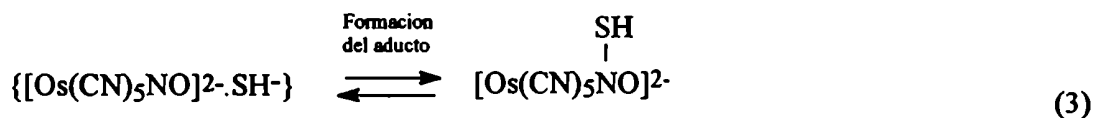
Por otra parte, cuando el entorno de ligantes es el mismo, los complejos de osmio muestran menor tendencia que los de rutenio a adicionar OH⁻; esto es compatible con la mayor capacidad dadora π del osmio frente al rutenio.¹

De los parámetros de activación de la Tabla 3.8 para la reacción 1 se aprecia que la diferencia en reactividad entre los complejos de rutenio y de osmio frente al OH⁻ se origina en la mayor ΔH^\ddagger para el complejo de osmio (los valores de ΔS^\ddagger son similares). Analizando una serie de nitrosil-complejos conteniendo polipiridinas, se ha encontrado una correlación lineal entre E_v (el potencial asociado a la reducción del nitrosilo) y $\nu(NO)$.⁷⁸ Utilizando esta correlación, podemos estimar que la diferencia entre las $\nu(NO)$ para los complejos

$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, 48 cm^{-1} , debe corresponder a una diferencia entre los E_{ν} de ca. = 0,28 V. Esta estimación se compara muy bien con la diferencia entre los ΔH^\ddagger , 25 kJ/mol (0,26 V). El resultado indica que la diferencia en la reactividad frente al OH^- entre los complejos de rutenio y osmio está asociada con la diferente energía del orbital aceptor.

3.3.4.2 La reacción del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con SH^- .

Esta reacción es similar a la observada para el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.⁶⁷ El aumento inicial de la absorbancia ha sido interpretado como la formación de un aducto, que luego desaparece. La naturaleza de este último proceso aún no se ha aclarado, pero probablemente involucra la reorganización del aducto y reacciones redox. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un ligante heterocíclico como pirazina, se forma cuantitativamente $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ como producto final. Las observaciones anteriores sugieren el siguiente mecanismo de reacción.



A pesar de las dificultades para elucidar el mecanismo de reacción, las trazas cinéticas pueden utilizarse para comparar la reactividad de los $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ frente al SH^- . Si suponemos que el primer incremento de la absorbancia (Figura 3.9) corresponde a un proceso exponencial (lo cual no es rigurosamente cierto), obtendremos una k_{obs} . Este valor lo dividimos por la concentración de SH^- para obtener una constante de segundo orden aproximada, k_{SH^-} , que se informa en la Tabla 3.8. Por los cambios espectrales observados, esta constante corresponde a la reacción 3. Estos resultados siguen la misma tendencia observada para k_{OH^-} . Comparando las constantes para los tres complejos se observa que el complejo de osmio reacciona mucho más lentamente que los complejos de hierro y rutenio, los cuales reaccionan con velocidades similares. Al comparar k_{SH^-} con

k_{OH^-} para un mismo metal se observa que k_{SH^-} siempre es mayor. Esta última observación es compatible con la mayor polarizabilidad del sulfuro, que lo hace un mejor nucleófilo.

3.4 Conclusiones.

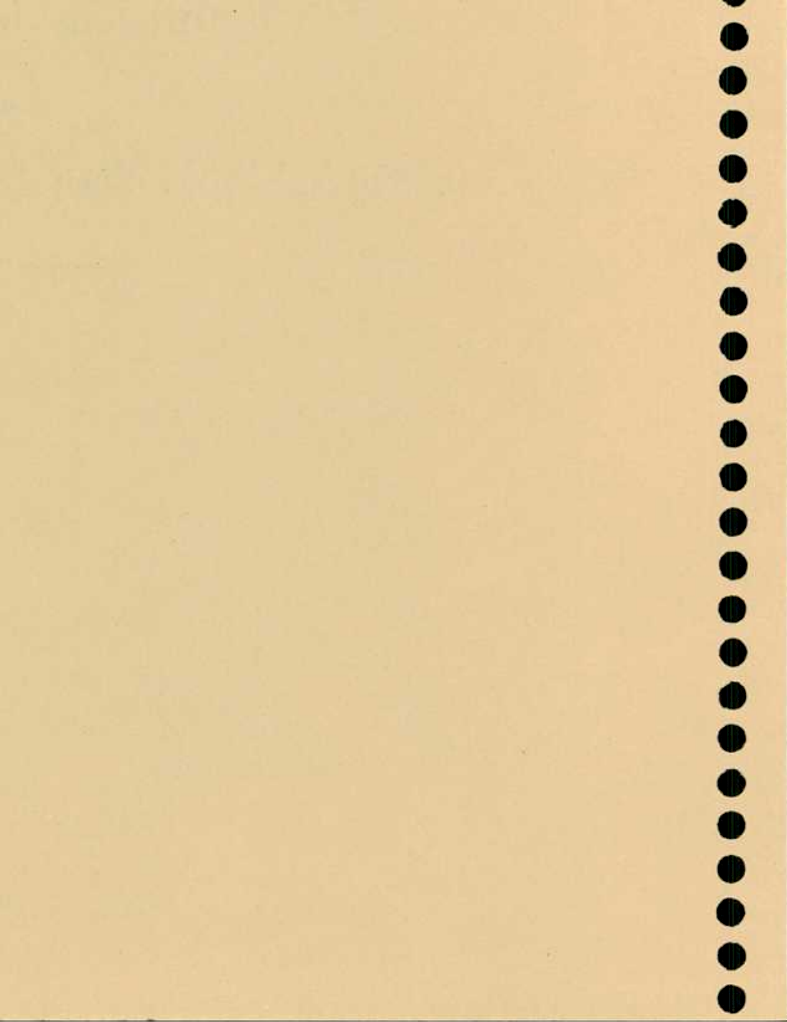
El elemento decisivo que explica las variaciones de las diferentes propiedades en el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ respecto a sus homólogos de hierro y rutenio es la mayor capacidad π -donora del Os(II), tanto hacia al nitrosilo como hacia los cianuros. Ello no se evidencia claramente en los resultados estructurales debido a las incertidumbres experimentales en las distancias y a las compensaciones de efectos, pero sí se aprecia en los resultados espectroscópicos, tanto en el infrarrojo como en el electrónico. Estas espectroscopías han permitido también evidenciar las interacciones específicas, de naturaleza donador-aceptor, entre los cianuros y el solvente, que afectan notoriamente la distribución electrónica en los aniones $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Finalmente, la gran densidad electrónica localizada en el nitrosilo (que es el aceptor π predominante en el anión) determina la baja reactividad electrofílica del mismo frente a bases como el OH^- , SH^- o hidracina, si se la compara con las reacciones similares de los complejos de hierro y rutenio. Se muestra que para radios semejantes (Os vs Ru) las velocidades relativas de los respectivos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ pueden explicarse por la mayor energía del orbital $\pi^*(\text{NO})$ en el complejo de osmio.

Capítulo 4

Propiedades Espectroscópicas, Electroquímicas

y Fotofísicas de los Complejos

$[\text{Os}(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipiridina})]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5(2,2'\text{-bipirazina})]^{3-}$.



4.1 Introducción

Uno de los principales aspectos de la fotoquímica de los compuestos de coordinación es la utilización de los estados excitados originados en las transiciones de transferencia de carga metal-ligante en la sensibilización de diversos procesos fotoquímicos o fotofísicos.^{8,82} Para poder actuar como sensibilizadores, los complejos deben reunir una serie de características:⁸

Una absorptividad molar grande en la región del visible.

Un prolongado tiempo de vida del estado excitado.

El complejo no debe degradarse por acción de la luz.

Entre los compuestos de coordinación que presentan propiedades favorables, uno de los más empleados y estudiados es el $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.⁸ La interpretación del origen molecular de sus propiedades puede servir como guía para diseñar otros complejos que puedan cumplir el rol de fotosensibilizador. Con ese objeto se han desarrollado técnicas de síntesis de complejos polipiridínicos de rutenio conteniendo distintos ligantes, lo que permite control del entorno de coordinación.⁸³ Este conjunto de complejos ha permitido realizar estudios sistemáticos de las propiedades espectroscópicas, fotofísicas y electroquímicas.

La preparación de sustancias conteniendo sólo un grupo cromóforo es importante, porque en las mismas la distribución electrónica del estado excitado está claramente definida.⁸ Los complejos $[M(bpy)X_4]$ ($bpy = 2,2'$ -bipiridina), con $M = Os^{II}$ ó Ru^{II} presentan espectros electrónicos simples, y es posible controlar las propiedades del estado excitado seleccionando adecuadamente los ligantes no cromóforos X .^{9,84}

Al estudiar las propiedades espectrales y fotofísicas del complejo $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ se ha informado que las bandas de menor energía presentan un importante efecto solvatoocrómico. Se han encontrado efectos similares para los potenciales redox y para las energías de emisión.^{85,86} Este comportamiento ha sido comparado con el de otros complejos de rutenio conteniendo distintas cantidades de cianuros como ligantes, demostrándose que los complejos con mayor número de cianuros presentan un mayor efecto de solvente.^{75d} Para los complejos $[Fe(bpy)(CN)_4]^{2-}$ y $[Fe(dmpz)(CN)_5]^{3-}$ ($dmpz = 2,6$ -dimetilpirazina) también se ha encontrado un efecto similar.^{75a}

No se conocen ejemplos en la literatura acerca de complejos de osmio que contengan cuatro o cinco cianuros, en contraste con la abundante información existente para los complejos de hierro y rutenio.¹ En este Capítulo exploraremos las propiedades de

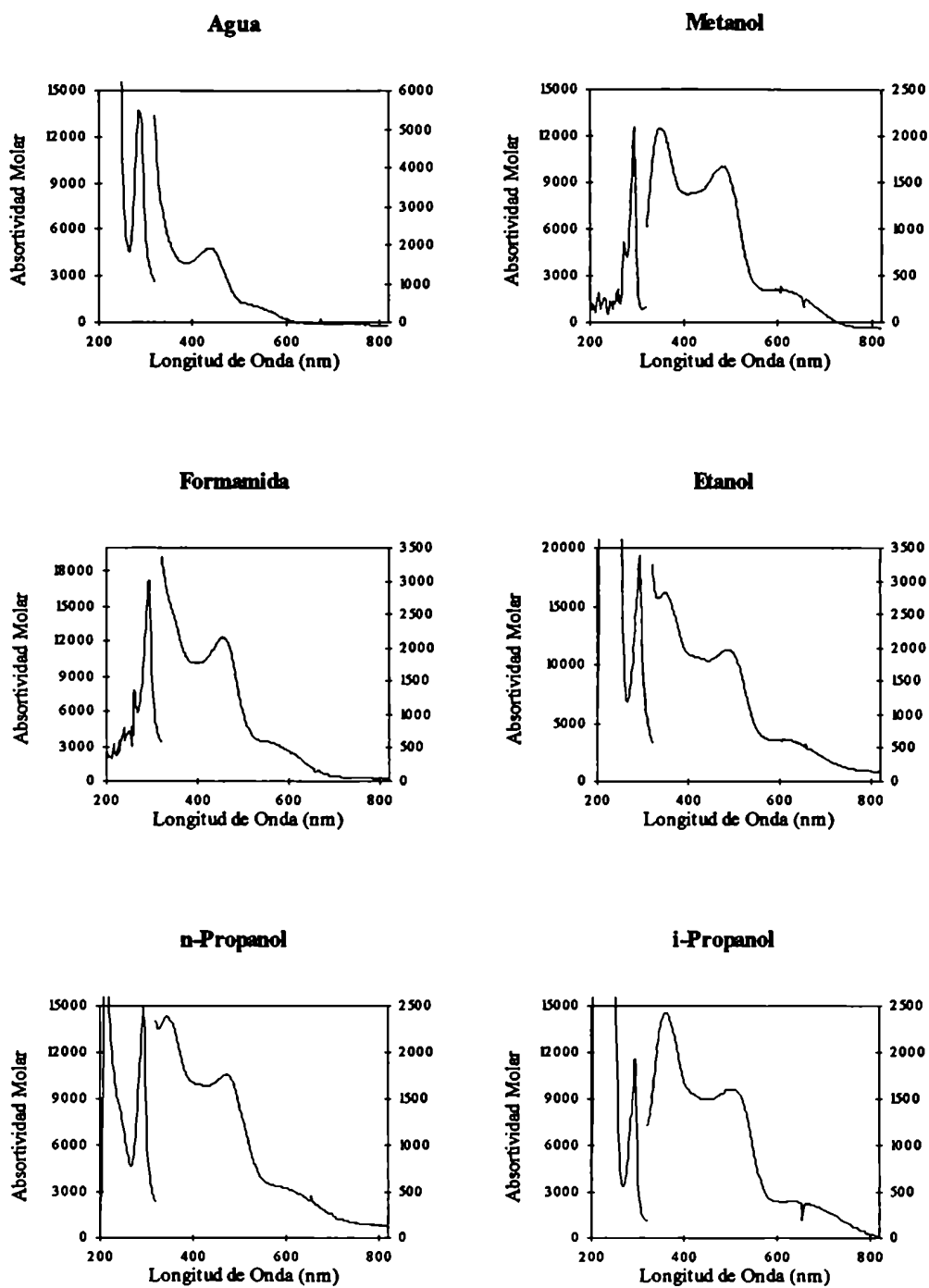


Figura 4.1a - Espectros UV-Visible del $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{bpy})]^{2-}$ en distintos solventes.

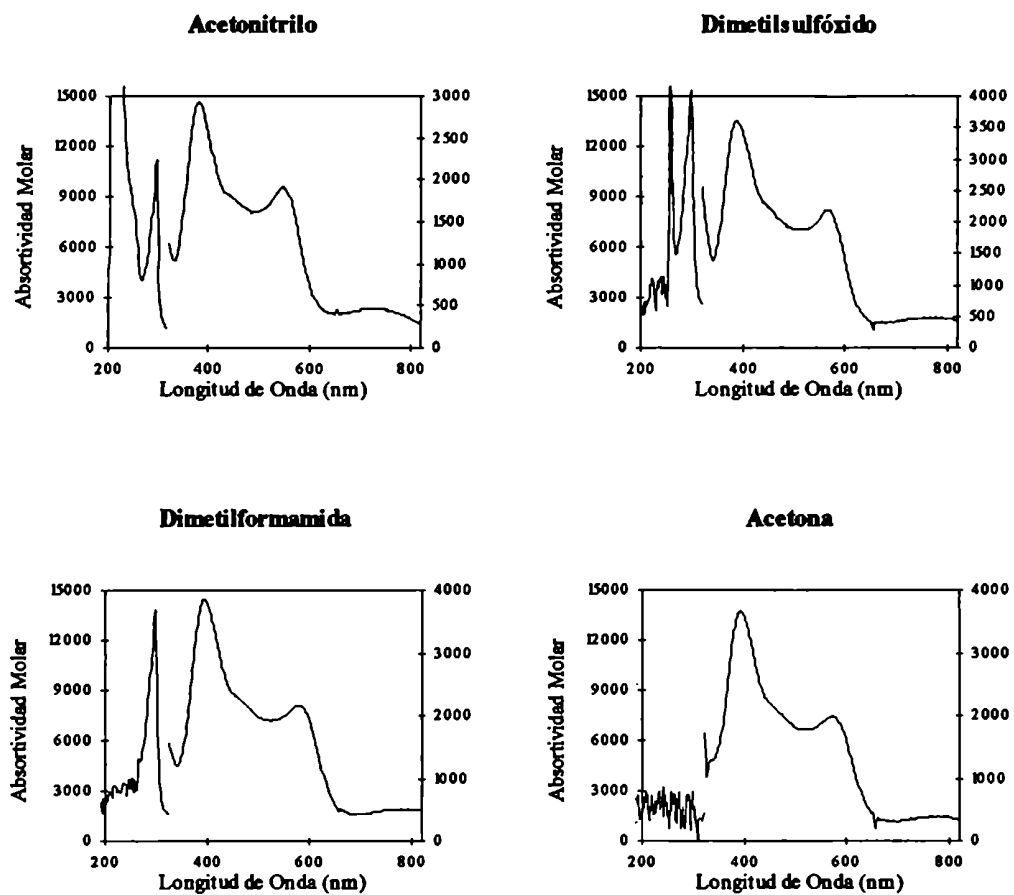


Figura 4.1a - Espectros UV-Visible del $[Os(CN)_4(bpy)]^{2-}$ en distintos solventes.

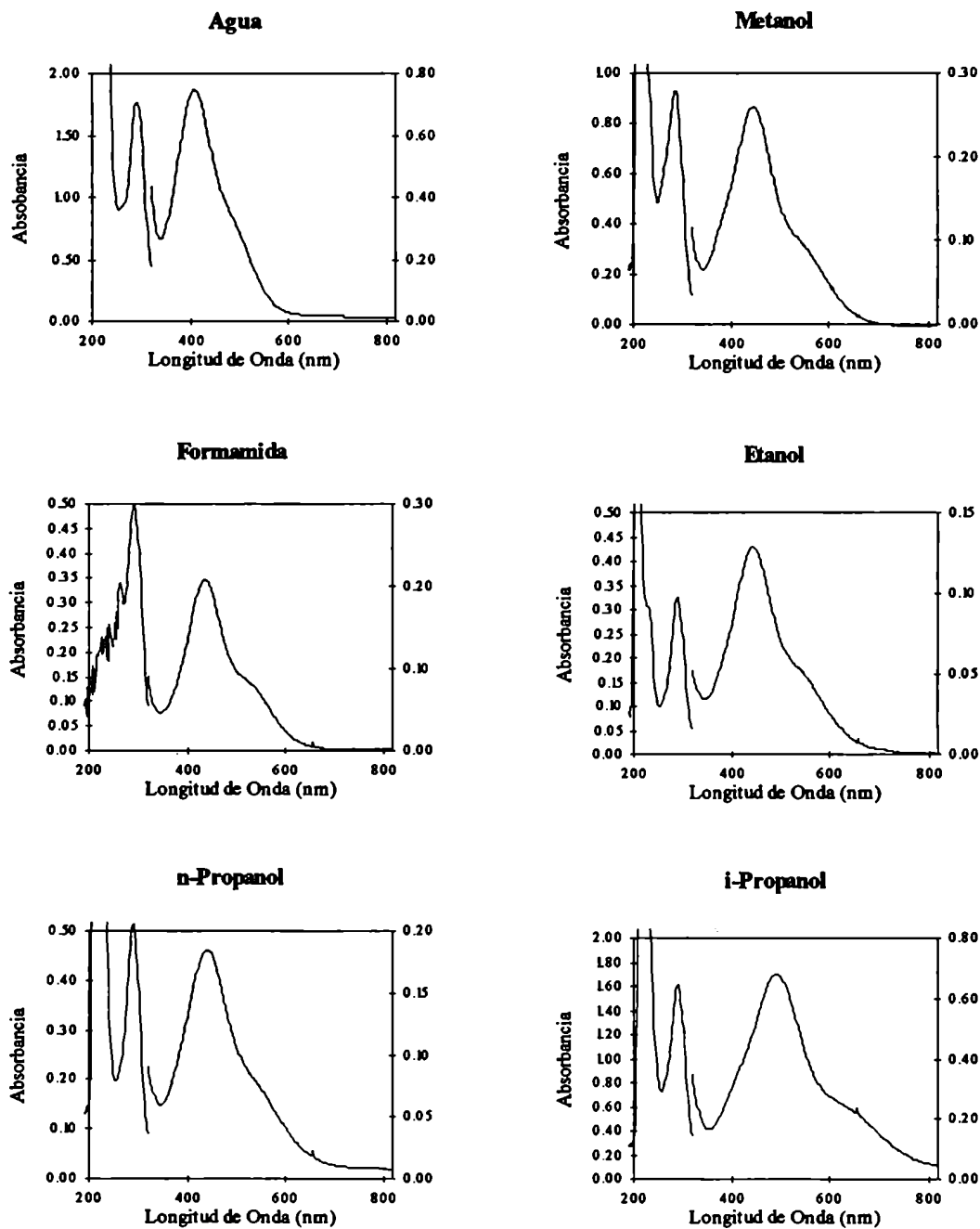


Figura 4.1b - Espectros UV-Visible del $[Os(CN)_5(bpz)]^{3-}$ en distintos solventes.

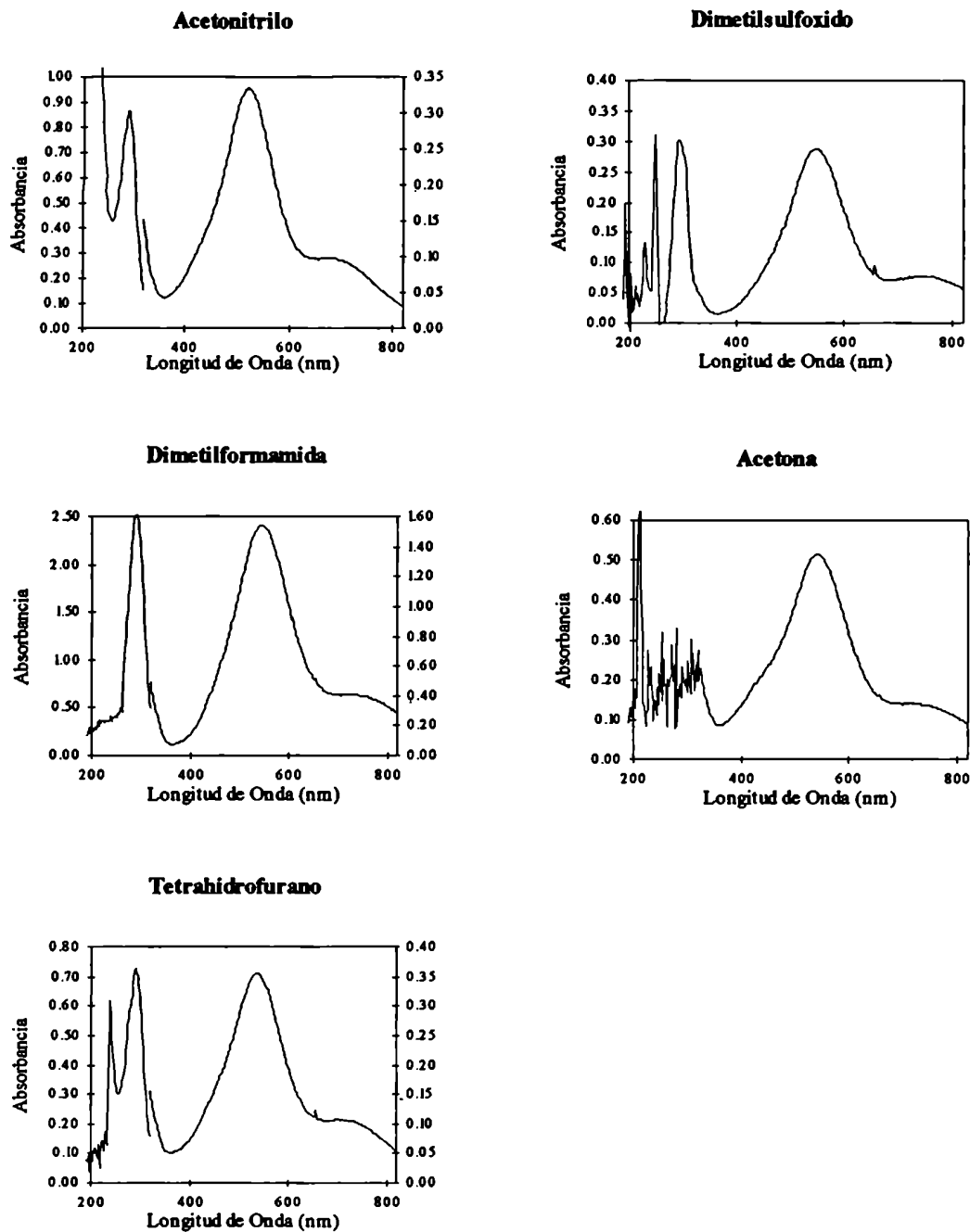


Figura 4.1 b - Espectros UV-Visible del $[Os(CN)_5(bpz)]^{3-}$ en distintos solventes.

Tabla 4.1a - Máximos observados y absorptividades molares en los espectros UV-Visible del $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$, en distintos solventes.

Solvente	N ^o Aceptor	ν_1 (ε)	ν_2 (ε)	ν_3 (ε)	ν_4 (ε)
agua	54,8	35,0 (13500)	-	24,1 (1900)	19,2 (400)
metanol	41,3	34,0 (12500)	28,7 (2100)	21,2 (1650)	18,2 (500)
formamida	39,8	34,0 (15000)	28,6(2300)	21,9 (2150)	17,2 (550)
etanol	37,1	34,0 (17000)	28,7 (2850)	20,5 (2000)	16,1 (600)
n-propanol	37,3	34,0 (17000)	29,0 (2400)	21,2 (1750)	16,7 (550)
i-propanol	33,5	34,0 (12000)	27,8 (2450))	20,0 (1600)	15,1 (390)
acetonitrilo	18,9	33,8 (11000)	26,3 (3850)	18,2 (1900)	13,7 (460)
dimetilsulfoxido	19,3	33,6 (15000)	25,8 (3600)	17,6(2200)	13,0 (480)
dimetilformamida	16	33,6 (14000)	25,8 (3850)	17,2 (2150)	12,7 (510)
acetona	12,5	-	25,0 (3500)	17,0 (2000)	12,8 (510)

Tabla 4.1b - Máximos observados y absorptividades molares en los espectros UV-Visible del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$, en distintos solventes.

Solvente	N ^o Aceptor	ν_1 (ε)	ν_{1b} (ε)	ν_2 (ε)	ν (ε)	ν_4 (ε)
agua	54,8	34,5 (10200)	33,0 (8500)	27,0 (2400)	24,5 (4400)	20,8 (2100)
metanol	41,3	34,7 (11500)	33,0 (8100)	26,6 (1700)	23,2 (3500)	18,7 (1300)
formamida	39,8	34,2	33,3	25,3	23,3	19,2
etanol	37,1	34,5 (10100)	33,1 (7600)	25,0 (1400)	21,7(3200)	17,5 (1300)
n-propanol	37,3	34,5	33,1	25,6	22,5	17,9
i-propanol	33,5	34,2	33,1	24,5	20,3	15,7
acetonitrilo	18,9	34,8	33,1	23,3	19,1	13,7
dimetilsulfoxido	19,3		33,1 (5000)	22,8 (1450)	18,2 (5000)	13,3 (220)
dimetilformamida	16	34,6	33,0	21,5	18,3	13,5
acetona	12,5			23,4	18,7	12,8
tetrahidrofurano	8	35,1	33,3	22,9	19,0	14,1

Todos los números de onda (ν) en 10^3 cm^{-1} ; las absorptividades molares (ϵ) en $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Algunas transiciones no pudieron determinarse debido a la absorbancia del solvente en la misma región.

dos de ellos, poniendo énfasis en la comparación de sus propiedades con las de otros complejos cianurados del grupo VIII.

4.2 Resultados

4.2.1 Espectros UV-Visible

Los espectros electrónicos de los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ fueron medidos en varios solventes (Figura 4.1). Los valores de los máximos aparentes se enumeran en la Tabla 4.1.

De manera general, se distinguen dos grupos de bandas: aquellas que aparecen en el UV (ν_1 y ν_{1b}), y las que aparecen por debajo de $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2 a ν_4). La posición de las primeras resulta independiente de la naturaleza del solvente, mientras que las segundas presentan una dependencia marcada con el mismo.

La independencia de las bandas en el UV (ν_1 y ν_{1b}) con el solvente, y la comparación de los espectros electrónicos obtenidos en agua con aquellos correspondientes a los ligantes libres y a otros complejos conteniendo los mismos ligantes sugiere fuertemente que dichas bandas corresponden a transiciones entre orbitales π del ligante ($\pi(\text{L-L}) \rightarrow \pi^*(\text{L-L})$).⁸⁷

Por el contrario, el solvatochromismo de las bandas en la zona del visible permite asignarlas como de TCML. Un efecto similar ha sido observado con anterioridad para las bandas TCML en otros complejos conteniendo cianuro ($[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{L-L})_2]$; $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{L-L})]^{n-}$; $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$).^{75a-c, 85}

Además, si se comparan estos espectros con los obtenidos para complejos similares de hierro y rutenio, llama la atención el mayor número de bandas TCML observadas para el osmio. El origen de estas nuevas bandas será discutido en la sección 4.3.2.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros obtenidos a distintos pH para los dos complejos. Se observa que la energía de la transición TCML aumenta al disminuir el pH. Los cambios observados son similares a los presentados por otros complejos relacionados.³⁹

Figura 4.2a - Espectros de $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ a distintos pH. La flecha indica disminución del pH, que varía entre 5.0 y 1.0. $I = 1 \text{ M}$ (NaCl).

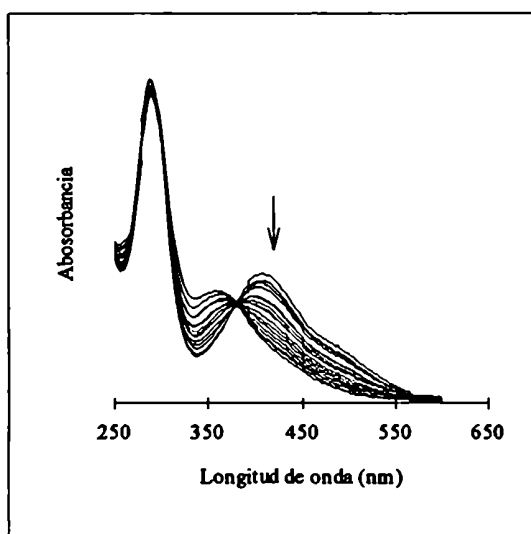
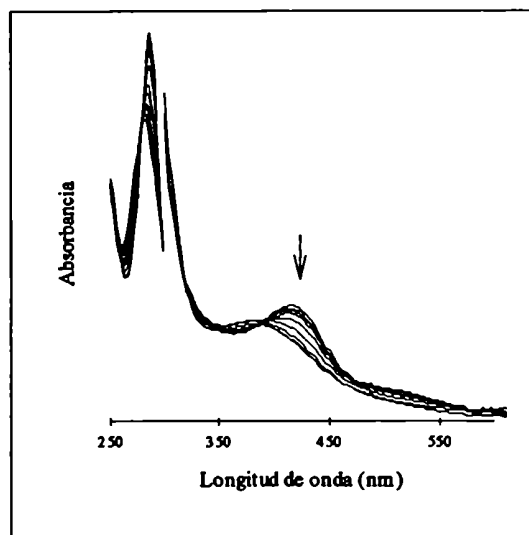


Figura 4.2b - Espectros de $[\text{Os}(\text{bpz})(\text{CN})_5]^{3-}$ a distintos pH. La flecha indica disminución del pH, que varía entre 5.0 y 1.0. $I = 1 \text{ M}$ (NaCl).

Tabla 4.2 - Números de onda de los estiramientos de enlace C-N, ν , en cm^{-1} .

Complejo	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	Ref
$[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	2030	2040	2053	2080		88
$[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	2035	2048	2060	2092		75d
$[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	2017	2035	2053	2091		este trabajo
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	2020	2045		2065	2098	23
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	2030	2043		2062	2099	id
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	2027	2044	2056	2078	2108	32
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$	2033	2049	2060	2079	2110	este trabajo

4.2.2 Espectros de Infrarrojo

La Figura 4.3 exhibe los espectros de infrarrojo para los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{bpy})]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{bpz})]^{3-}$. Estos espectros muestran frecuencias características de los ligantes ($1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) que son, en general, poco sensibles a los detalles del enlace con el metal. Las bandas a menor energía corresponden a modos normales que involucran estiramientos y deformaciones asociados al metal y los ligantes; estos modos suelen estar acoplados y por ende son difíciles de correlacionar.⁸⁹ Por ello, serán omitidos en la discusión subsiguiente.

Más útiles resultan las asignaciones de los estiramientos $\nu(\text{CN})$, que se encuentran presentes entre $2000\text{ y }2200\text{ cm}^{-1}$. En esa región se observan cuatro picos para el primer complejo y cinco para el segundo. La cantidad de picos coincide con los esperados tomando en cuenta una simetría C_{2v} . La posición de los estiramientos de cianuro para estos dos complejos y para otros relacionados se muestra en la Tabla 4.2, diagnosticando claramente la presencia de M^{II} y no de M^{III} .¹⁰

Para la serie de compuestos $[\text{M}(\text{CN})_4\text{L-L}]^{2-}$, se observa que $\nu(\text{CN})$ es algo menor en los complejos de Os que en los complejos de Fe y Ru. Esta observación sugiere que el enlace CN es más débil, seguramente debido a una mayor población de los orbitales antiligantes $\pi^*(\text{CN})$. En efecto, estos tienen la simetría adecuada para interactuar con los orbitales d del metal; la interacción es máxima en el Os debido a la mayor extensión radial de sus orbitales y, consecuentemente, al mayor solapamiento con los orbitales π^* de los cianuros. En cambio, en la serie $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, la tendencia es en el sentido contrario, hecho que no admite por el momento una explicación clara.

La Figura 4.4 muestra los espectros de infrarrojo para estos dos complejos en varios solventes. Se observa que el detalle de las bandas de los estiramientos de CN se pierde, debido al ensanchamiento de las bandas en solución. La correlación de estas frecuencias con el número aceptor del solvente será discutida más adelante (sección 4.3.3).

4.2.3 Propiedades electroquímicas

Cuando la ventana de potencial lo permite, ambos complejos presentan dos procesos reversibles de electrodo (Tabla 4.3 y Figura 4.5). En voltametría cíclica, la diferencia entre el pico de la onda de oxidación y el de la onda de reducción es de $\sim 90\text{ mV}$. En

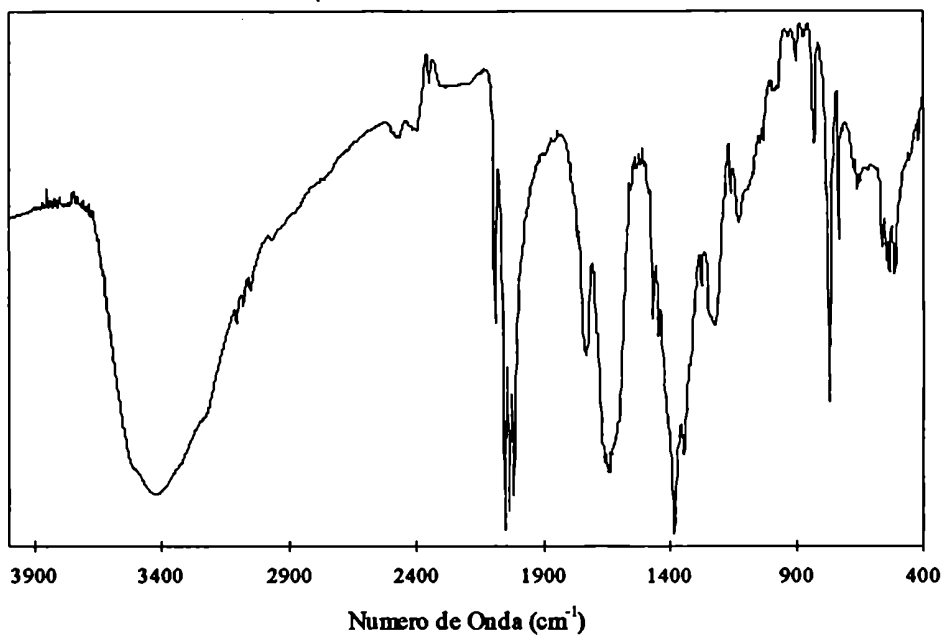


Figura 4.3a Espectro de infrarrojo del $\text{K}_2[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pastilla de KBr).

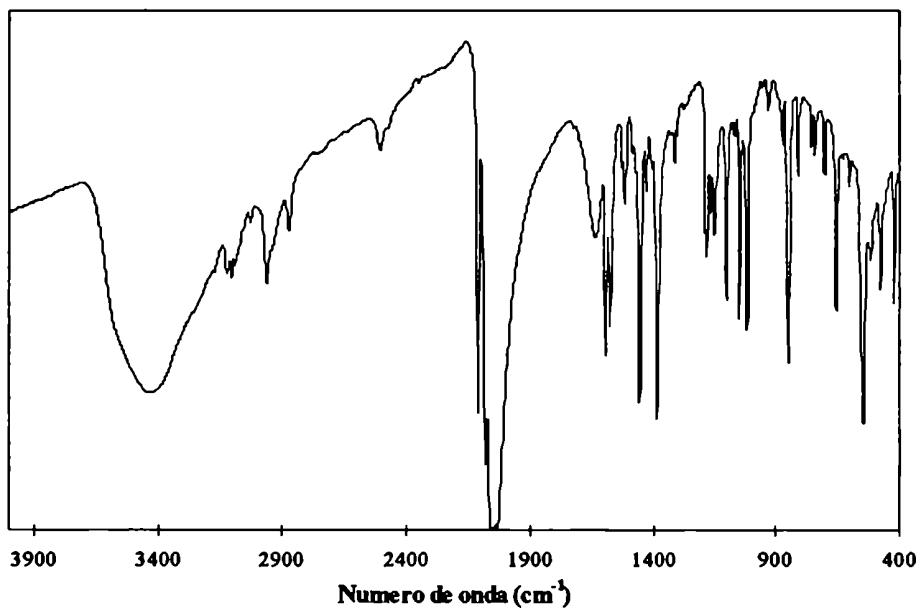


Figura 4.3b Espectro de infrarrojo del $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{bpz})(\text{CN})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pastilla de KBr).

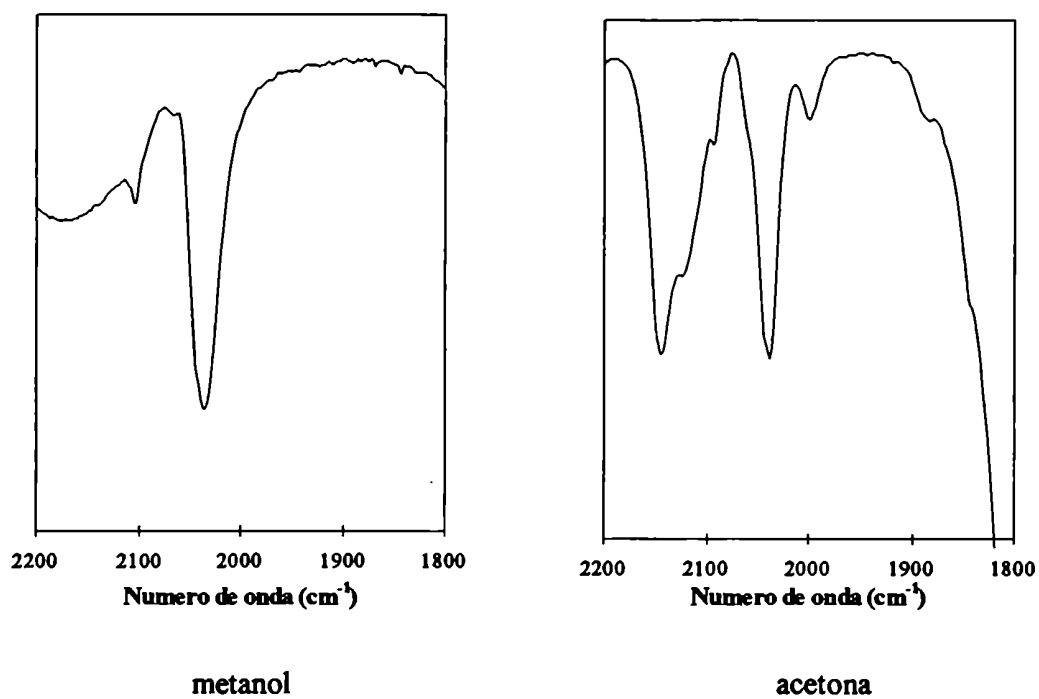


Figura 4.4 - Espectros de Infrarrojo del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en solventes orgánicos (sal de TBA).

Tabla 4.3 - Potenciales redox en distintos solventes, vs ECS.

Complejo	E_{ox}			E_{red}		Ref
	Agua	Formamida	DMSO	DMSO	DMF	
$[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	0,32			-0,24		75a
$[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	0,78			0,2	-1,95	85
$[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	0,47	0,36	-0,11	-0,14	-1,96	este trabajo
bpy					-2,16 ^a	87
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	0,31					39
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	0,86					32
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	0,54					id.
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$	0,57	0,37	-0,21	-0,32	-1,78	este trabajo
bpz					-1,76 ^a	87

^a potenciales medidos en acetonitrilo

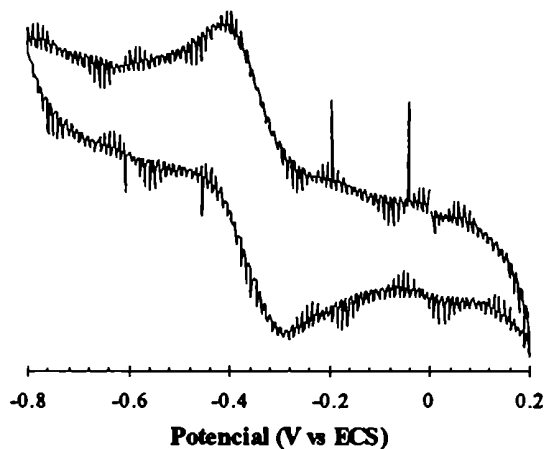
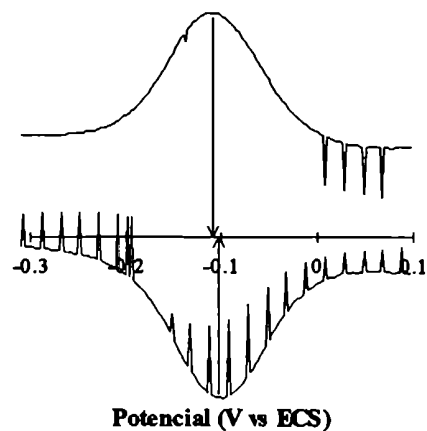


Figura 4.5a - Voltametría Cíclica del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en DMF.

Figura 4.5b - Voltametría de Onda Cuadrada del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en DMF.



voltametría de onda cuadrada la diferencia entre los picos de barrido directo e inverso es solo de 0,05 mV. Este último resultado indica que el proceso es reversible;³⁷ la diferencia mayor de la predicha (60 mV) en la voltametría cíclica se debe a superposición de la corriente capacitiva.

Asignamos las ondas de la Figura 4.5 a la oxidación del Os^{II} a Os^{III} (E_{ox}). A potenciales más negativos se produce la reducción del ligante L-L a $[\text{L-L}]^-$ (E_{red}). Para complejos similares también se han asignado dos procesos de electrodo (Tabla 4.3).^{84,87}

La variación del solvente tiene gran influencia sobre los potenciales E_{ox} (Tabla 4.3); este efecto es máximo para los complejos de osmio. Por el contrario, la influencia sobre E_{red} es pequeña.

El valor de E_{ox} es ligeramente mayor en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ que en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$,³² tal como se espera para una pirazina sustituida con un aceptor de electrones. En agua, el orden de los potenciales para los complejos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (Fe, Ru, Os) es similar al observado para los complejos $[\text{M}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$

El valor de E_{red} para el $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ es aproximadamente igual al medido para $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$. El potencial de reducción de la bipyridina en ambos complejos es mayor que el observado para el ligante libre. La interpretación de esto se hace clara si consideramos que, al coordinarse, la bipyridina cede parte de sus electrones al metal (enlace σ); el orbital $\pi^*(\text{bpy})$ se estabiliza y por lo tanto es más fácilmente reducible.⁸⁷

Para complejos donde el ligante coordina a través de un sólo átomo, el efecto anterior también existirá, aunque será menor. Para el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$, E_{red} es aproximadamente igual al del ligante libre. Esto evidencia la influencia de la retrodonación π que desestabiliza al orbital $\pi^*(\text{bpy})$, compensando el efecto de la estabilización σ antes mencionado y haciendo al ligante coordinado más difícil de reducir.

4.2.4 Propiedades fotofísicas.

La Figura 4.6 muestra el espectro de emisión del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en solución acuosa a temperatura ambiente. El mismo no depende de la longitud de onda de excitación. El rendimiento cuántico de esta emisión es mucho menor que el del análogo de Ru (Tabla 4.4); su vida media en solución acuosa también es más corta. El espectro de excitación resultó similar al espectro de absorción. En solventes orgánicos no se observó emisión a temperatura ambiente.

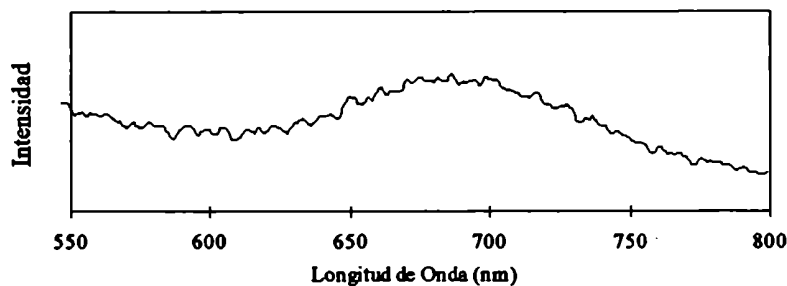
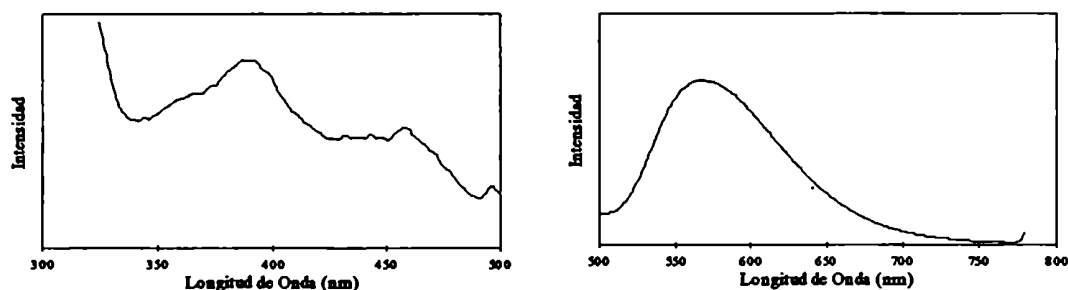


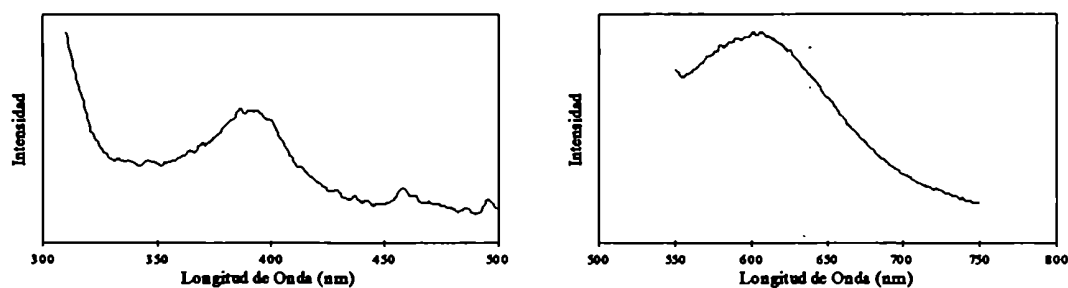
Figura 4.6 - Espectro de emisión del $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ en agua a 298°K.



Espectro de excitación, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$.

Espectro de emisión, $\lambda_{\text{ex}} 400 \text{ nm}$.

Figura 4.7a - Espectros de excitación y de emisión a 77°K del complejo $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ en LiCl 9 M.



Espectro de excitación, $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$.

Espectro de emisión, $\lambda_{\text{ex}} 400 \text{ nm}$.

Figura 4.7a - Espectros de excitación y de emisión a 77°K del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en LiCl 9 M.

Tabla 4.4 - Propiedades Fotofísicas de los complejos $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$, $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$

	$[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ a	$[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$	$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$
E_{em} (H_2O , 298°K), eV	2.03	1.46	—
ϕ_{em} (H_2O , 298°K)	0.0068	<0.0005	
$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (H_2O , 298°K), ns.	101	2.2	
E_{em} (9M LiCl, 77°K), eV.	2.38	1.73	1.65
E_{em} (MeOH/EtOH, 77°K), eV.	2.18	1.54	1.50

a ref 85.

A baja temperatura (77°K), ambos complejos emiten. El espectro de emisión es sensible al solvente (Tabla 4.4). La Figura 4.7 muestra que la emisión en agua (LiCl 9 M) se desplaza a mayores energías. con respecto al espectro a temperatura ambiente (Figura 4.6). El espectro de emisión en EtOH/MeOH se desplaza a menores energías, manifestando nuevamente la desestabilización del HOMO en solventes menos aceptores. Las transiciones que en el espectro de excitación (y en el de absorción) se manifiestan como hombros a temperatura ambiente; se distinguen con más claridad a bajas temperaturas (Figura 4.7). Ninguno de los espectros de emisión mostró estructura vibracional.

4.3 Discusión

4.3.1 Simetría de los Orbitales Moleculares.

Para explicar el número de bandas MLCT observadas en los complejos de osmio, intentaremos definir con mayor precisión la naturaleza de los estados fundamental y excitado involucrados en cada transición. Para ello, haremos uso de conceptos de simetría.⁹⁰

4.3.1.1 El complejo $[Os(CN)_4bpy]^{2-}$.

Por semejanza con la estructura cristalina de complejos similares suponemos que la geometría del anión es la de la Figura 4.8, que obedece las reglas de simetría para el grupo puntual C_{2v} . Los elementos de simetría de esta molécula son la operación identidad, el eje C_2 y los planos σ_v y σ_v' . La representaciones irreducibles para el grupo C_{2v} se incluyen en la Tabla 4.5.

Analizaremos ahora a qué representaciones irreducibles pertenecen los orbitales moleculares relevantes, para la asignación del espectro UV-Vis. Para describir los orbitales moleculares usamos los ejes de la Figura 4.8.

Tabla 4.5 - Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

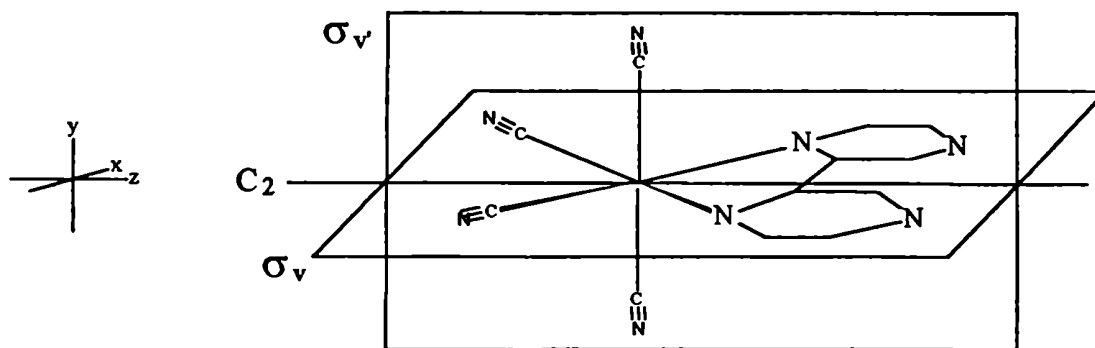


Figura 4.8 - Geometría y elementos de simetría del anión $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$

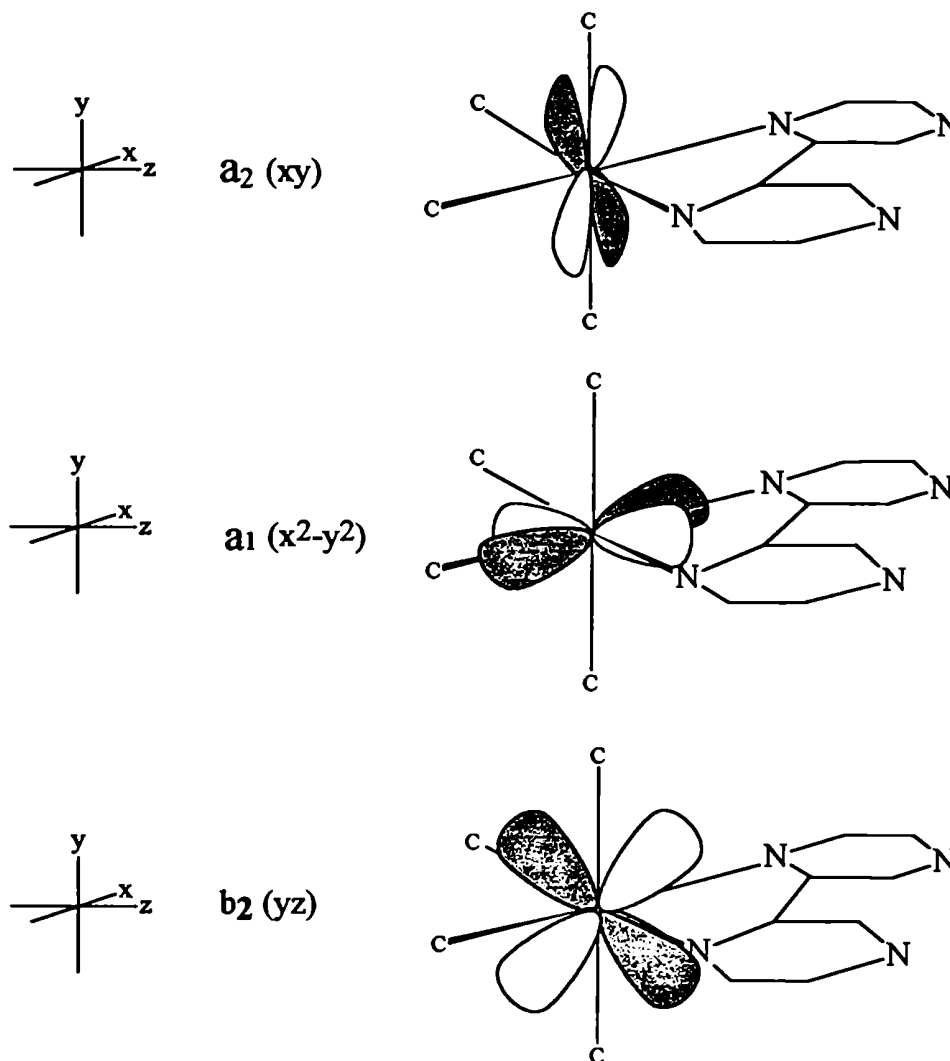


Figura 4.9 - Disposición de los orbitales $d\pi$ en el complejo $[\text{Os}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$.

En la Figura 4.9 se observa la disposición geométrica de los orbitales d: xy , x^2-z^2 , yz . Si la geometría hubiera sido octaédrica, estos tres orbitales hubieran pertenecido a la representación irreducible T_{2g} , pero en el grupo puntual C_{2v} se rompe esta degeneración y el orbital xy pertenece a la representación A_2 , el x^2-z^2 a la A_1 y el yz a la B_2 .

Los otros dos orbitales d, el y^2 y el xz , se encuentran enfrentados a los ligantes; si la geometría hubiera sido octaédrica habrían pertenecido a la representación E_g . En el grupo puntual C_{2v} , el orbital y^2 pertenece a la representación A_1 y el orbital xz a la B_1 . La Tabla 4.6 contiene las representaciones reducibles de los orbitales σ y π de los ligantes, así como su descomposición en representaciones irreducibles.

Teniendo en cuenta estas asignaciones podemos escribir un diagrama cualitativo de orbitales moleculares (Figura 4.10). Observamos que los orbitales yz (b_2) y xy (a_2) se encuentran estabilizados por retrodonación π al ligante. La interacción debe ser mayor para el orbital yz (b_2), ya que el orbital b_2 de la bpy tiene menor energía y el solapamiento es mayor (Figura 4.9).

4.3.1.2 El complejo $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$

No se conoce la geometría de los aniones $[M^II(CN)_5L]^n$ con L = piridina o pirazina sustituida. Supondremos que la geometría del anión $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$ es similar a la informada para el complejo $[Ru(NH_3)_5pz]^{2+}$ (Figura 4.11).⁹¹ Si simplificamos la geometría y no tenemos en cuenta el anillo pirazínico no coordinado, el anión pertenecerá al grupo puntual C_{2v} y los elementos de simetría serán los de la Figura 4.11.

La Figura 4.12 muestra la disposición geométrica de los orbitales d de menor energía del metal, que están ocupados. Si el entorno fuera octaédrico, pertenecerían a la representación T_{2g} . Con la simetría idealizada C_{2v} para el anión, el orbital x^2-y^2 pertenece a la representación irreducible A_1 , el orbital yz a la B_2 y el orbital xz a la B_1 . Por otra parte, los orbitales z^2 y xy (vacíos) tienen la simetría adecuada y pueden solapar con los orbitales σ (ocupados) de los cianuros y de la bpirazina. Como consecuencia de esta interacción, tienen mayor energía que los orbitales d anteriores.

La Tabla 4.7 contiene las representaciones reducibles de los orbitales de los ligantes, así como la descomposición en representaciones irreducibles.

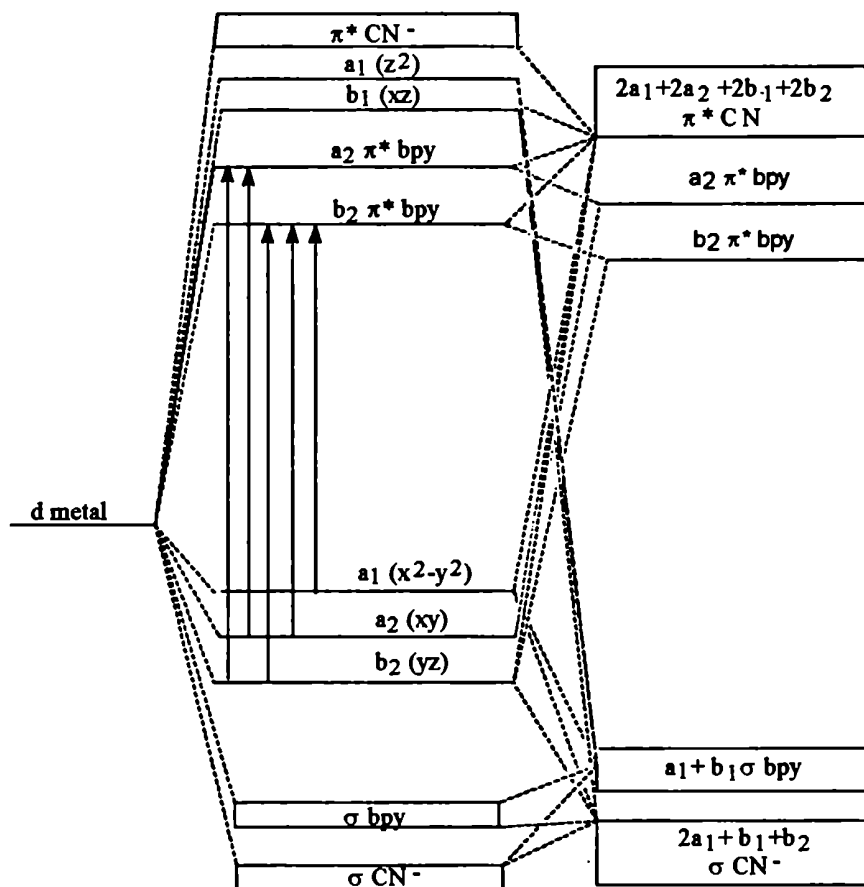


Figura 4.10 - Diagrama de orbitales moleculares para el anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$.

Tabla 4.6 Representaciones irreducibles para los orbitales de los ligantes en el anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$

	E	C_2	σ_v	σ_v	Representaciones Irreducibles
σ CN ecuatorial	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
σ CN axial	2	0	0	2	$A_1 + B_2$
σ bpy	2	0	0	2	$A_1 + B_1$
π CN ecuatorial	4	0	0	0	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
π CN trans	4	0	0	0	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
π bpy	2	0	-2	0	$A_2 + B_2$

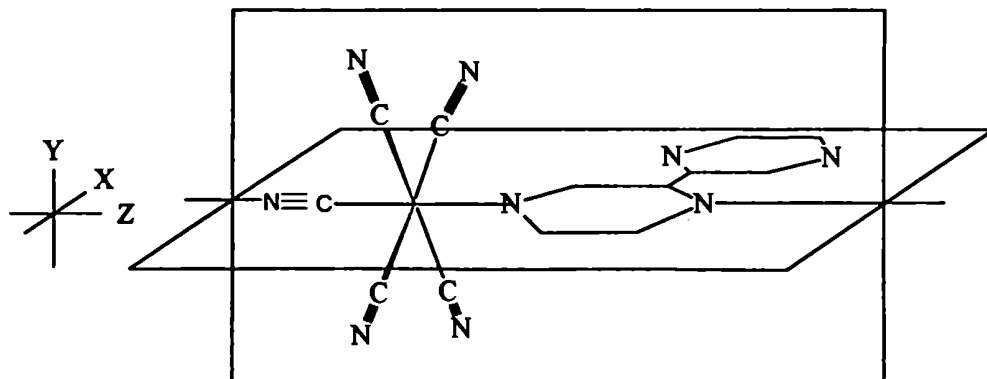


Figura 4.11 - Geometría y elementos de simetría del anión $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$

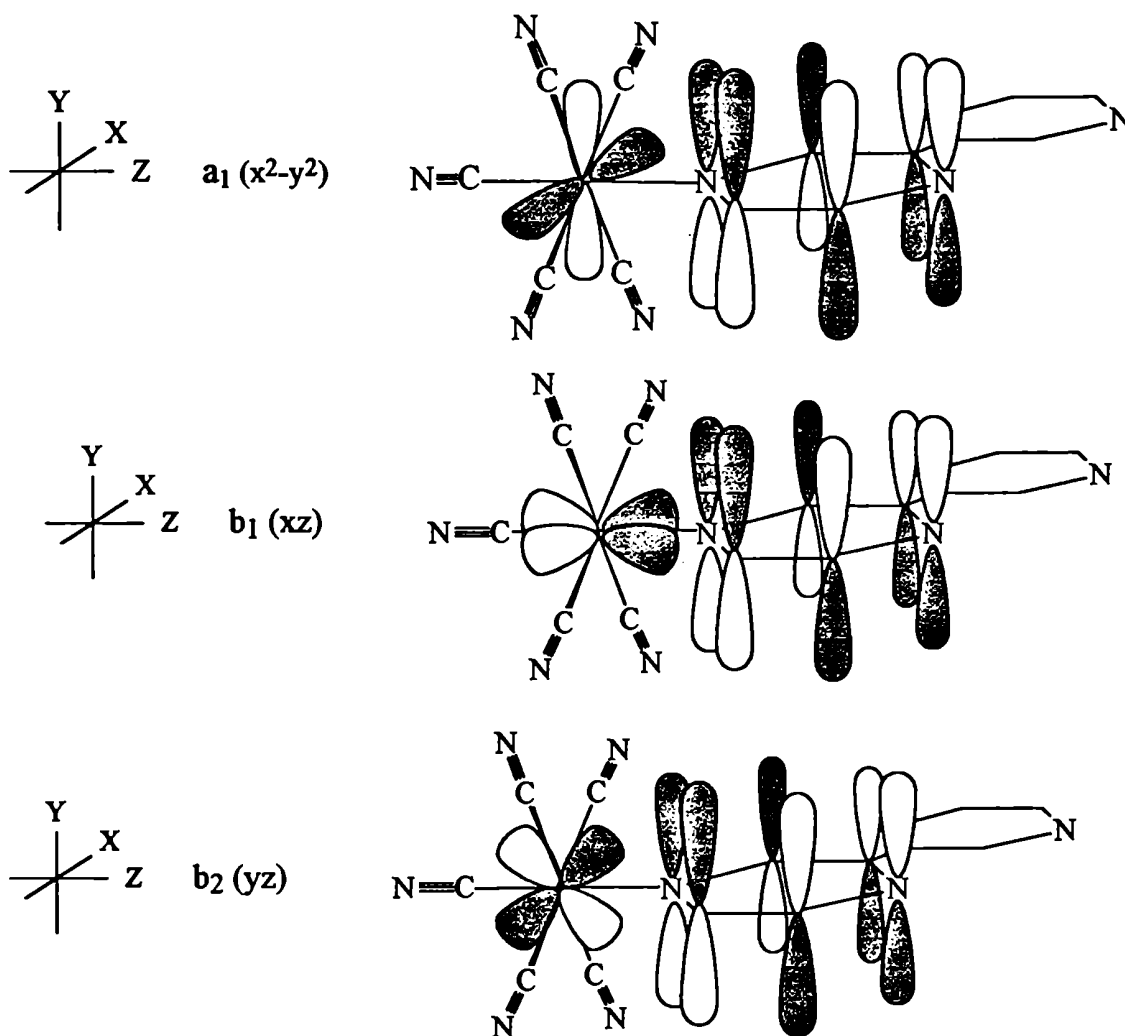


Figura 4.12 Disposición de los orbitales $d\pi$ y del orbital π^* del ligante en el complejo $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$

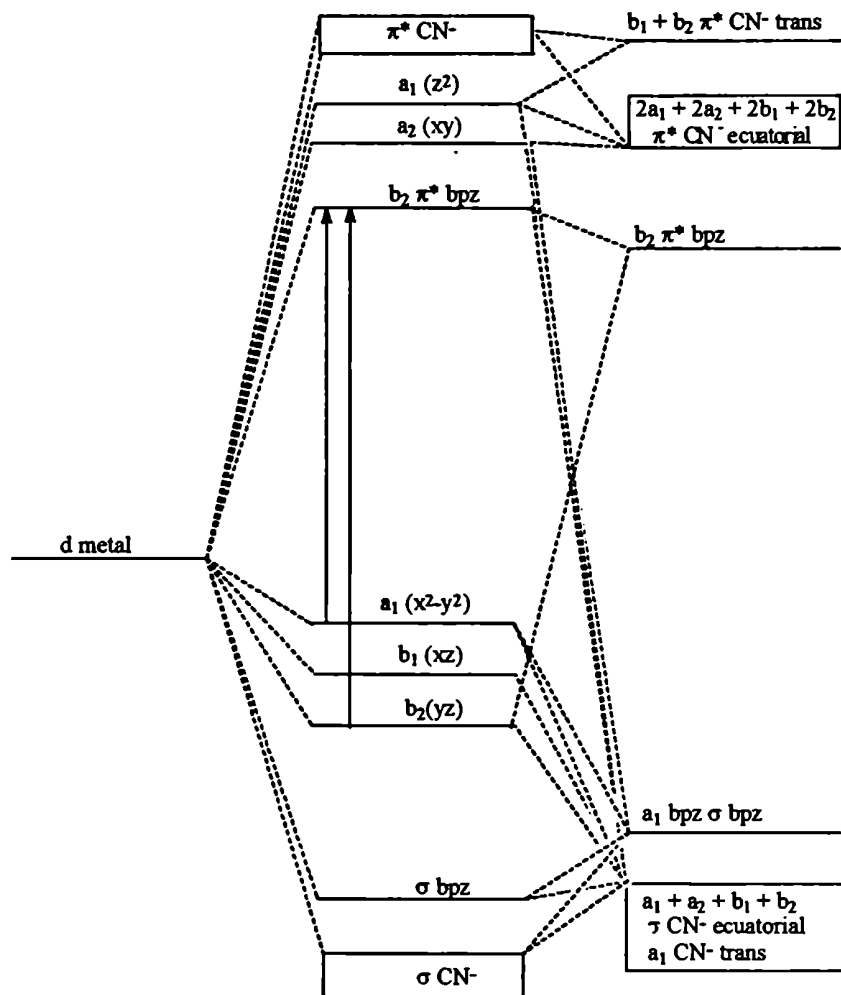


Figura 4.13 - Diagrama de orbitales moleculares para el anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$

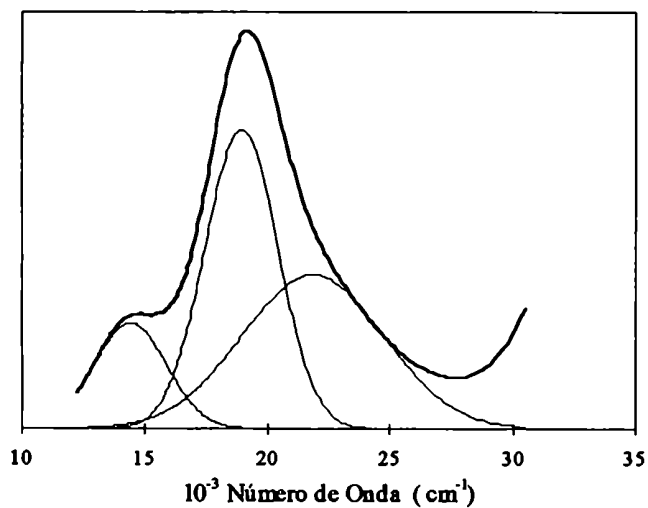


Figura 4.14 - Descomposición en gaussianas del espectro del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en acetonitrilo

Con estas asignaciones, y teniendo en cuenta los solapamientos entre los orbitales, podemos construir el diagrama aproximado de orbitales moleculares de la Figura 4.13. En este diagrama se destaca la mayor estabilización del orbital yz, consecuencia de su simetría adecuada para la interacción con el orbital $\pi^*(b_2)$ de la bpz. La interacción con el CN-trans estabiliza a los orbitales yz y xz. Hemos considerado un solo orbital de la bpz, pues el otro orbital, centrado en el anillo pirazínico no coordinado, tiene mayor energía (pues no se halla coordinado al Os), y tiene mucho menor solapamiento con los orbitales del metal, lo que indica que las transiciones electrónicas entre estos orbitales serán muy improbables. Para simplificar los diagramas hemos excluido los orbitales π donores de los CN y de la bpz, considerando que los orbitales π aceptores son los que tienen mayor peso sobre los orbitales moleculares de interés. Los orbitales π -dadores transforman según las mismas representaciones irreducibles que los aceptores.

4.3.2 Asignación de los espectros electrónicos UV-Visible

Habiendo planteado cualitativamente los orbitales moleculares, podemos comenzar el análisis de las transiciones electrónicas. La teoría clásica de la interacción de la radiación con la materia predice que solo se observarán las transiciones cuyo momento de transición sea no nulo. El momento de transición, M_{AB} , se define como:⁸²

$$M_{AB} = \int \Psi_A \mu_e \Psi_B d\tau$$

donde Ψ_A y Ψ_B son las funciones electrónicas de los estados involucrados en la transición, μ_e es el operador correspondiente a la interacción entre el vector eléctrico de la luz y los electrones y $d\tau$ es el elemento de volumen que incluye a las coordenadas electrónicas y

Tabla 4.7 - Representaciones irreducibles para los orbitales de los ligantes en el anión $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$

	E	C ₂	σ_v	σ_v'	Representaciones Irreducibles
σ , CN cis	4	0	0	0	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
σ , CN trans	1	1	1	1	A_1
σ , bpz	1	1	1	1	A_1
π , CN cis	8	0	0	0	$2A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$
π , CN trans	2	-2	0	0	$B_1 + B_2$
π , bpy	1	-1	-1	1	B_2

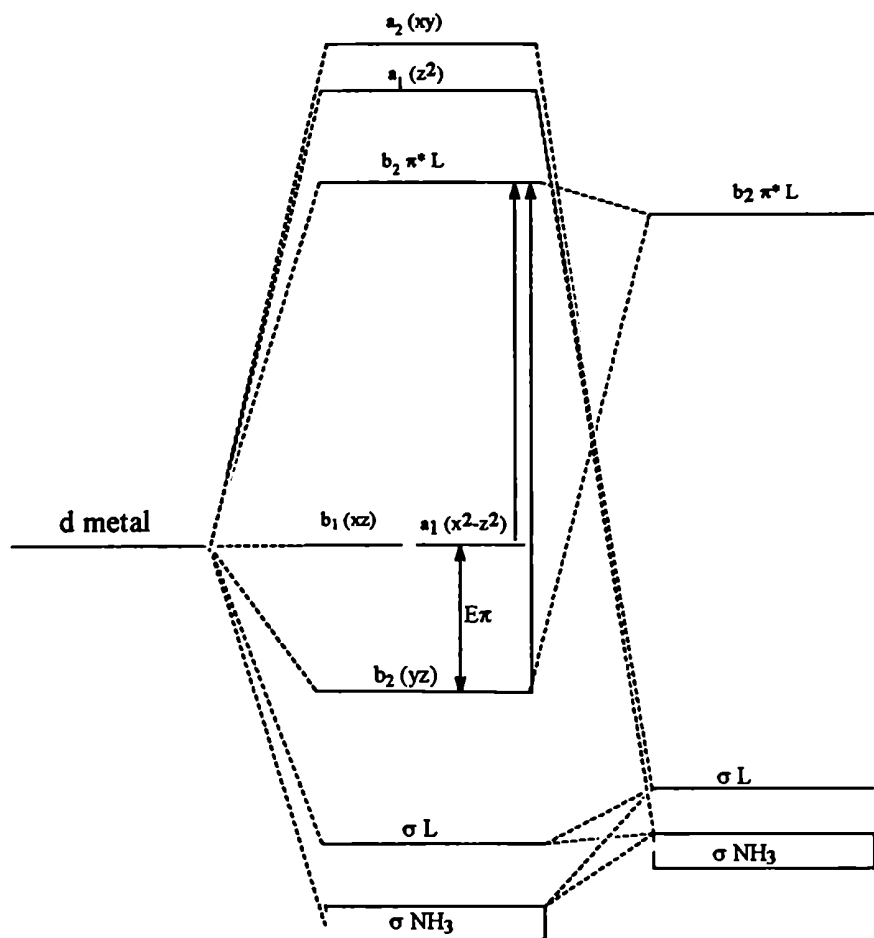


Figura 4.15 - Diagrama de orbitales moleculares para el ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$.

Tabla 4.8 Número de onda de las componentes gaussianas de los espectros electrónicos del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$, en distintos solventes. Los números de onda se expresan 10^3 cm^{-1} .

Solvente	Banda I	Banda II	Banda III	$E\pi$
Agua	20,1	24,3	29,5	4,2
Metanol	17,8	22,4	28,5	4,6
Etanol	17,9	22,4	25,4	4,5
Propanol	18,0	22,6	26,0	4,6
Acetonitrilo	14,1	19,1	21,2	5,0
DMF	13,1	18,2	19,6	5,1

nucleares. La integral del momento de transición M_{AB} será no sea nulo, solo si el integrando pertenece a la representación irreducible A_1 . Para ello, el producto directo de las representaciones irreducibles de las funciones Ψ_A y Ψ_B deberá ser igual a la representación irreducible de alguna de las componentes del operador μ_e . En el grupo puntual C_{2v} , la componente x del operador, μ_x , transforma según B_1 , la componente y, μ_y , según B_2 y la componente z, μ_z , según A_1 . Siguiendo este criterio, analizaremos cuales de las transiciones están permitidas en el grupo C_{2v} .

- $B_2 \times B_2 = A_1$ se activa por la componente z de la luz.
 $A_2 \times B_2 = B_1$ se activa por la componente x de la luz.
 $A_1 \times B_2 = B_2$ B_2 se activa por la componente y de la luz.
 $A_2 \times A_2 = A_1$ se activa por la componente z de la luz.
 $A_1 \times A_2 = A_2$ ninguna componente de la luz puede activarla.
 $B_1 \times B_2 = A_2$ ninguna componente de la luz puede activarla.

Ahora analizaremos la asignación de las bandas de TCML en los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{bpz})]^{3-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{bpy})]^{2-}$, comenzando por las del primero, cuya interpretación es más sencilla.

4.3.2.1 El complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{bpz})]^{3-}$

A diferencia de otros pentacianometalatos: $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, en los que se observa sólo una banda, el compuesto de osmio presenta una estructura compleja en el visible. Para algunos solventes (AN, DMF) pueden resolverse tres bandas gaussianas (Figura 4.14). En otros solventes sólo se pueden apreciar claramente dos bandas.

Una situación similar se encuentra en las penta-aminas de Ru(II) y Os(II) con ligantes heterocíclicos.⁹² Las penta-aminas de rutenio presentan solo una banda, mientras que las penta-aminas de osmio presentan dos bandas superpuestas (la banda de menor energía con menor intensidad). Se han atribuido estas dos bandas al desdoblamiento de simetría en el grupo puntual C_{2v} . Tal como hemos analizado en la sección anterior, en el entorno C_{2v} se rompe la degeneración de los orbitales t_{2g} del entorno octaédrico (que son los orbitales d ocupados en estos complejos). Estos orbitales transforman según las representaciones A_1 (x^2-z^2), B_1 (xy) y B_2 (yz), mientras que el orbital π^* transforma según B_2 .

La Figura 4.15 muestra un diagrama de orbitales moleculares muy simplificado, donde se pone de manifiesto la estabilización del orbital b_2 por retrodonación al orbital π^* del ligante, mientras que los orbitales b_1 (xz) y a_1 (x^2-z^2) son no ligantes. Esta Figura es muy similar a la Figura 4.13, que ya hemos analizado, aunque es mucho más simple debido a la ausencia de los orbitales $\pi^*(CN)$.

El esquema de la Figura 4.15 predice dos transiciones de transferencia de carga. La aparición de solo una banda en las penta-aminas de rutenio estaría asociada a un pequeño desdoblamiento entre b_2 (yz) y los orbitales d no ligantes. En consecuencia, la energía de todos los orbitales d ocupados sería similar y las dos transiciones previstas se superpondrían.⁷⁶ En cambio, cuando el metal central es el osmio el solapamiento entre los orbitales b_2 es mayor, aumentando entonces la estabilización del orbital molecular yz (b_2), con el consiguiente incremento de la diferencia de energía entre el orbital ligante y los orbitales d no ligantes. Otra razón por la cual se observaría una sola banda en las penta-aminas de rutenio es que la intensidad de la transición entre el orbital xy y el orbital π^* (bpz) sería muy pequeña debido al poco solapamiento entre ambos orbitales. Sin embargo, si el metal central fuera osmio, la mayor extensión radial de los orbitales proporcionaría el solapamiento necesario para hacer aparecer esta banda en el espectro. Utilizando esta asignación, Creutz ha señalado que la diferencia de energía entre ambas bandas es una medida directa de la retrodonación π al heterociclo (E_π en la Figura 4.15) y ha planteado un modelo de orbitales unielectrónicos (Hückel extendido) para calcular el grado de deslocalización del electrón en el orbital ligante.⁷⁶ El modelo es confirmado por el comportamiento de ambas bandas al variar el ligante. A medida que el orbital del heterociclo es más aceptor (menor energía del orbital π^*), aumenta la diferencia de energía entre ambas bandas y aumenta la deslocalización del electrón, llegando al caso extremo del complejo $[Os(NH_3)_5Mepz]^{3+}$, donde la banda se comporta como una transferencia de carga ligante-metal.⁷⁶

En la Tabla 4.8 informamos la energía de las bandas gaussianas en las cuales hemos descompuesto los espectros observados para el $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$ (Tabla 4.1b). Siguiendo la interpretación de Creutz, asignamos las bandas ν_3 y ν_4 como $a_1 \rightarrow b_2$ y $b_2 \rightarrow b_2$, respectivamente.

En solventes menos aceptores se desestabilizan los orbitales d del metal (ver más adelante) y la diferencia de energía previa a la interacción π disminuye. Al ser menor la diferencia de energía, el modelo predice que debe aumentar la interacción entre los

orbitales b_2 (retrodonación π) y consecuentemente debe aumentar la diferencia de energía entre ambas bandas. Esto es efectivamente lo que se observa en la Tabla 4.8. Esto sugiere que la asignación de Taube⁹² puede aplicarse también a nuestros complejos. La tercera banda observada en solventes poco aceptores, ν_2 (Figura 4.14) podría corresponder a la transición desde el orbital xz (b_1) al orbital π^* de la bpz (b_2) que para el grupo puntual C_{2v} estaría prohibida pero que, al ser la simetría de nuestro complejo menor, podría activarse.

Otro efecto que explica la mayor cantidad de transiciones observadas en complejos de Os con respecto a complejos similares de Ru es el acoplamiento espín-orbital. En esta interpretación, las bandas de menor energía y menor intensidad corresponderían a transiciones de transferencia de carga de carácter predominantemente triplete, activadas por la mayor constante de acoplamiento espín-orbital del osmio con respecto al rutenio.⁹

La evidencia espectral con la que contamos no permite decidir entre estas dos interpretaciones. Si bien el aumento de la diferencia de energía en solventes menos aceptores apoya la interpretación del desdoblamiento de simetría, estas diferencias no son muy importantes y fueron calculadas a partir de la descomposición de las bandas en componentes gaussianas.

En la Tabla 4.1 se aprecia que el espectro del $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ en cualquier solvente presenta dos bandas, prácticamente en la misma posición que en la bpz libre. La transición de menor energía presenta un hombro pronunciado hacia el rojo. Estas transiciones deben ocurrir desde los orbitales π llenos hacia los orbitales π^* (b_2 y a_2) de la bpz .⁸⁷ El hombro a menor energía en esta banda puede corresponder a la misma transición, pero en el anillo pirazínico no coordinado. En este caso, cabe esperar que la transición de la pirazina coordinada esté desplazada hacia mayores energías por efecto de la retrodonación π . Finalmente, las transiciones a alrededor de 200 nm corresponden a transferencias de carga desde el metal hacia los orbitales π^* de los cianuros.¹⁵

4.3.2.2 El complejo $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$

La comparación del espectro electrónico de este complejo con el de otros complejos con una bipyridina como único cromóforo, $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+})$,⁹³ $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$,⁸⁵ $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bpy}]$ ⁸⁷ muestra que el complejo de Os presenta un mayor número de bandas TCML. Analizando los espectros electrónicos del anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en los distintos solventes, y a través de la descomposición en componentes gaussianas, podemos asignar al menos cuatro bandas (Figura 4.16). Estas bandas presentan siempre el mismo esquema:

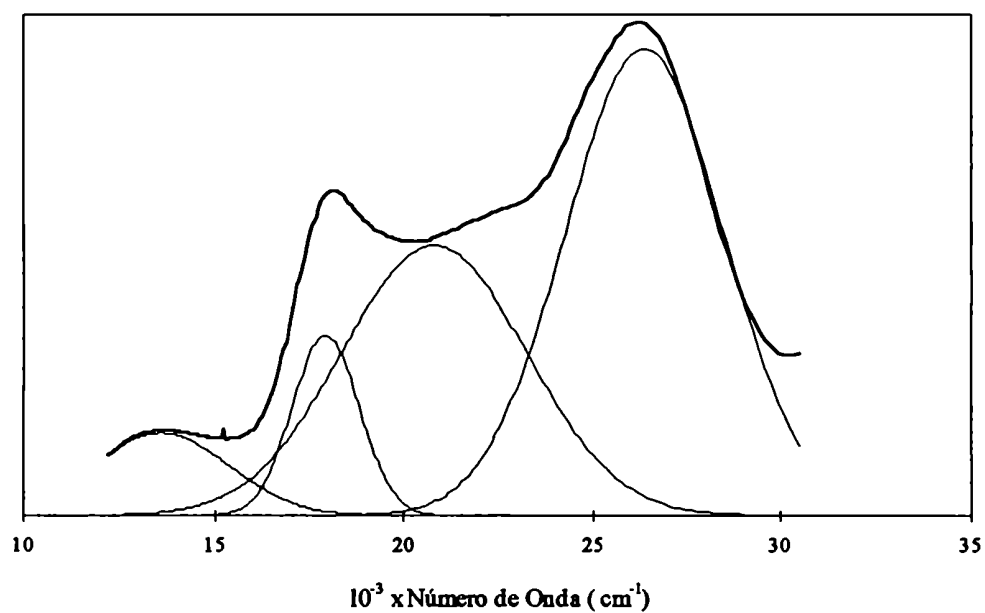


Figura 4.16 - Descomposición en gaussianas del espectro del $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en acetonitrilo.

dos bandas intensas acompañadas por componentes de menor intensidad corridas hacia el rojo. Este ordenamiento en dos conjuntos de bandas sugiere transiciones TCML hacia los dos estados π^* de la bpy (b_2 y a_2), cf. Figura 4.10. La diferencia de energía entre las dos transiciones más intensas es aproximadamente constante al variar al solvente ($\sim 8200 \text{ cm}^{-1}$) y es similar a la observada entre las dos TCML del complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$, lo que confirma la asignación anterior.

Stufkens y colaboradores⁹⁴ han estudiado los compuestos de la serie $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L-L}]$ (L-L = cromóforo bidentado) para determinar el origen de las bandas TCML. Los espectros electrónicos de estas sustancias a baja temperatura muestran dos hombros, uno a mayor y otro a menor energía. La interpretación de los espectros de Raman Resonante permite asignar tres bandas con distintas polarizaciones entre sí dentro de la envolvente de la banda de menor energía. Mediante un diagrama similar al de la Figura 4.10, se las ha asignado a transiciones entre los orbitales d llenos del metal y el estado $\pi^*(b_2)$ del ligante ($a_1 \rightarrow b_2$, $a_2 \rightarrow b_2$ y $b_2 \rightarrow b_2$).

El diagrama de orbitales moleculares de la Figura 4.10 para el $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ predice cinco transiciones TCML permitidas, que involucran a orbitales del metal (a_1 , a_2 y b_2) y del ligando (a_2 y b_2). La transición $a_1 \rightarrow a_2$ está prohibida por simetría.

El desdoblamiento de los orbitales d en el grupo puntual C_{2v} puede ser el origen del mayor número de bandas TCML observadas en el $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$. Algunas de estas transiciones pueden no observarse en el $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$. Por ejemplo, la transición $a_2 \rightarrow b_2$ corresponde a la transición desde el orbital xy al orbital π^* de la bpy (b_2); como el orbital xy está en el plano perpendicular al ligante (Figura 4.9), el solapamiento entre los dos orbitales involucrados en la transición es pequeño y consecuentemente la intensidad de la banda debe ser baja. En cambio, cuando el metal central es osmio, la mayor extensión radial de sus orbitales permite un mayor solapamiento y consecuentemente una mayor intensidad de la banda.

Como en el caso del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$, otra razón para la mayor cantidad de bandas puede ser la mayor constante de acoplamiento espín-orbital del osmio, que aumenta la intensidad de las transiciones hacia estados que poseen un carácter predominante triplete. Tampoco ahora la evidencia con que contamos nos permite decidir cuál es la asignación más correcta. Sería interesante realizar experimentos de Raman Resonante, ya que si encontráramos polarizaciones distintas para las TCML, se

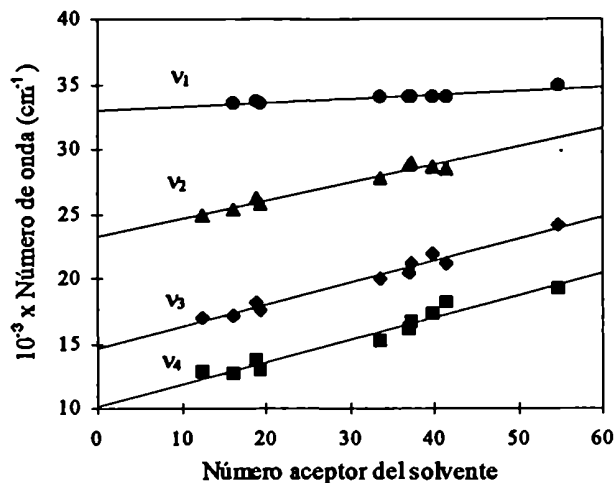


Figura 4.17a - Dependencia de la energía de las transiciones del anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ con el número aceptor del solvente.

Figura 4.17b - Dependencia de la energía de las transiciones del anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$ con el número aceptor del solvente.

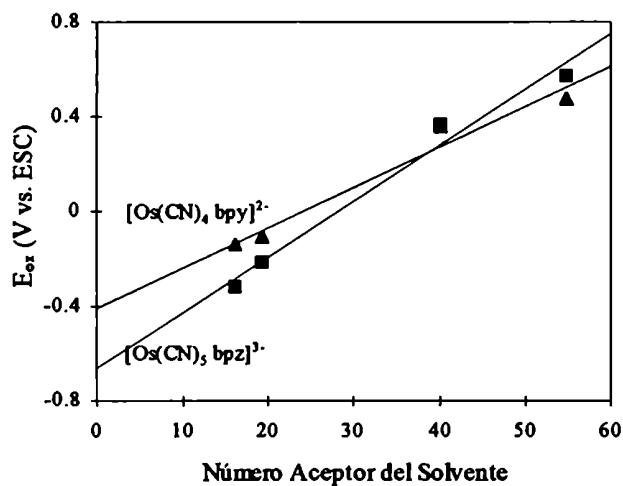
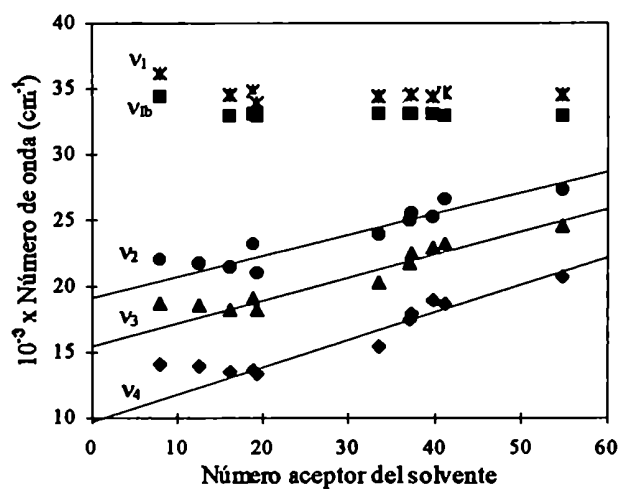


Figura 4.18 - Correlación de los potenciales E_{ox} con el número aceptor del solvente para los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpz}]^{3-}$.

confirmaría la hipótesis del desdoblamiento de simetría. Es probable que el fenómeno que origina las nuevas bandas en los complejos $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{bpy})]^{2-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{bpz})]^{3-}$ sea el mismo.

Los espectros en los distintos solventes muestran varias bandas que no presentan dependencia del solvente. La banda de menor energía, ν_1 (Tabla 4.1a), corresponde a una transición entre los orbitales π de la bipyridina ($\pi \rightarrow \pi^*$). Asignamos las transiciones a mayor energía como TCML hacia los orbitales π^* de los cianuros.

4.3.3 Efecto del solvente en las propiedades espectroscópicas y electroquímicas

La Figura 4.17 permite apreciar que la variación de la energía de las transiciones TCML para ambos complejos con el número aceptor del solvente (NA) es aproximadamente lineal. Un ajuste de los puntos experimentales para la banda de menor energía con una ecuación de primer orden en NA conduce a los parámetros presentados en la Tabla 4.9; los buenos valores de coeficiente de correlación confirman el carácter lineal de la dependencia. Ya hemos visto en el Capítulo 3 que en el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ las frecuencias de estiramiento del enlace N-O así como la energía de las bandas TCML presentaban una dependencia semejante.

La variación de E_{ox} con el número aceptor del solvente se presenta en la Figura 4.18; se aprecia que también en este caso la correlación es lineal. Los parámetros correspondientes se detallan en la Tabla 4.10, junto con los valores de otros complejos. Este efecto está vinculado a la estabilización del HOMO en solventes más aceptores cuando el metal está en estado de oxidación II.

En la Tabla 4.9 se observa que las pendientes para los complejos conteniendo cuatro- y cinco cianuros son del mismo orden. Este resultado es inesperado pues se ha encontrado, tanto en ciano-complejos^{75a,b,d} como en amino-complejos, que la sensibilidad al solvente depende del número de cianuros o aminos coordinados⁹³. Sin embargo, en la Tabla 4.10 sí se registra una mayor pendiente para los pentaciano-complejos, de acuerdo con lo esperado.

De la Tabla 4.10 se concluye también que, a igualdad de cianuros coordinados, los complejos de Os siempre presentan mayor sensibilidad al solvente que los análogos de Fe o de Ru. La mayor extensión radial de los orbitales del osmio permite un mayor solapamiento con los orbitales de los CN y, consecuentemente, una mayor retrodonación

Tabla 4.9 - Correlación de la energía de las TCML con el número aceptor del solvente.

Complejo	Pendiente (cm^{-1}/AN)	Ordenada al origen ($10^{-3} \times cm^{-1}$)	Factor de Correlación	Ref
$[Fe(CN)_4bpy]^{2-}$	151	12,1		75b
$[Ru(CN)_4bpy]^{2-}$	140	16,4	0,96	75d
$[Os(CN)_4bpy]^{2-}$	171	14,6	0,98	este trabajo
$[Fe(CN)_5dmpz]^{3-}$	150	14,6		75b
$[Os(CN)_5bpz]^{3-}$	175	15,2	0,95	este trabajo

Las correlaciones corresponden a la banda de menor energía, ν_4 .

Tabla 4.10 - Correlación de los potenciales E_{ox} con el número aceptor del solvente.

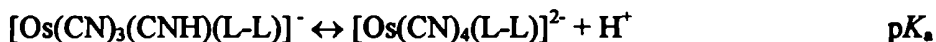
Complejo	Pendiente en mV/AN	Pendiente en cm^{-1}/AN	Ordenada al origen (V)	Factor de Correlación	Ref
$[Fe(CN)_4bpy]^{2-}$	14,8	119	-0,53		75b
$[Ru(CN)_4bpy]^{2-}$	16,6	134	-0,13	0,96	75d
$[Os(CN)_4bpy]^{2-}$	16,9	136	-0,40	0,96	este trabajo
$[Fe(CN)_5dmpz]^{3-}$	21,1	170	-0,88		75b
$[Os(CN)_5bpz]^{3-}$	23,5	190	-0,66	0,97	este trabajo

Tabla 4.11 - pK_a de los cianuros coordinados,

Complejo	pK (CN coordinado)	Ref
$[Ru(CN)_4bpy]^{2-}$	1,8	95
$[Os(CN)_4bpy]^{2-}$	2,2	este trabajo
$[Fe(CN)_5pz]^{3-}$	1,9	39
$[Ru(CN)_5pz]^{3-}$	0,4	23
$[Os(CN)_5bpz]^{3-}$	2,2	este trabajo

π . Esta mayor densidad electrónica sobre los cianuros aumenta su carácter básico y la magnitud de la interacción con el solvente.

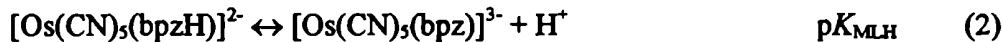
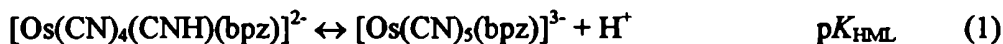
Una confirmación adicional del mayor carácter básico de los cianuros en los complejos de Os proviene de la medición espectrofotométrica de los pK_a de los cianuros protonados, de acuerdo con la siguiente ecuación:



La Tabla 4.11 contienen los pK_a de los cianuros coordinados en varios complejos de metales d^6 de bajo espín. Compararemos el pK_a del $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$ con los pK_a de los complejos $[M(CN)_5pz]^{3-}$, ya que los complejos de bpz de Fe y Ru no se encuentran caracterizados. La sustitución de un H por una pirazina no modifica mayormente el pK_a del N expuesto ($pK_a(pz) = 0,55$,²³ $pK_a(bpz) = 0,45$)⁹⁶.

En el caso de los complejos $[M(CN)_4bpy]^{2-}$ es el complejo de osmio el que presenta los cianuros más básicos. Para los complejos $[M(CN)_5L]^{3-}$ se aprecia una tendencia similar.

En los complejos de pirazina (o bpirazina) hay otro sitio de protonación disponible y debemos considerar los siguientes equilibrios.



Las primeras dos ecuaciones corresponden a la formación de complejos monoprotonados y ocurren simultáneamente en solución.

La titulación espectrofotométrica (Figura 4.2) nos permite calcular los espectros de las especies involucradas en el equilibrio ácido-base, tal como se muestra en la Figura 4.19, además de los valores de pK_a . Analizando los espectros obtenidos para la especie protonada podemos evaluar cual de los equilibrios (1 ó 2) tiene mayor importancia. En la Figura 4.19b se muestra el desplazamiento del máximo de absorción hacia el UV, en forma similar a lo observado en la Figura 4.19a. Este comportamiento es característico para la protonación en un cianuro³⁹ y por lo tanto concluimos que predomina el equilibrio 1. A partir de la muy baja absorbancia en 600 nm (donde esperamos la TCML para la bpz protonada) estimamos que menos del 10 % de la especie protonada tiene el protón en la

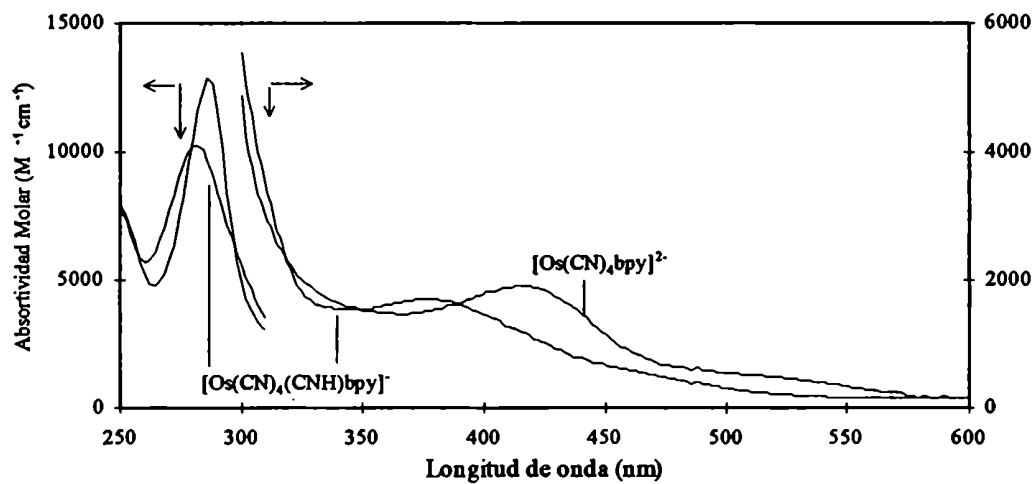


Figura 4.19a - Espectros electrónicos del $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{bpy})]^{2-}$ y del $[\text{Os}(\text{CN})_3(\text{CNH})\text{bpy}]^{-}$

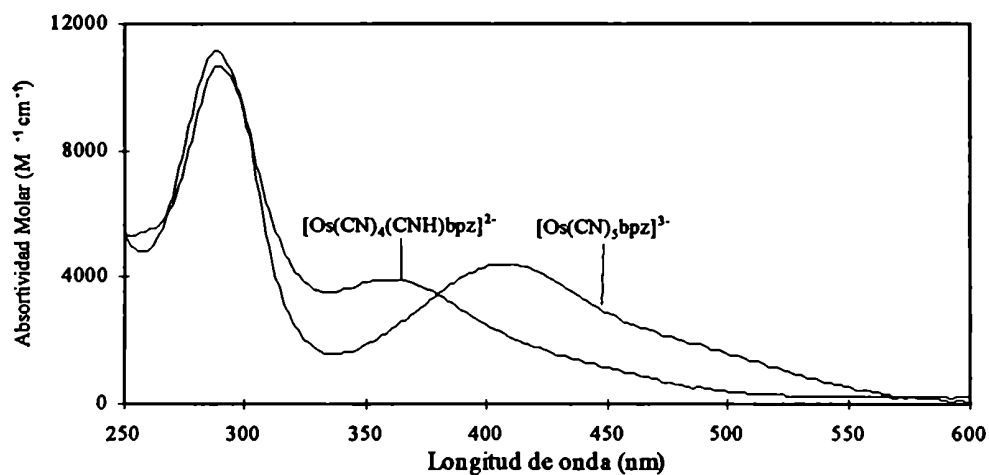


Figura 4.19b - Espectros electrónicos del $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{bpz})]^{3-}$ y del $[\text{Os}(\text{CN})_4(\text{CNH})\text{bpz}]^{2-}$

bipirazina. Esto justifica asignar el $\text{p}K_a$ de la Tabla 4.11 como el correspondiente al cianuro coordinado.

A pesar de que las evidencias anteriores indican una menor retrodonación π hacia los cianuros en solventes menos aceptores, no se observan diferencias significativas en la frecuencia de estiramiento de los cianuros, $\nu(\text{CN})$, al variar el solvente (Figura 4.4). Esto puede deberse a la existencia de una mayor interacción π -dadora desde los cianuros al metal, cuya consecuencia debe ser la disminución de $\nu(\text{CN})$, compensando así el aumento que se espera por la menor interacción con el solvente. Es probable también que al ser el enlace CN muy fuerte, pequeñas variaciones en la población de los orbitales no afecten significativamente a la frecuencia.

4.3.4 Propiedades fotofísicas.

Las propiedades fotofísicas de una serie de complejos de fórmula general $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{X}_4]$ y $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{fen})\text{X}_4]$ en acetonitrilo han sido estudiadas por Meyer y cols.,⁸⁴ quienes encontraron las siguientes correlaciones entre las propiedades fotofísicas de interés con las propiedades del estado fundamental:

La energía de emisión (E_{em}) varía linealmente con la energía de absorción (E_{abs}).

E_{em} varía linealmente con $(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})$ donde E_{ox} es el potencial redox para la oxidación del Os^{II} y E_{red} es el potencial redox para la reducción de la fen).

Los potenciales de oxidación del estado excitado (E'_{ox}) dependen linealmente de E_{ox} . (E'_{ox} se calcula como $E_{\text{ox}} - E_{\text{em}}(0-0)$, donde $E_{\text{em}}(0-0)$ es la diferencia de energía entre los niveles vibracionales 0 del estado fundamental y excitado).

El $\ln \tau$ (τ = tiempo de vida media del estado excitado) varía linealmente con E_{ox} .

ϕ_{em} (rendimiento cuántico de emisión) varía linealmente con E_{ox} .

La primera conclusión indica que la energía de reorganización del solvente es aproximadamente constante para todos los complejos de la serie. La segunda está vinculada a que el estado excitado es un estado de transferencia de carga metal ligante.

La dependencia de las propiedades del estado excitado con E_{ox} puede explicarse analizando la magnitud de la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado. Cuanto mayor es esta separación, menor es el solapamiento entre las funciones

vibracionales de ambos estados y menor es la constante de decaimiento no radiativa; consecuentemente, el tiempo de vida es más largo y el rendimiento cuántico de emisión es mayor. A esta conclusión se la conoce como ley de la diferencia de energía (“energy gap law”).⁹ Al variar X en la serie de complejos $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{fen})\text{X}_4]$, las energías de los estados fundamental y excitado se modifican en la misma dirección, aunque la del estado excitado lo hace en menor grado. Consecuentemente, E_{ox} mide no sólo la variación de la energía en el estado fundamental sino también la diferencia entre ambos estados y, a través de la ley de la diferencia de energía, las propiedades del estado excitado. Todas estas correlaciones valen siempre que la naturaleza de los estados fundamental y excitado no varíen mucho, lo que se cumple en complejos que contienen el mismo metal y poseen cromóforos muy relacionados. Cuando comparamos complejos distintos, las correlaciones anteriores nos sugieren que las propiedades fotofísicas quedarán determinadas por E_{abs} , E_{ox} y τ .

Las propiedades fotofísicas del $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ en agua (Tabla 4.4) coinciden con lo esperado a partir de las correlaciones obtenidas para la serie $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{X}_4]$ e indican que los estados excitados de estos complejos son muy similares. El valor de E_{ox} medido para el anión $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ (0,47 vs ECS) indica que la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado es muy pequeña y la constante de decaimiento no radiativo será grande, lo cual explica la corta vida del estado excitado y los bajos rendimientos cuánticos de emisión. A partir de E_{ox} podemos calcular el potencial redox del estado excitado, E'_{ox} , según:⁹

$$E'_{\text{ox}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{em}}(0-0)$$

Se estimó un límite superior para $E_{\text{em}}(0-0)$, considerándolo igual a E_{em} (LiCl 9 M, 77°K). Usando estas ecuaciones podemos estimar E'_{ox} para $[\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ como igual a -1,67 V, lo que indica que el estado excitado es fuertemente reductor.

En otros solventes disminuye E_{ox} y podemos prever que también disminuirá la diferencia de energía entre los estados excitado y fundamental. En consecuencia, τ disminuye también y por ello no pudimos detectar emisión en estos solventes. Otro factor a ser tenido en cuenta en la comparación de estos valores con los del complejo $[\text{Ru}(\text{CN})_4\text{bpy}]^{2-}$ (Tabla 4.4), es la mayor constante de acoplamiento espín-orbital del Os, que aumenta la probabilidad de cruce entre estados y consecuentemente el valor de la constante de decaimiento no radiativo, disminuyendo la vida media del estado excitado.⁹

A bajas temperaturas (77°K) ambos complejos emiten. La energía de emisión se desplaza en ambos casos a hacia mayores energías. El origen de este corrimiento está en que a bajas temperaturas el solvente no puede acomodarse a la nueva distribución electrónica del estado excitado y consecuentemente la energía de este es mayor.⁹ La magnitud de la diferencia de energía de emisión a temperatura ambiente y a baja temperatura es otra manifestación de la importante interacción que tiene el estado fundamental con el solvente. La energía de la emisión a baja temperatura también es sensible al solvente, aunque menos que la energía de absorción.

4.4 Conclusiones

Las propiedades de los complejos de osmio analizadas en este capítulo ponen una vez más de manifiesto la mayor capacidad dadora π del osmio con respecto al hierro o al rutenio. Los pK_a de los cianuros coordinados, la dependencia de los espectros electrónicos y de los potenciales redox con el solvente y los potenciales de reducción de los ligantes heterocíclicos son algunas manifestaciones de este efecto.

Las propiedades del cianuro como ligante cambian significativamente con el número aceptor del solvente. En solventes con un número aceptor alto (agua), el cianuro se comporta como un aceptor π , mientras que en solventes con un número aceptor bajo (acetonitrilo), se comporta como un dador π . Este efecto es particularmente importante para el $[Os(CN)_5bpz]^{3-}$, y permite suponer que los pentaciano-L-osmatos disueltos en solventes poco aceptores han de presentar una química tan rica como la desarrollada para la penta-aminas de osmio, que está gobernada por la alta capacidad donora del Os(II) hacia el sexto ligante L.

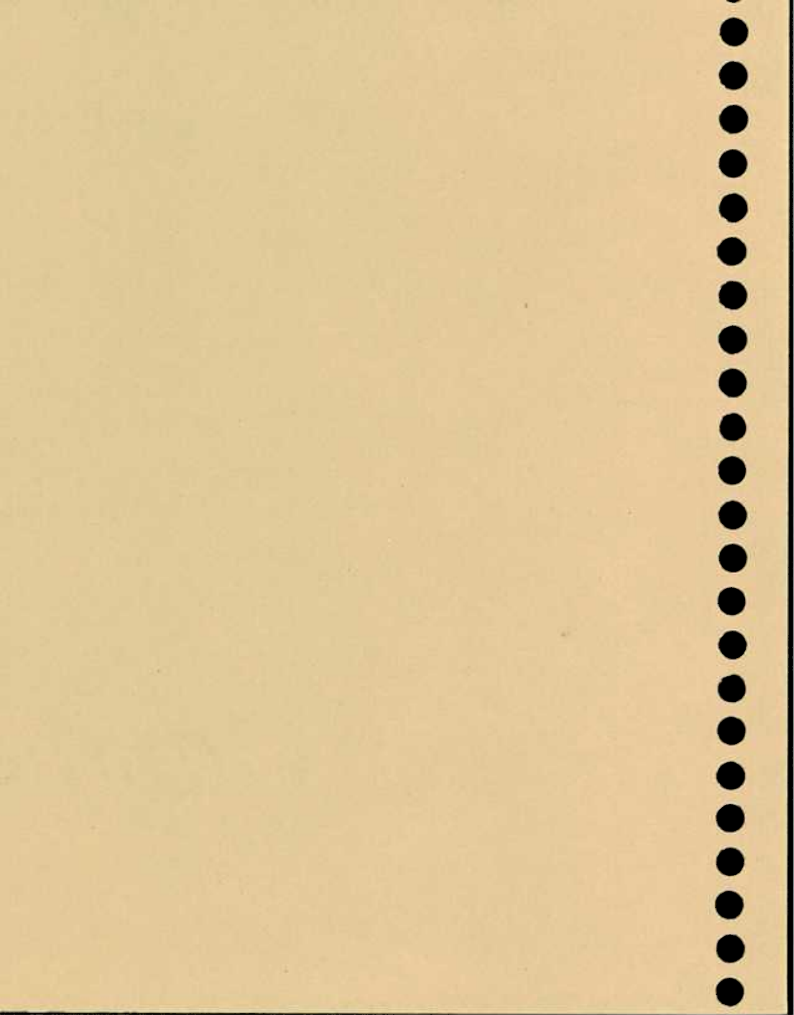
La vida media medida para el $[Os(CN)_4bpy]^{2-}$ es algo corta como para que este complejo pueda ser útil como fotosensibilizador.⁸ Por otra parte, presenta un espectro de absorción muy extendido hacia bajas energías y su estado excitado se comporta como un reductor fuerte. Además, muestra una considerable fotoestabilidad, debido probablemente a que los estados d-d se encuentran a muy alta energía. Estas propiedades sugieren que podría usarse como un bloque para construir arreglos supramoleculares polimetálicos,⁵ combinando la posibilidad de establecer puentes a través de los cianuros con las propiedades de absorción del cromóforo y la fotoestabilidad del complejo.

Capítulo 5

Reactividad de Complejos Binucleares

La reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{ciano-piridinaFe}^{\text{II}}(\text{NC})_5]^-$

con Peroxidisulfato



5.1 Introducción

Desde la preparación del complejo de Creutz y Taube $[(\text{Ru}(\text{NH}_3)_2)_2\text{pz}]^{5+}$,⁹⁷ se han publicado gran cantidad de trabajos sobre complejos binucleares.⁹⁸ En contraste con el énfasis otorgado a los aspectos estructurales de dichos complejos, (en particular a las especies de valencia mixta),⁹⁹ mucho menos es lo que se sabe respecto a su reactividad redox. Ya en 1984, Taube preanunciaba que los complejos binucleares de valencia mixta podían tal vez constituirse en especies interesantes en la comprensión de los procesos multielectrónicos de transferencia de carga. En efecto, la catálisis requiere que dichos procesos transcurran con bajas energías de reorganización, y era previsible que la presencia cercana de dos metales pudiese facilitar procesos rápidos de intercambio de dos electrones, aunque de a uno por vez.¹⁰⁰

El propósito del presente capítulo es estudiar el mecanismo de la oxidación de los complejos binucleares $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con peroxidisulfato. Usaremos la abreviatura 3Cp ó 4Cp para identificar a la cianopiridina con el grupo nitrilo en la posición 3 ó 4. El peroxidisulfato ha sido empleado desde los primeros estudios sistemáticos de reactividad redox, iniciados con algunos complejos puenteados que contienen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}]$ en sus fragmentos metálicos.¹⁶ La selección de la cianopiridina se relaciona con su uso en los últimos años como ligante puente tanto en sistemas bimetalicos como en agregados polinucleares supramoleculares, acerca de los cuales existe interés por sus propiedades de transferencia de electrones y/o energía a nivel intramolecular y en procesos fotoquímicos.^{17,101,102,103} En los complejos que analizaremos en este capítulo, la cianopiridina coordina con el hierro a través de la piridina y al rutenio por vía del grupo nitrilo. Algunos de los puntos de interés que intentaremos aclarar al estudiar este mecanismo de reacción son:

¿Cuántos electrones se transfieren simultáneamente, siendo que tanto el reductor como el oxidante pueden intercambiar dos electrones?

Si se transfiere un sólo electrón, ¿Cuál de los metales cede en primer lugar el electrón?

¿Qué factores termodinámicos o cinéticos controlan el proceso anterior?

¿Puede caracterizarse el espectro electrónico del producto de oxidación de un electrón? ¿Presenta una transición de transferencia de carga metal-metal (TCMM)?

Como el complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ es asimétrico, el producto de oxidación de un electrón puede presentar isomería electrónica. ¿Cómo participa cada isómero en el mecanismo de oxidación?

¿Cuál es el papel del ligante puente en la transferencia electrónica?

5.2 Antecedentes

La química de los complejos binucleares puenteados por cianopiridinas

Uno de los objetivos de este capítulo es el de determinar las constantes de velocidad de las siguientes reacciones:



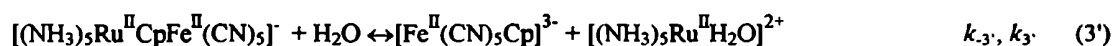
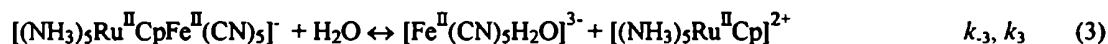
En las ecuaciones 1 y 2 asignamos provisoria y arbitrariamente la distribución electrónica de la especie parcialmente oxidada, hasta que avancemos en la caracterización de la misma. En efecto, ésta tiene dos isómeros electrónicos que están en equilibrio



Las reacciones 1 y 2 no pueden estudiarse sin considerar otros procesos, que deben ser tenidos en cuenta en el análisis. Ellos son:

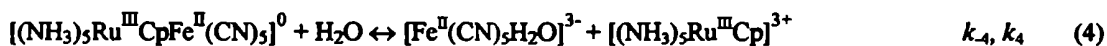
5.2.1 El equilibrio disociación-formación de los complejos binucleares

El complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ puede disociarse de dos formas distintas:



Esta reacción ha sido investigada para la 4-cianopiridina y se ha observado que predomina la reacción 3,¹⁷ en general la disociación de ligantes L en complejos de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ es mucho más rápida que en complejos de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}]^{n+}$.^{11,104}

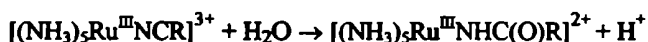
Los complejos binucleares en los otros estados de oxidación [Fe(II)-Ru(III)], [Fe(III)-Ru(II)] y [Fe(III)-Ru(III)] también están sujetos a equilibrios de formación-disociación. Puede preverse que la disociación de ligantes de un centro metálico con estado de oxidación (III) sea mucho más lenta; por ello, tendrá una participación menor en los mecanismos que estudiaremos. Por todo lo anterior, sólo consideraremos adicionalmente la disociación del Fe(II) en el complejo de valencia mixta:



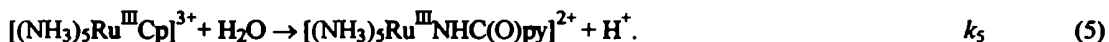
Las reacciones 3 y 4 han sido también investigadas recientemente por Almaraz,¹⁷ tanto para la 3Cp como para la 4Cp. La reacción 4, no obstante, ofrece un comportamiento peculiar que hemos estudiado detenidamente en este trabajo.

5.2.2 Hidrólisis del grupo nitrilo coordinado

Una reacción importante que afecta a los complejos de (NH₃)₅Ru^{III} unidos a un grupo nitrilo es la hidrólisis de este grupo a amido,¹⁰⁵ según la siguiente reacción:



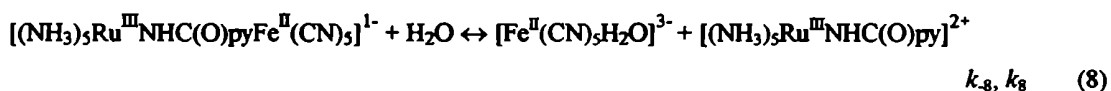
Los complejos de 3Cp y 4Cp presentan esta reacción (ecuación 5), que ha sido estudiada por Yeh y colaboradores,¹⁰⁶ así como por Almaraz.¹⁷



Puede entonces preverse que los complejos binucleares parcial- y totalmente oxidados reaccionen similarmente, según las ecuaciones 6 y 7, respectivamente:



La reacción 6 sugiere otro equilibrio formación-disociación que involucra un centro Fe(II) y que por lo tanto deberemos considerar:



Las reacciones 6-8 han sido investigadas por Yeh,¹⁰⁶ pero la caracterización y el rol de cada proceso no aparecen claramente dilucidados. En este trabajo se obtienen

evidencias claras acerca de los mecanismos de las reacciones de hidrólisis, que aparecen acopladas con las reacciones de oxidación.

5.2.3 Reacciones Redox

Para interpretar los mecanismos también debemos considerar los equilibrios redox que se establecen entre los distintos complejos metálicos (mono- o binucleares) mediante procesos de esfera externa. De todos ellos, uno importante para nuestro sistema es el que involucra al ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$:

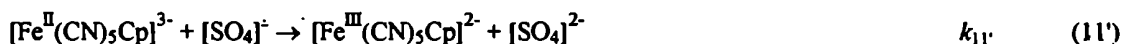
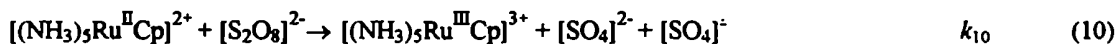


El esquema cinético debe incluir también reacciones que den cuenta del destino final de los radicales sulfato formados en las reacciones 1 y 2:



Como ambas son reacciones de radicales supondremos que están controladas difusionalmente y que el valor de las constantes es del orden de $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, el peroxidisulfato también puede reaccionar con los complejos mononucleares:



Las reacciones 10 y 11 son las que determinan la velocidad de reacción y supondremos, como antes, que las reacciones 10' y 11' están controladas por difusión y que sus constantes son $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estos procesos han sido estudiados por Almaraz¹⁷ y los resultados se informan en la Tabla 5.1, donde se incluyen las constantes cinéticas de todas las reacciones para los iones conteniendo 3Cp y 4Cp.

Tabla 5.1a - Reacciones elementales de los Complejos de 4-cianopiridina y 4-isonicotinamido.

Reacción	$k_{directa}$	$k_{inversa}$	K_{eq}	Ref
1 $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(CN)_5] + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^-$	$6,5 \times 10^2$			este trabajo
1' $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(CN)_5] + [SO_4]^- \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			id.
2 $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{III}(CN)_5]^+ + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^-$	$3,7 \times 10^2$			id.
2' $[(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{II}(CN)_5]^0 + [SO_4]^- \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{III}(CN)_5]^+ + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			id.
3 $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(CN)_5] + H_2O \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + [Ru^{II}(NH_3)_54Cp]^{2+}$	$2,36 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^3$	$6,8 \times 10^5$	17
4 $[(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{II}(CN)_5]^0 + H_2O \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + [Ru^{III}(NH_3)_54Cp]^{3+}$	2×10^{-2}	$4,2 \times 10^3$	$4,2 \times 10^6$	17
5 $[(NH_3)_5Ru^{III}4Cp]^{3+} + H_2O \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)py]^{2+} + H^+$	$2,85 \times 10^{-3}$		—	106
6 $[(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{II}(CN)_5]^0 + H_2O \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{II}(CN)_5]^- + H^+$	$2,36 \times 10^{-3}$			17 - 106
7 $[(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{III}(CN)_5]^+ + H_2O \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{III}(CN)_5]^0 + H^+$	$2,37 \times 10^{-3}$			este trabajo
8 $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{II}(CN)_5]^- + H_2O \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + [Ru^{III}(NH_3)_5NHC(O)py]^{2+}$	1×10^{-3}	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^6$	106
9 $[(NH_3)_5Ru^{III}4Cp]^{3+} + [Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 \leftrightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}4Cp]^{2+} + [Fe^{II}(CN)_5^I H_2O]^{2-}$	$6,5 \times 10^7$	$2,7 \times 10^4$	$2,4 \times 10^3$	este trabajo
10 $[(NH_3)_5Ru^{II}4Cp]^{2+} + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}4Cp]^{3+} + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^-$	2×10^3			17
10' $[(NH_3)_5Ru^{II}4Cp]^{2+} + [SO_4]^- \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}4Cp]^{3+} + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			este trabajo
11 $[Fe^{II}(CN)_54Cp]^3 + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[Fe^{III}(CN)_54Cp]^{2-} + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^-$	1.0			17
11' $[Fe^{II}(CN)_54Cp]^3 + [SO_4]^- \rightarrow$ $[Fe^{III}(CN)_54Cp]^{2-} + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			este trabajo
12 $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + Mepz^+ \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5Mepz]^{2+}$	$2,82 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^3$	$8,5 \times 10^6$	28
13 $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(CN)_5]^- + [(NH_3)_5Ru^{III}4Cp^{III}(CN)_5]^+ \leftrightarrow$ $2 [(NH_3)_5Ru^{III}4CpFe^{II}(CN)_5]^0$	$2,1 \times 10^6$	$4,0 \times 10^3$	$5,2 \times 10^2$	este trabajo

Las $k_{directa}$ para las reacciones 1, 1', 2, 2', 9, 10, 10', 11, 11', 12 y 13 y las $k_{inversa}$ de las reacciones 3, 4, 8, 9 y 13 están en $M^{-1} s^{-1}$. Las $k_{inversa}$ para las reacciones 3, 4, 5, 6, 7 y la $k_{inversa}$ para la reacción 12 están en s^{-1} .

Tabla 5.1b - Reacciones elementales de los Complejos de 3-cianopiridina y 3-isonicotinamido.

	Reacción	$k_{directa}$	$k_{inversa}$	K_{eq}	Ref
1	$[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5] + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^{\cdot}$	$6,3 \times 10^2$			este trabajo
1'	$[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5] + [SO_4]^{\cdot} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			id.
2	$[(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{III}(CN)_5]^+ + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^{\cdot}$	$6,0 \times 10^2$	-		id.
2'	$[(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{III}(CN)_5]^0 + [SO_4]^{\cdot} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{III}(CN)_5]^+ + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			id.
3	$[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5] + H_2O \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + [(NH_3)_5Ru^{II}3Cp]^{2+}$	$3,93 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^3$	$4,8 \times 10^5$	17
4	$[(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{II}(CN)_5]^0 + H_2O \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + [(NH_3)_5Ru^{III}3Cp]^{3+}$	$\sim 1 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^2$	$4,2 \times 10^6$	id.
5	$[(NH_3)_5Ru^{III}3Cp]^{3+} + H_2O \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)py]^{2+} + H^{\cdot}$	$4,39 \times 10^{-3}$	-		106
6	$[(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{II}(CN)_5]^0 + H_2O \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{II}(CN)_5] + H^{\cdot}$	$1,3 \times 10^{-3}$	-		17,106
7	$[(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{III}(CN)_5]^0 + H_2O \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{III}(CN)_5] + H^{\cdot}$	$2,37 \times 10^{-3}$	-		este trabajo
8	$[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{II}(CN)_5]^0 + H_2O \leftrightarrow$ $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 + [Ru^{III}(NH_3)_5NHC(O)py]^{3+}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^3$	1×10^6	106
9	$[(NH_3)_5Ru^{III}3Cp]^{3+} + [Fe^{II}(CN)_5H_2O]^3 \leftrightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{II}3Cp]^{2+} + [Fe^{II}(CN)_5H_2O]^{2-}$	$4,38 \times 10^7$	$3,94 \times 10^3$	$1,11 \times 10^3$	este trabajo
10	$[(NH_3)_5Ru^{II}3Cp]^{2+} + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}3Cp]^{3+} + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^{\cdot}$	$4,4 \times 10^3$	-		17
10'	$[(NH_3)_5Ru^{II}3Cp]^{2+} + [SO_4]^{\cdot} \rightarrow$ $[(NH_3)_5Ru^{III}3Cp]^{3+} + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			este trabajo.
11	$[Fe^{II}(CN)_53Cp]^3 + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow$ $[Fe^{III}(CN)_53Cp]^{2+} + [SO_4]^{2-} + [SO_4]^{\cdot}$	1,3			17
11'	$[Fe^{II}(CN)_53Cp]^3 + [SO_4]^{\cdot} \rightarrow$ $[Fe^{III}(CN)_53Cp]^{2+} + [SO_4]^{2-}$	1×10^9			este trabajo
13	$[(NH_3)_5Ru^{II}3CpFe^{II}(CN)_5] + [(NH_3)_5Ru^{III}3Cp^{III}(CN)_5]^+ \leftrightarrow$ $2 [(NH_3)_5Ru^{III}3CpFe^{II}(CN)_5]^0$	$4,3 \times 10^5$	$1,9 \times 10^4$	$2,26 \times 10^1$	id.

Las $k_{directa}$ para las reacciones 1, 1', 2, 2', 9, 10, 10', 11, 11', 12 y 13 y las $k_{inversa}$ de las reacciones 3, 4, 8, 9 y 13 están en $M^{-1} s^{-1}$. Las $k_{inversa}$ para las reacciones 3, 4, 5, 6, 7 y la $k_{inversa}$ para la reacción 12 están en s^{-1} .

Tabla 5.2a - Potenciales Redox de los Complejos de 4-cianopiridina y 4-isonicotinamido.

Complejo	E^0 (V vs ENH)	Ref
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}4\text{Cp}]^{2+/3+}$	0,62	17
$[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_54\text{Cp}]^{3-/2-}$	0,54	id.
$[(\text{NH}_3)_3\text{Ru}^{\text{II/III}}4\text{-NHC(O)Py}]^{1+/2+}$	0,012	106
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]^{1-/0}$	0,50	17, este trabajo
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}4\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{0/1+}$	0,66	id.
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}4\text{-NHC(O)PyFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{2-/1-}$	-0,008	106

Tabla 5.2b - Potenciales Redox de los Complejos de 3 cianopiridina y 3-isonicotinamido.

Complejo	E^0 (V vs ENH)	Ref
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}3\text{Cp}]^{2+/3+}$	0,57	106
$[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_53\text{Cp}]^{3-/2-}$	0,53	17
$[(\text{NH}_3)_3\text{Ru}^{\text{II/III}}3\text{-NHC(O)Py}]^{1+/2+}$	0,002	106
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{CpFe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]^{1-/0}$	0,52	17, este trabajo
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}3\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{0/1+}$	0,60	id.
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}3\text{-NHC(O)PyFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{2-/1-}$	-0,013	106

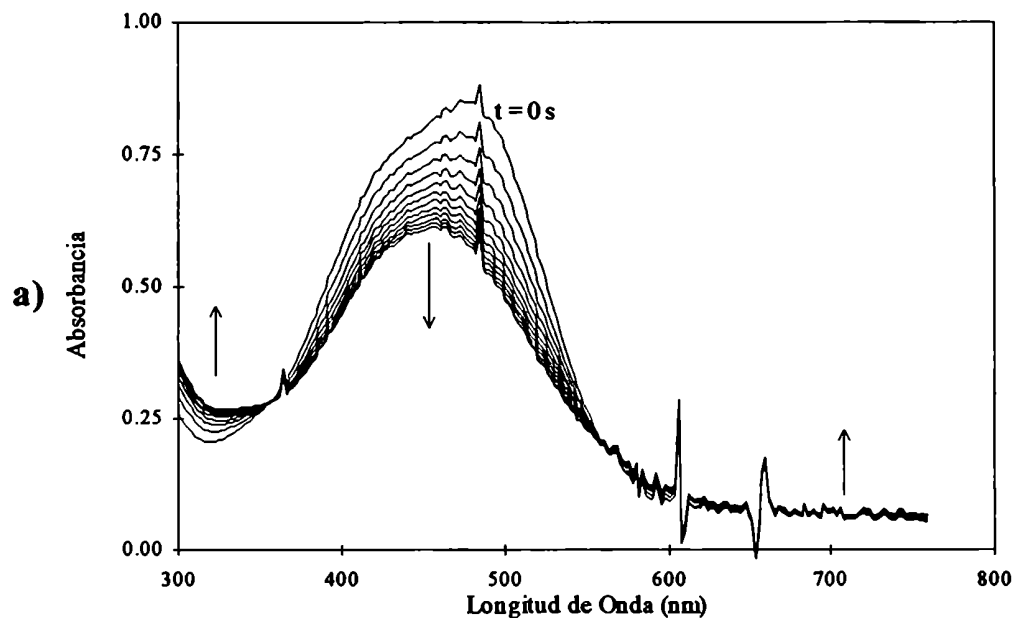
Tabla 5.3a - Transiciones de transferencia de carga en complejos mono- y binucleares de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ o $\text{Ru}^{\text{II/III}}$, conteniendo 4-cianopiridina y 4-isonicotinamido.

Complejo	λ_{max} (nm)	Absortividad Molar, $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Asignación	Ref
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$	425	7600	TCML (Ru-4Cp)	17
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp}]^{3+}$	395	1300	TCLM (4Cp-Ru)	este trabajo
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54\text{Cp}]^{3-}$	477	5700	TCML (Fe-4Cp)	113
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_54\text{Cp}]^{2-}$	420	1200	TCLM (4Cp-Fe)	17
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$	480	7000	TCML (Fe-4Cp)	este trabajo
	418	3600	TCML (Ru-4Cp)	id.
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$	938	850	TCMM' (Ru-Fe)	id.
	460	7000	TCML (Ru-4Cp)	id.
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^+$	280	10000	TCLM (4Cp-Ru)	id.
	430	4000	TCLM (4Cp-Fe)	id.
	460	4200	TCLM (4Cp-Fe)	id.
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_54\text{-NHC(O)Py}]^{2+}$	386	3200	TCLM (L-Ru)	106
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{-NHC(O)PyFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$	398	7000	TCLM (L-Ru)	id.

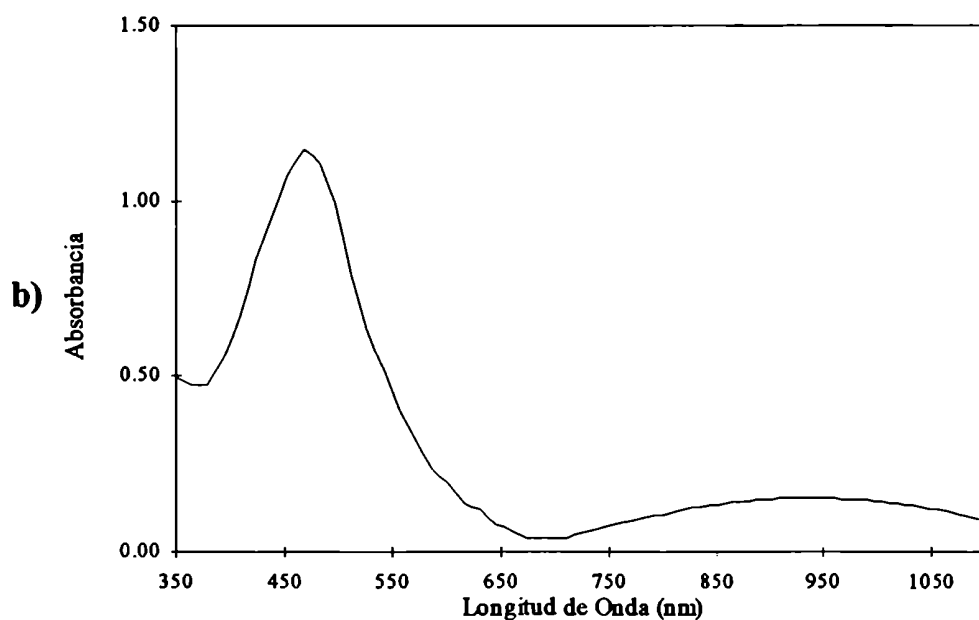
Tabla 5.3b - Transiciones de transferencia de carga en complejos mono- y binucleares de $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ o $\text{Ru}^{\text{II/III}}$, conteniendo 3-cianopiridina y 3-isonicotinamido.

Complejo	λ_{max} (nm)	Absortividad Molar, $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Asignación	Ref
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{Cp}]^{2+}$	401	5620	TCML (Ru-3Cp)	17
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}3\text{Cp}]^{3+}$	390	2800	TCLM (3Cp-Ru)	este trabajo
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_53\text{Cp}]^{3-}$	414	3200	TCML (Fe-3Cp)	113
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_53\text{Cp}]^{2-}$	410	1000	TCLM (3Cp-Fe)	17
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$	401	9500	TCML (Fe-3Cp) ^a	este trabajo
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$	405	8000	TCML (Ru-3Cp) ^b	id.
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}3\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{1+}$	395	3600	TCLM (3Cp-Fe)	id.
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_53\text{-NHC(O)Py}]^{2+}$	387	3600	TCLM (L-Ru)	106
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}3\text{-NHC(O)PyFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$	389	6700	TCLM (L-Ru)	id.

^aLa transición TCML (Ru-3Cp) debe estar solapada a menores longitudes de onda. ^bDado que existe una concentración significativa del isómero $[\text{Ru}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}]$, esta banda debe contener también la transición TCML (Fe-3Cp).



0 - 90 segundos (un espectro cada 4 segundos)



Espectro a los 80 segundos

Figura 5.1 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{4CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato. $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 1.04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 0,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

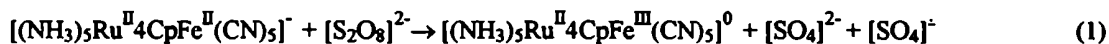
En la Tabla 5.3 se informan las características más importantes de los espectros electrónicos (máximos de absorción y absortividades molares) para todas las especies que participan de las reacciones descritas. En algunos casos esta información proviene del análisis cinético que desarrollaremos en las secciones 5.3 y 5.4. Una discusión del origen e interpretación de las bandas se encuentra en la sección 5.5.

5.3 La reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{4-cianopiridinaFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con Peroxidisulfato de Potasio

5.3.1 Resultados cinéticos

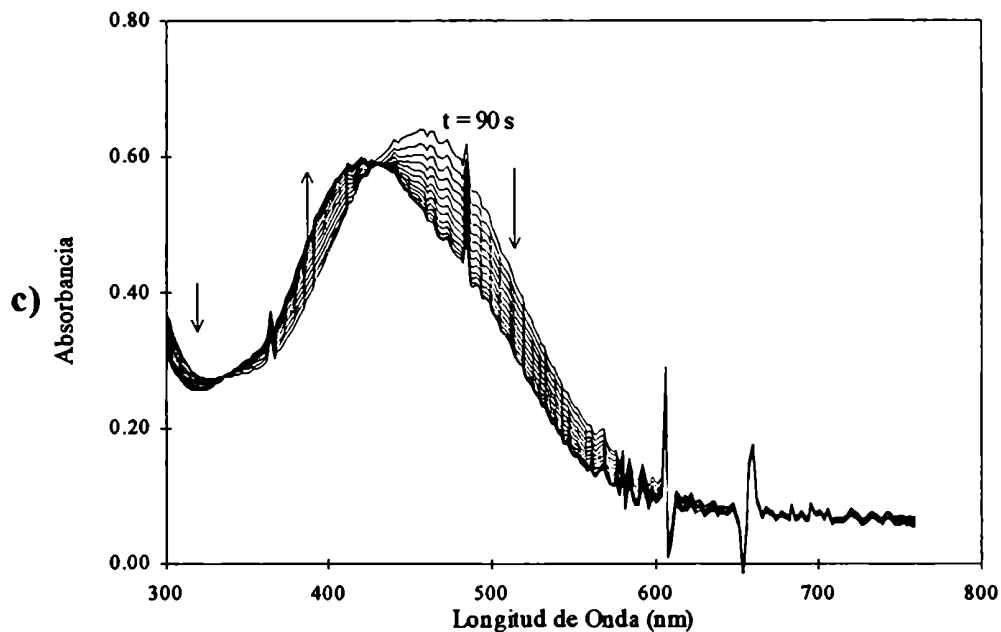
5.3.1.1 La reacción con un equivalente de peroxidisulfato

En esta sección indicaremos las concentraciones empleadas en los experimentos como concentraciones totales de $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}]$; en la próxima sección analizaremos la especiación de las soluciones empleadas. La Figura 5.1a muestra los espectros sucesivos (hasta los 90 segundos) obtenidos al mezclar soluciones equimolares de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{4CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ (de aquí en adelante, R_4) y peroxidisulfato ($[\text{Fe}^{\text{II}}] = 1,04 \times 10^{-4}$ M, $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 0,98 \times 10^{-4}$ M, $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-} = 5 \times 10^{-5}$ M); la banda asimétrica de R_4 (máximo en 486 nm y hombro en 420 nm) decae y se transforma en una banda simétrica centrada en 460 nm. Esta transformación tiene lugar manteniendo puntos isosbéticos en 355 y 556 nm. El aumento de la absorbancia en la zona de menor energía corresponde a la formación de una nueva banda ancha centrada en 938 nm, tal como se observa en la Figura 5.1b (que corresponde a un experimento independiente). Los cambios en la absorbancia para longitudes de onda mayores de 600 nm sugieren la presencia de un complejo binuclear con los centros metálicos en distintos estados de oxidación, ya que en esta región suelen aparecer las bandas asociadas a transiciones electrónicas entre orbitales asociados a los metales. Entonces, los espectros de la Figura 5.1a deben corresponder a la oxidación de un electrón de R_4 para dar un compuesto de intervalencia (de aquí en adelante M_4), según la ecuación 1:

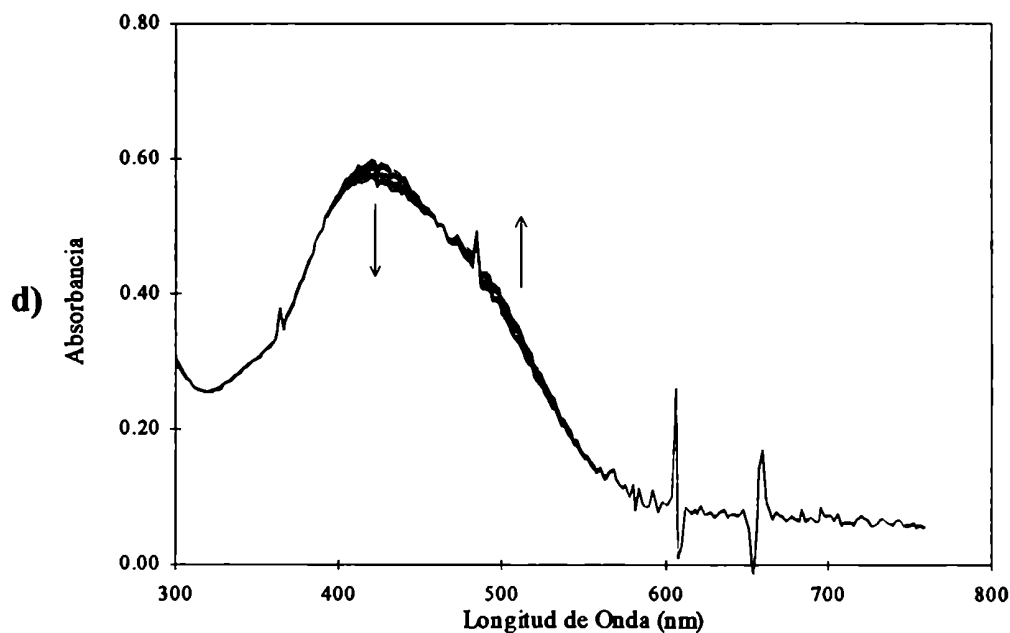


Recordemos que la distribución electrónica de M_4 ha sido asignada arbitrariamente, por ahora.

Para tiempos mayores, la Figura 5.1c muestra la disminución de todas las bandas de M_4 para dar lugar a una banda en 425 nm y un hombro en 470 nm. Entre las especies que



90 - 600 segundos (un espectro cada 40 segundos)



600 - 2200 segundos (un espectro cada 80 segundos)

Figura 5.1 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato. $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 1.04 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 0,98 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

tienen una banda a la primera longitud de onda se destaca el complejo mononuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ (Tabla 5.2), sugiriendo que las reacciones principales en este período involucran la disociación del complejo binuclear (ecuación 4), seguida de la reacción redox entre los complejos mononucleares (ecuación 9):



La absorbancia máxima observada en 425 nm indica que ~ el 90% del rutenio presente inicialmente se encuentra en ese momento como $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$

En la Figura 5.1d observamos que la banda en 425 nm comienza a decaer, indicando la desaparición del complejo mononuclear de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$, a la par que aumenta la intensidad del hombro en 470 nm. Nuevamente, analizando los espectros de las posibles especies que pueden aparecer en solución, concluimos que este cambio se debe a la regeneración de R_4 a partir de los complejos mononucleares de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ (ecuación 3):



Finalmente, también debemos tener en cuenta la hidrólisis de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp}]^{3+}$ (ecuación 5):

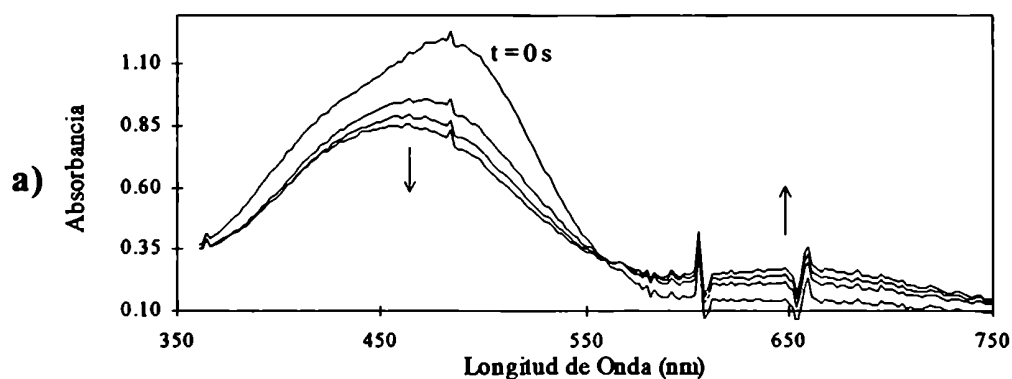


El análisis que hemos efectuado de los procesos en la Figura 5.1 sugiere que el ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ tiene una importante participación en el mecanismo de reacción. Para confirmarla, hemos repetido el experimento de la Figura 5.1, pero con el agregado previo de N-metilpirazinio (Mepz^+) como nitrato ($2,3 \times 10^{-2}$ M). En estas condiciones, el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ reacciona competitivamente según la ecuación 12.²⁸

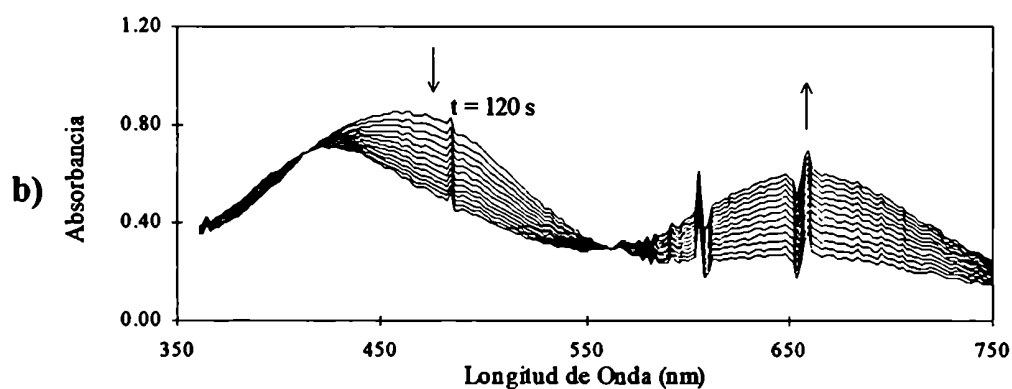


y la anteriormente presentada ecuación 9.

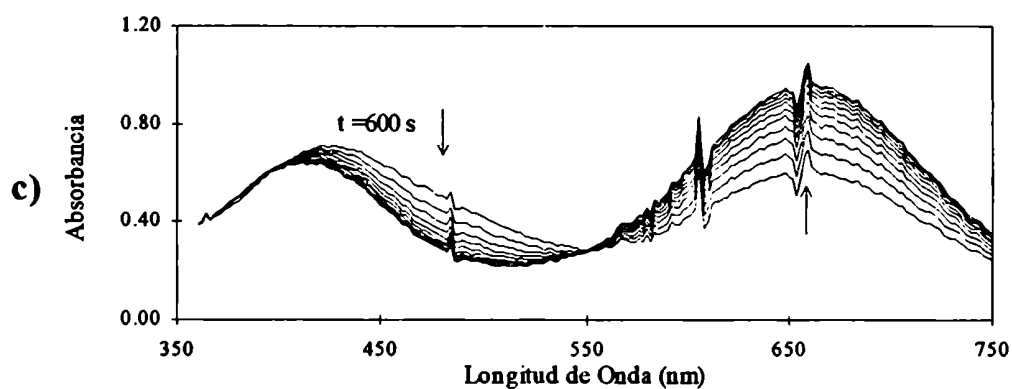
Como en el caso anterior, los primeros espectros (Figura 5.2a, 0-120 segundos) muestran que la banda asimétrica de R_4 se transforma en una banda centrada en 460 nm. Este proceso corresponde a la ecuación 1:



0 - 120 segundos (un espectro cada 40 segundos)



120 - 600 segundos (un espectro cada 40 segundos)



600 - 2200 segundos (un espectro cada 160 segundos)

Figura 5.2 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato. $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 1,01 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 0,95 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-} = 0,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{N-metil-Pirazinio}] = 2,3 \times 10^{-2} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$.



La absorbancia en la zona de baja energía aumenta con la formación de una banda en 655 nm, al tiempo que se mantiene un isobéstico en 560 nm. La absorción en 655 nm corresponde a la formación del ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$.³⁹

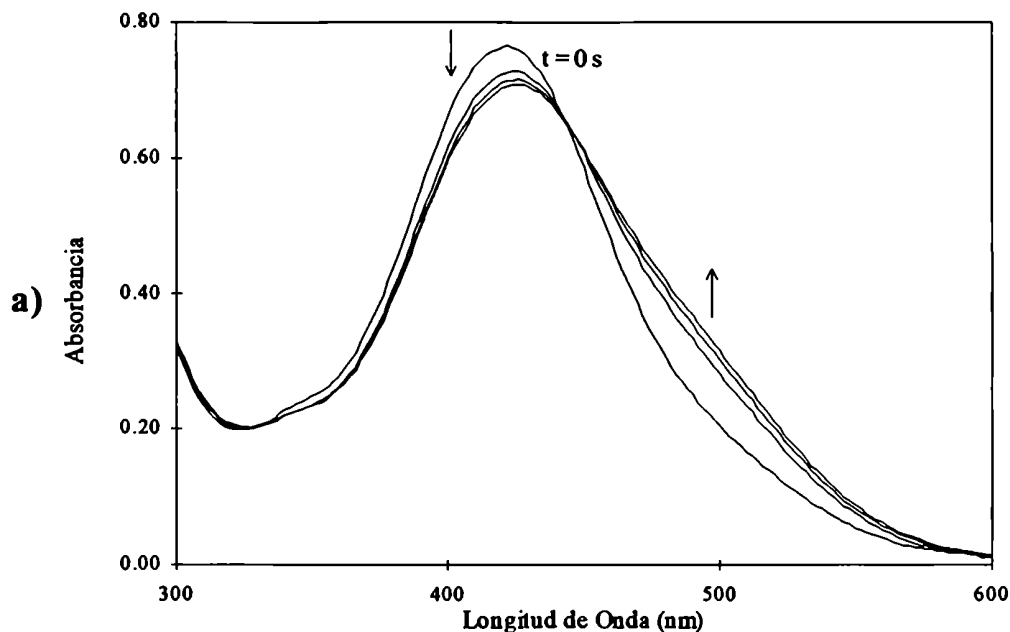
La Figura 5.2b (120–600 s) muestra el decaimiento de la banda en 460 nm para formar una banda de menor intensidad alrededor de los 420 nm, al tiempo que continúa creciendo el máximo en 655 nm. Esto indica que a pesar de la presencia de Mepz^+ , la reacción redox 9 es lo suficientemente rápida como para competir con la 12. Entonces, asociamos la variación observada en la Figura 5.2b con las reacciones 4 y 9.



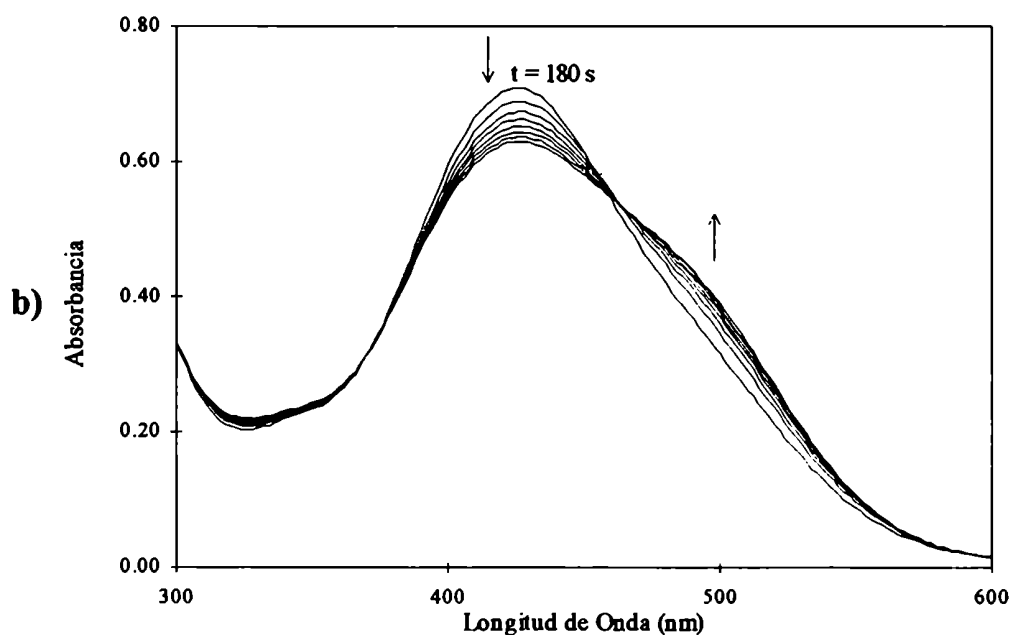
En la Figura 5.2c se observa que la banda centrada en 655 nm continúa aumentando. La absorbancia en 420 nm prosigue decreciendo, pero el máximo se corre a menores longitudes de onda. Esto es compatible con la desaparición del ion $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ y la aparición del ion $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NHC}(\text{O})\text{py}]^{2+}$ a través de las reacciones 9 y 5. Nótese que las especies hidrolizadas de Ru(III) absorben alrededor de 400 nm.¹⁰⁶

En este caso, la reacción 3 no es importante en el mecanismo, pues todo el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ es consumido por el Mepz^+ mediante la reacción 12, que debe ocurrir más rápido que la reacción 3 en función de las concentraciones de cada especie.

La evidencia analizada en el experimento anterior confirma que las especies mononucleares juegan un papel importante en la interpretación del esquema global, en particular a tiempos largos. Para verificar nuestra asignación del proceso de la Figura 5.1d analizaremos la reacción entre los complejos mononucleares (reacción 9). Para realizar este experimento se pueden utilizar como reactivos al par $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp}]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ o al $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Hemos elegido esta última posibilidad, porque es la mezcla favorecida termodinámicamente (los potenciales redox de estos complejos son 0,59 y 0,39 V respectivamente, ver Tabla 5.2). Además, las soluciones de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp}]^{3+}$ no son estables, debido a la reacción de hidrólisis.



0-180 segundos (un espectro cada 60 segundos)



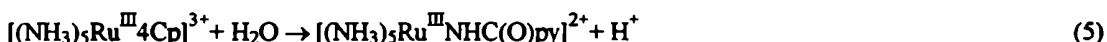
180-2200 segundos (un espectro cada 300 segundos)

Figura 5.3 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ con un equivalente de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.
 $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 2,09 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 1,97 \times 10^{-4} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

La Figura 5.3a muestra los cambios ocurridos en los primeros 180 segundos ([Fe^{III}] = 2,09 × 10⁻⁴ M; [Ru^{II}] = 1,97 × 10⁻⁴ M). La banda centrada en 425 nm decrece en intensidad y se forma un hombro en 480 nm, con un isobéptico en 445 nm; esto indica la formación de R₄ a través de las reacciones 9 y 3.



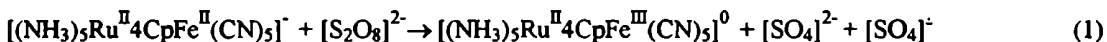
A tiempos más largos (180 s - 2400 s), el comportamiento es similar (Figura 5.3b), pero el isobéptico se corre a 460 nm, indicando que el esquema de reacción no es sencillo. Una simulación de las reacciones 9 y 3 indica que la mezcla debiera alcanzar el equilibrio luego de 600 segundos. Sin embargo, si incluimos la reacción 5 en el mecanismo, la simulación indica que no se alcanza el equilibrio, ya que la misma es una reacción irreversible

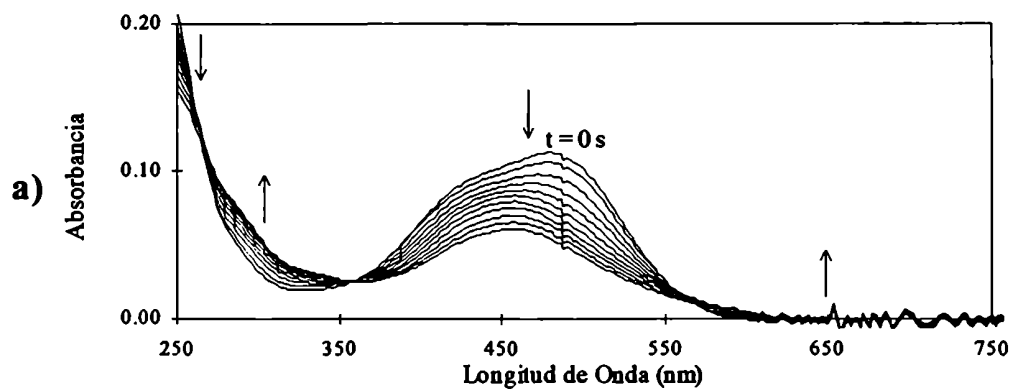


La influencia de este paso en la reacción global es confirmada por el ensanchamiento de la banda, lo que indica que hay alguna especie que absorbe cerca de los 400 nm, como cabe esperar del producto de la reacción 5.¹⁰⁶

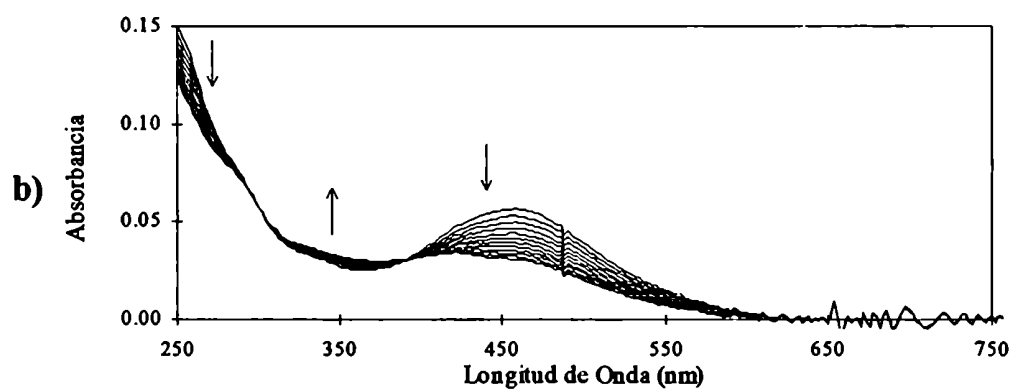
5.3.1.2 La reacción con exceso de peroxidisulfato

Cuando se mezclan soluciones de R₄ y peroxidisulfato en el equipo de flujo detenido los cambios espectrales dependen fuertemente de las concentraciones de reactivos empleadas, pero hay algunas características generales que se mantienen. La Figura 5.4 muestra los espectros obtenidos en una de estas experiencias. Al mezclar las soluciones, se observa un incremento con el tiempo de la absorbancia a longitudes de onda grandes (600 - 820 nm). La absorbancia en esta zona alcanza un máximo en el último espectro de la Figura 5.4a. Simultáneamente, la banda asimétrica de R₄ se transforma en una banda centrada en 460 nm. Estos cambios son acompañados por puntos isobépticos en 265 nm, 355 y 570 nm. Los cambios observados en estos primeros espectros son similares a los que ocurren en la reacción con un equivalente de peroxidisulfato (Figura 5.1). La reacción principal debe ser pues la misma:

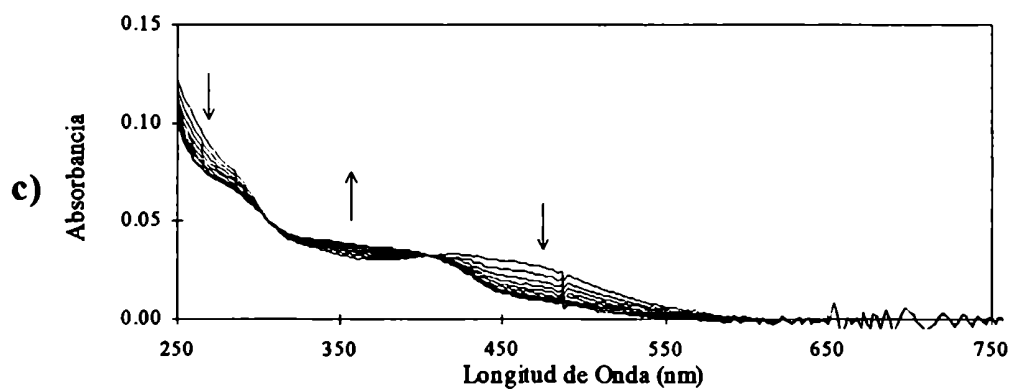




0-70 segundos (un espectro cada 7 segundos)



70-154 segundos (un espectro cada 7 segundos)



154-378 segundos (un espectro cada 35 segundos)

Figura 5.4 - Reacción del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con exceso de peroxidisulfato. $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 1,27 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

El análisis de factores muestra que los espectros de la Figura 5.4a pueden describirse como tres vectores independientes (tres especies coloreadas) con un error promedio menor al 0,5 %. Si en cambio intentamos describir los espectros a través de dos especies, el error es del 2 %. Este análisis indica que existen en solución dos especies mayoritarias (R_4 y M_4 , según la ecuación 1) y una tercera minoritaria (ver más adelante). Esta conclusión es compatible con los isobésticos antes señalados.

Los espectros siguientes de la Figura 5.4b presentan dos isobésticos en 300 y en 382 nm. Las características espectrales salientes de este proceso son la desaparición de la banda centrada en 460 nm, junto con la disminución de la absorbancia para longitudes de onda mayores a 382 nm, un aumento de la absorbancia entre 300 y 382 nm y la disminución de la absorbancia nuevamente en la región del UV.

Según estos espectros la reacción con exceso de peroxidisulfato difiere mucho de la reacción con un equivalente de peroxidisulfato, aunque en ambos se observa la desaparición del espectro de M_4 . Como este decaimiento también depende de la concentración de peroxidisulfato empleada en el experimento podemos atribuir estas variaciones espectrales a la oxidación de M_4 , que da como producto el complejo binuclear con ambos metales en estado de oxidación (III) (de aquí en adelante, O_4).



Si las dos oxidaciones transcurrieran simultáneamente, la tercera especie minoritaria presente durante el período inicial podría ser O_4 . En el período comprendido por la Figura 5.4b el análisis factorial nuevamente nos revela la presencia de tres especies. Como no hay evidencia espectral de R_4 , esto sugiere la aparición de una nueva especie en la solución. El análisis de los espectros de la Figura 5.4b muestra que este componente, también minoritario, tiene la absorbancia máxima alrededor de 390 nm. Esto muestra la presencia de los productos de hidrólisis de la cianopiridina coordinada según las ecuaciones 6 y 7.



Los espectros a tiempos largos (Figura 5.4c) muestran un acentuado decrecimiento de la absorbancia por encima de 405 nm, acompañado por un aumento de la absorbancia

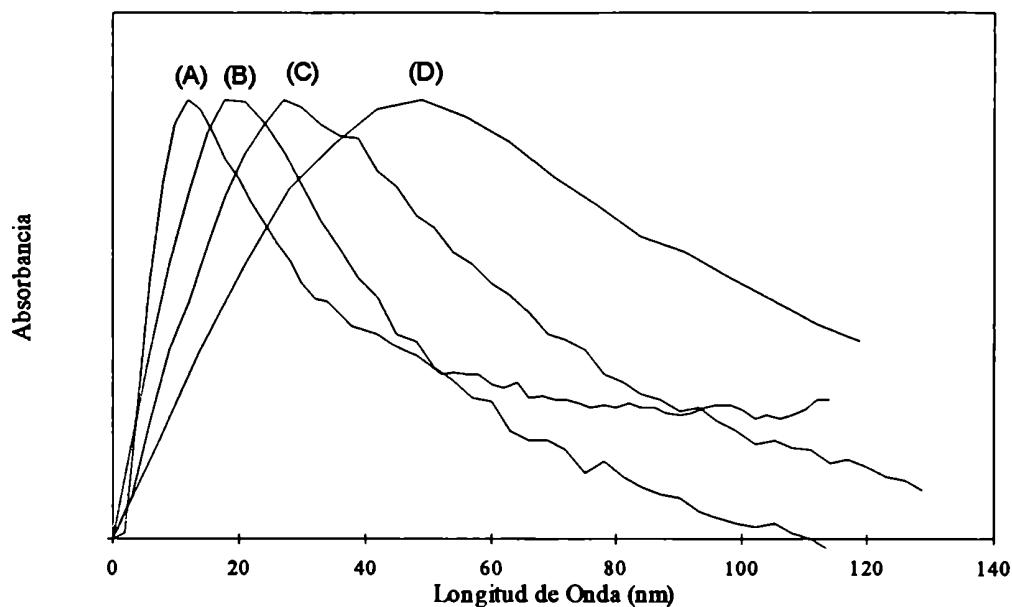


Figura 5.5 - Reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{I}}(\text{CN})_5]^-$ (R_4) con exceso de peroxidisulfato. Evolución de la absorbancia a 820 nm con el tiempo para distintas concentraciones de reactivos. a) $[\text{R}_4] = 2,3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1,07 \times 10^{-5} \text{ M}$. b) $[\text{R}_4] = 1,22 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 6,39 \times 10^{-5} \text{ M}$. c) $[\text{R}_4] = 1,22 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 4,97 \times 10^{-5} \text{ M}$. d) $[\text{R}_4] = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

entre 305 y 405 nm, indicando la aparición de una nueva especie. Ello es compatible con el análisis factorial completo, que predice la existencia de cinco especies coloreadas en la solución, con distinto comportamiento cinético. Este período es el que menos interés tiene para el presente estudio, pues parece involucrar productos de descomposición.

Al variar las concentraciones de los reactivos es posible encontrar espectros similares, pero a distintos tiempos. En la Figura 5.5 se observa el crecimiento y posterior decaimiento a 820 nm (formación y desaparición de M_4), para distintas concentraciones de peroxidisulfato y de complejo.

5.3.2 Análisis Cuantitativo de los mecanismos de reacción

El objetivo de esta sección es testear los mecanismos propuestos en la sección anterior usando el programa Specfit desarrollado por Binstead y Zuberbühler.⁴³ Este programa nos permitirá calcular las constantes cinéticas para los procesos no informados en literatura y los espectros de las especies aún no caracterizadas. Para realizar el cálculo el programa requiere las concentraciones a tiempo cero de todos los reactivos. También requiere dar valores iniciales a las constantes cinéticas de todas las reacciones del mecanismo propuesto. Estas constantes podrán usarse como parámetros fijos o como parámetros de ajuste, que variarán en el procedimiento iterativo. Si fuese necesario, se pueden agregar como restricción los espectros conocidos de algunas de las especies involucradas en el mecanismo.

5.3.2.1 La reacción con un equivalente de peroxidisulfato

Para realizar nuestro análisis cinético necesitamos conocer exactamente las concentraciones iniciales de todos los reactivos involucrados en nuestro mecanismo. En particular es necesario calcular cuán desplazado se encuentra el equilibrio de formación-disociación de R_4 (reacción 3). Para ello consideraremos la constante de equilibrio de esta reacción (Tabla 5.1) y las concentraciones analíticas de los complejos de hierro y rutenio empleadas en cada experiencia.

Para preparar la solución de complejo binuclear usada en la experiencia de la Figura 5.1, agregamos 2,807 mg de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ y 1,562 mg de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ a 50,00 ml de buffer. Las concentraciones calculadas en el equilibrio son:

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}^{2+}] = 1,73 \times 10^{-5} \text{ M}$$

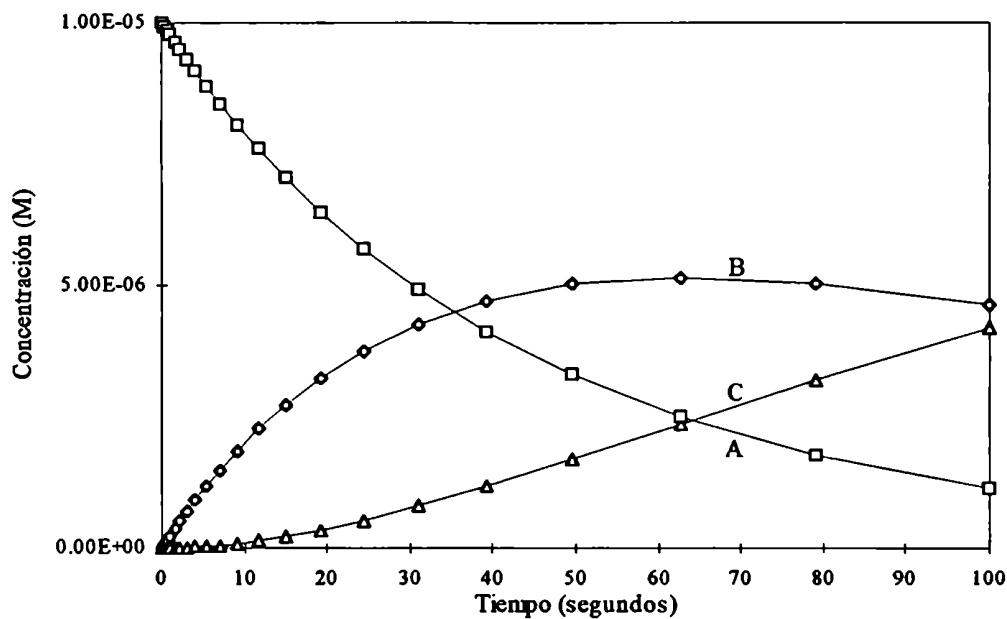


Figura 5.6 - Los puntos muestran los perfiles de concentración calculados para la simulación del mecanismo: $A + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow B + [SO_4]^{\cdot} + [SO_4]^{2-}$; $A + [SO_4]^{\cdot} \rightarrow B + [SO_4]^{2-}$; $B \rightarrow C$. El trazo continuo corresponde a la simulación del mecanismo $A + [S_2O_8]^{2-} \rightarrow B + [SO_4]^{2-}$; $B \rightarrow C$ con la misma concentración inicial de A y duplicando la concentración inicial de peroxidisulfato (concentración equivalente).

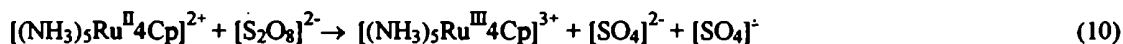
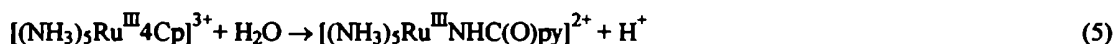
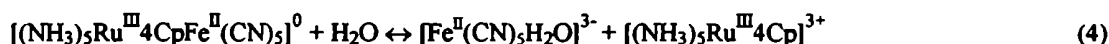
$$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}] = 1,55 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^- = 1,76 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración inicial de peroxidisulfato es:

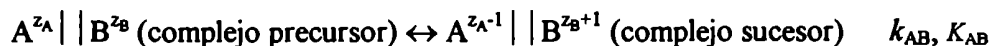
$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

A partir de lo que hemos discutido en la sección anterior propondremos el siguiente esquema mecanístico para describir los resultados de la reacción de la Figura 5.1:



En el mecanismo no incluimos las reacciones 1' y 10'. Por razones que ya hemos explicitado, estimamos sus constantes como $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En caso de incluirlas, la integración numérica de estas ecuaciones diferenciales haría muy lento el algoritmo iterativo de ajuste. Una aproximación razonable es suponer que el peroxidisulfato es un oxidante que actúa con una concentración efectiva del doble (concentración equivalente). Una aproximación similar se obtiene aplicando estado estacionario para la concentración del ion radical en la reacción de peroxidisulfato con un reductor de un electrón. Para verificar que esta aproximación es razonable se realizaron simulaciones numéricas de ambos conjuntos de ecuaciones; los perfiles de concentración que se obtienen son muy parecidos (Figura 5.6).

Se emplearon como parámetros fijos en el ajuste las constantes conocidas para las reacciones 3, 8 y 10 (Tabla 5.1b) y las constantes de la reacción 9, que debemos calcular. Para ello, consideraremos el siguiente mecanismo general para las reacciones de transferencia de electrones por esfera externa:⁹⁸



La primera etapa es la formación del par iónico entre los reactivos (complejo precursor), seguida de la transferencia electrónica en el complejo precursor. Finalmente el complejo sucesor se disocia dando los productos. La primera y la tercera etapa están controladas difusionalmente. Si la velocidad de la reacción es controlada por el segundo paso, entonces la constante observada para la reacción global será:

$$k_{\text{obs}} = K_{\text{pi}} k_{\text{AB}}$$

Podemos estimar la constante de formación del par iónico (K_{pi}) a través de la siguiente ecuación:¹⁰⁷

$$K_{\text{ip}} = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp(-U(a) / kT)$$

donde

$$U(a) = \frac{z_A z_B e^2}{Da(1 + \kappa a)}$$

y

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N e^2 I}{1000 D k T} \right)$$

N es el número de Avogadro; a es la distancia entre los reactivos en el complejo precursor; k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta; z_A y z_B son las cargas de los iones A y B respectivamente; e es la carga del electrón; D es la constante dieléctrica del medio e I es la fuerza iónica.

La constante de transferencia electrónica en el complejo precursor, k_{AB} , puede ser obtenida mediante la relación cruzada de Marcus.⁹⁸

$$k_{\text{AB}} = (k_{\text{AA}} k_{\text{BB}} K_{\text{AB}})^{1/2}$$

donde k_{AA} y k_{BB} son las constantes de auto-intercambio de los complejos A y B, respectivamente. La constante K_{AB} se refiere al equilibrio redox entre los complejos precursor y sucesor. Esta constante está vinculada con el ΔG_{R}^0 de la reacción 9 a través de correcciones electrostáticas:¹⁰⁸

$$RT \cdot \ln K_{\text{AB}} = \Delta G_{\text{AB}}^0 = \Delta G_{\text{R}}^0 + w_{\text{p}} - w_{\text{s}}$$

donde w_{p} y w_{s} dan cuenta del trabajo eléctrico para formar el complejo precursor y sucesor, respectivamente, los que se calculan según:

$$w = \frac{z_{\text{A}} z_{\text{B}} e^2}{Da(1 + \kappa a)}$$

En el caso de la reacción 9 empleamos una distancia de acercamiento entre los reactivos en el complejo precursor (a) igual a $8,5 \times 10^{-8}$ cm,¹⁰⁷ una constante de intercambio de $1,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el complejo de hierro¹⁰⁹ y $1,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el complejo de rutenio,¹¹⁰ con potenciales de 0,39¹¹¹ y 0,59 V para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ respectivamente (Tabla 5.2). Como resultado se obtuvieron constantes de $6,46 \times 10^7$ y $2,67 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción 9 directa e inversa, respectivamente.

En el análisis global, utilizamos las constantes de las reacciones 1, 4 y 5 como variables de ajuste. Como valor inicial para la constante de la reacción 5 se empleó el valor informado en literatura. Como valores iniciales de las constantes de la reacción 4 se usaron $2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para las reacciones de formación y disociación, respectivamente. Como valor inicial para la constante de la reacción 1 se usó $400 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Al efectuar el análisis global sin ninguna restricción en los espectros, los ajustes arrojan espectros irrazonables para las especies participantes del mecanismo (por ejemplo, absorptividades molares muy grandes, 10^6 , ó negativas, -10^4). Este resultado refleja la gran covarianza entre los espectros de las especies involucradas en el mecanismo propuesto, y obliga a imponer restricciones a estos parámetros. Con ese fin incorporamos los espectros de todos los complejos mononucleares (Figura 5.7). El espectro del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp}]^{3+}$ se obtuvo de un experimento de oxidación del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ con peroxodisulfato ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$). De acuerdo a los valores de constantes informados,¹⁷ se estimó que a los 5 segundos la oxidación había alcanzado un 100 % de rendimiento y que el grado de hidrólisis era aún despreciable. El espectro del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{-NHC(O)py}]^{2+}$ se obtuvo del mismo experimento a los 700 segundos,

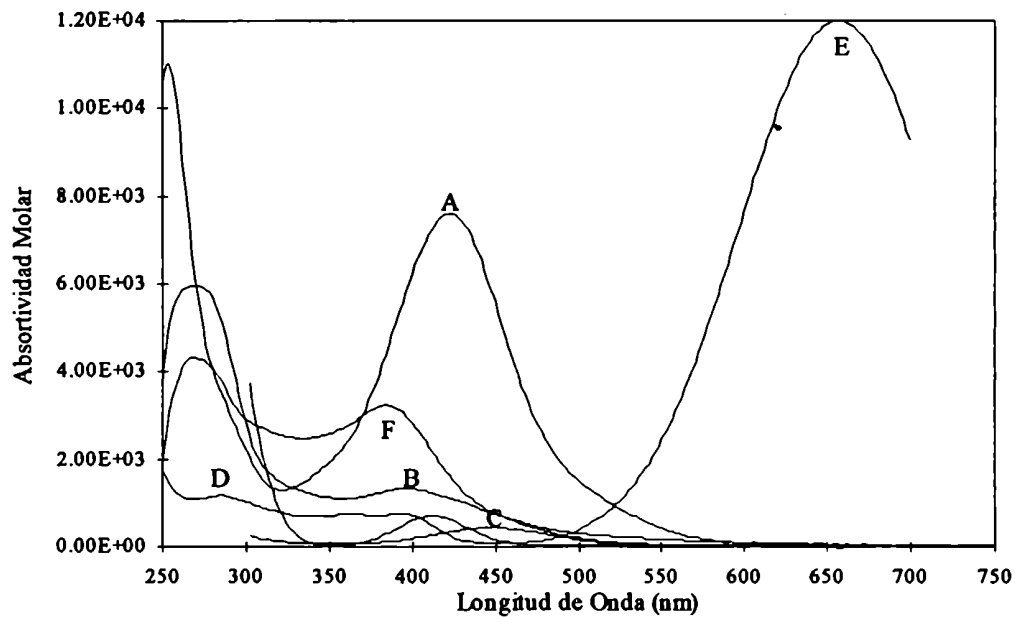


Figura 5.7 - Espectros de los complejos mononucleares empleados como restricción en el análisis cinético. A) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ B) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{Cp}]^{3+}$ C) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ D) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ E) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ F) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NH-C(O)py}]^{2+}$.

cuando ya no se observaba variación del espectro; éste coincidía con el informado por Yeh.¹⁰⁶ Los espectros de [Fe^{III}(CN)₅H₂O]²⁻ y Fe^{II}(CN)₅H₂O]³⁻ se obtuvieron midiendo soluciones recién preparadas, como se describe en la sección experimental.

La inclusión de los espectros de los compuestos binucleares como restricción condujo a un empobrecimiento general de los ajustes. Sin embargo, si los empleamos como incógnitas, los espectros que se obtienen del cálculo son muy similares a los informados en literatura, pero con pequeñas diferencias en las absortividades molares. Esto puede ser reflejo de las incertezas analíticas presentes en todos los espectros informados para los complejos binucleares de Fe(II), ya que en todos los casos se informa el espectro observado sin tomar en cuenta la corrección por el equilibrio de disociación-formación. También influye aquí el error analítico en la preparación de las soluciones.

Los valores obtenidos en el análisis global para las constantes usadas como parámetros variables son:

Reacción	k _{directa}	k _{inversa}
1	4,5 x 10 ² M ⁻¹ s ⁻¹	
4	1,3 x 10 ⁻³ s ⁻¹	3,4 x 10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹
5	9,8 x 10 ⁻⁴ s ⁻¹	-

La evolución espectral predicha con estas constantes se presenta en la Figura 5.8 Obsérvese que compara muy bien con la Figura 5.1. La desviación estándar de los valores predichos con respecto a los experimentales es de 2,8 x 10⁻². En la Figura 5.8b se compara la evolución de la absorbancia experimental con el tiempo para algunas longitudes de onda con la predicha por el mecanismo. Los valores obtenidos de k₄, y k₄ son consistentes con lo esperado en reacciones de disociación (k₄), y de formación (k₄).¹⁶

En la reacción de la Figura 5.2, disolvimos 1,630 mg de [Fe^{II}(CN)₅NH₃]³⁻ y 2,807 mg de [(NH₃)₅Ru^{II}4Cp]²⁺ en 25,00 ml de buffer Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}^{2+}] = 2,37 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}] = 1,15 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5] = 1,79 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La otra solución contenía un equivalente de peroxidisulfato y Mepz⁺ en exceso:

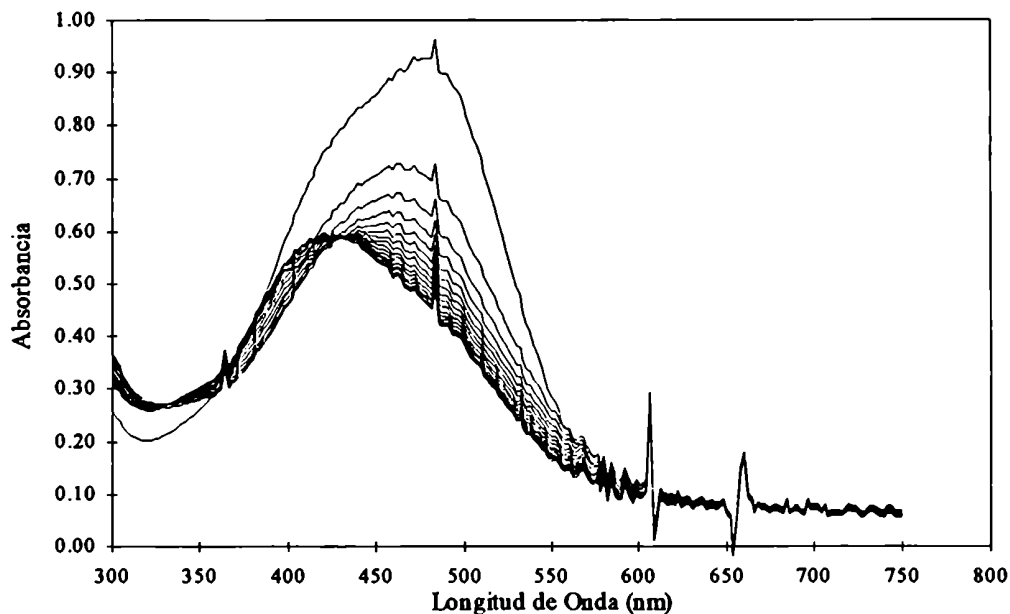


Figura 5.8a - Evolución espectral predicha para la reacción estequiometrica de R_4 y peroxidisulfato.

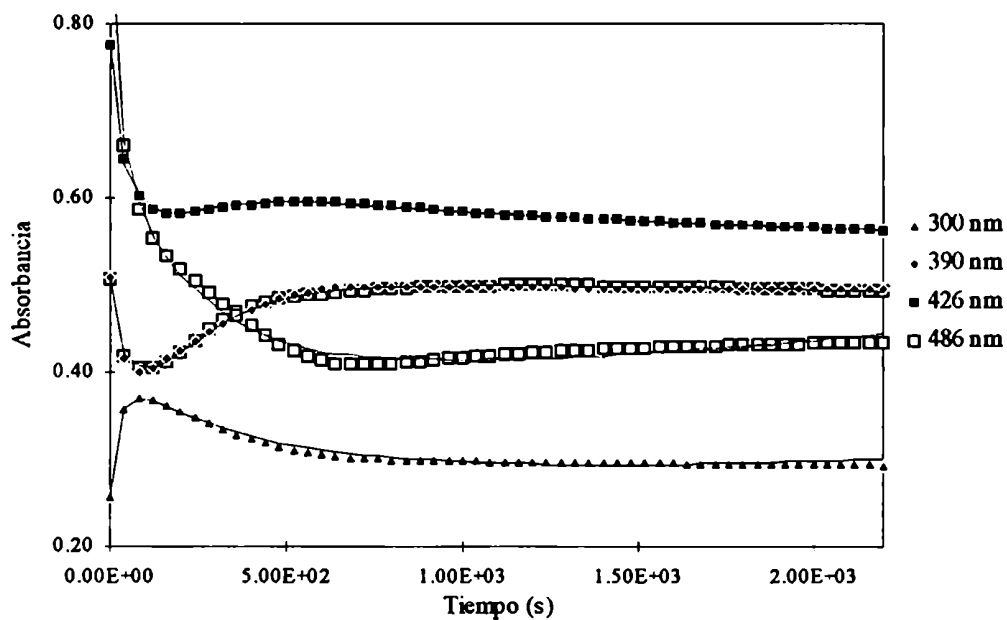


Figura 5.8b - Absorbancia experimental (□□□) y calculada (—) para algunas longitudes de onda seleccionadas, en la reacción estequiométrica de R_4 y peroxidisulfato.

$$[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Mepz^+] = 2,3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

El esquema mecanístico propuesto para la reacción de la Figura 5.2 será similar al que acabamos de analizar, pero debemos incluir la reacción 12:



no incluiremos el equilibrio de formación-disociación de R_4 (reacción 3), tal como discutimos en la sección anterior.

Usamos los mismos parámetros fijos que en el cálculo anterior (constantes de las reacciones 8, 9 y 10), a los que agregamos las constantes de la reacción 12 (Tabla 5.1). Las constantes de las reacciones 1, 4 y 5 fueron usadas como variables de ajuste, con los mismos valores iniciales que en el cálculo anterior.

Cuando efectuamos el análisis sin restricciones a los espectros, encontramos problemas similares a los de la reacción anterior; por ello incluimos como restricción los espectros de todos los complejos mononucleares que participan de la reacción (incluido el espectro del $[Fe^{II}(CN)_5Mepz]^{2-}$).

Los valores de las constantes obtenidas luego del análisis global son:

Reacción	k directa	k inversa
1	$4,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
4	$1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
5	$5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	

La evolución espectral predicha con estas constantes se presenta en la Figura 5.9. Nuevamente el ajuste fue muy satisfactorio cuando se lo comparó con los espectros experimentales (Figura 5.2). La desviación estándar de los valores predichos con respecto a los experimentales es de $7,48 \times 10^{-3}$. En la Figura 5.9d se compara la evolución de la absorbancia experimental con el tiempo para algunas longitudes con la predicha por el mecanismo sugerido.

Aplicamos este modelo a las reacciones de la Figura 5.3. Las concentraciones iniciales en esta experiencia son:

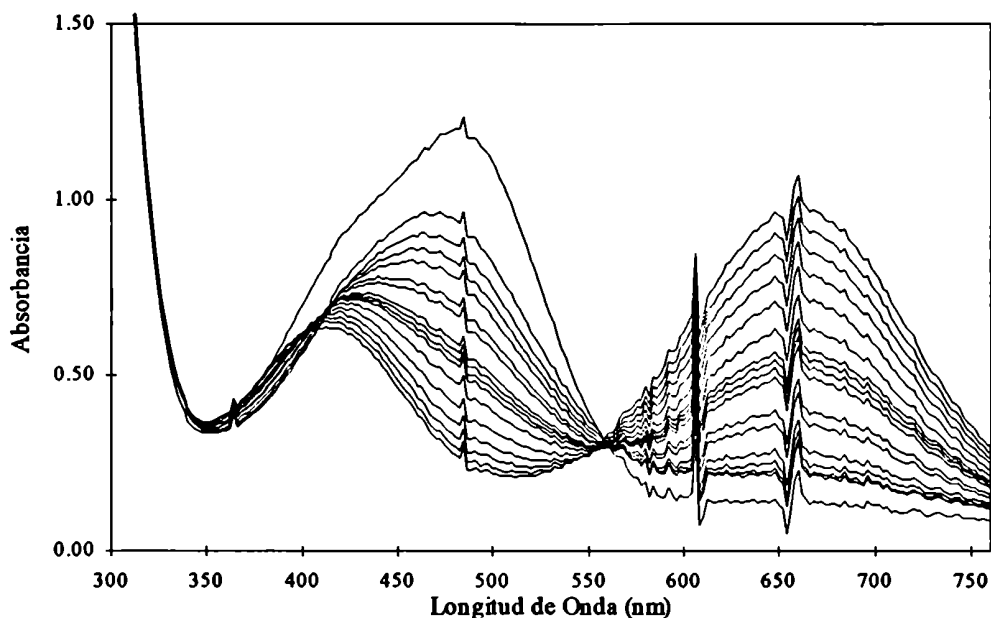


Figura 5.9a - Evolución espectral predicha para la reacción estequiometrica de R_4 y peroxidisulfato, en presencia de exceso de $Mepz^+$.

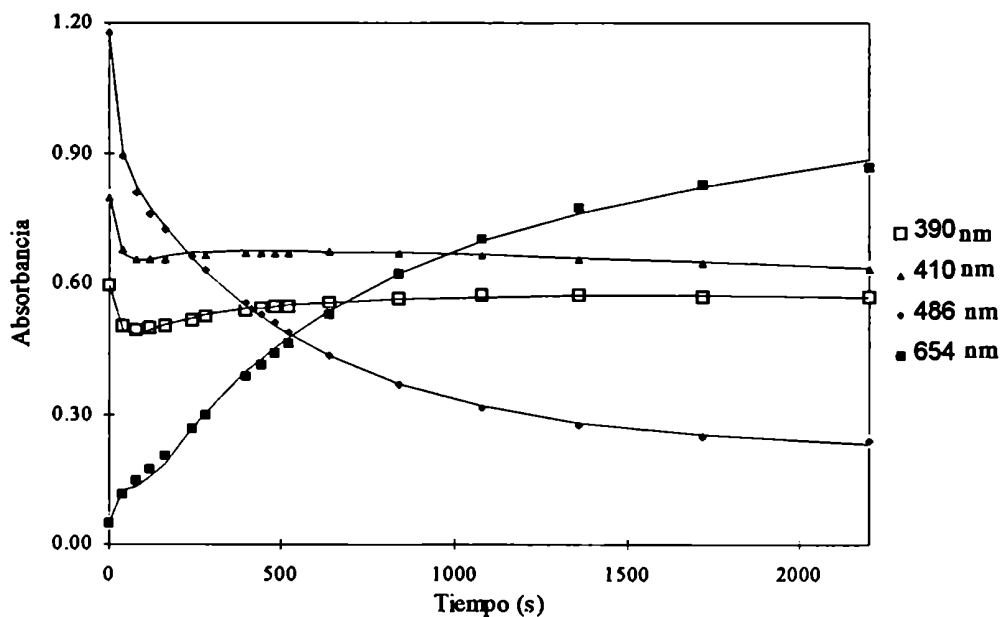
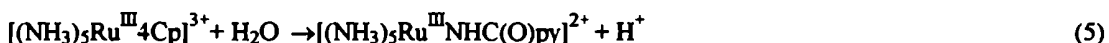
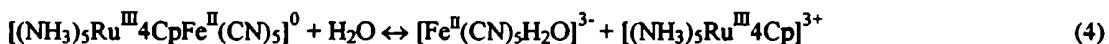
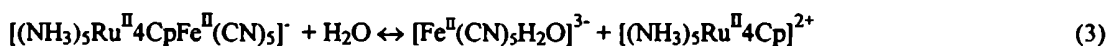


Figura 5.9b - Absorbancia experimental (□□) y calculada (—) para algunas longitudes de onda seleccionadas, en la reacción estequiometrica de R_4 y peroxidisulfato, en presencia de $Mepz^+$.

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}^{2+}] = 1,05 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}] = 9,85 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para realizar el análisis cuantitativo de los espectros de la Figura 5.3, es necesario considerar el siguiente conjunto de reacciones elementales:



Usamos las constantes de las reacciones 3, 8 y 9 como parámetros fijos. Nuevamente se introdujeron los espectros de los complejos mononucleares como restricciones al análisis global. También fue necesario incluir el espectro de M_4 , calculado a partir de los análisis anteriores. Con todas estas restricciones y usando como parámetros variables solo las constantes de la reacción 4, obtuvimos una desviación estándar de $3,74 \times 10^{-3}$ y los siguientes valores para las constantes

Reacción	k_{directa}	k_{inversa}
4	$2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Las constantes de la reacción 4 calculadas en este experimento son bastante distintas de las obtenidas en los otros cálculos; sin embargo, cuando empleamos los valores de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, obtuvimos una desviación estándar de $4,07 \times 10^{-3}$ y los ajustes fueron muy similares a los obtenidos con las otras constantes. En la Figura 5.10 se muestra la evolución espectral predicha con estos últimos valores de constantes, así como la comparación entre la absorbancia experimental y la predicha para algunas longitudes de onda.

Los cálculos expuestos hasta el momento confirman la validez del mecanismo propuesto para la reacción de R_4 con un equivalente de peroxidisulfato, y nos han permitido estimar las constantes de las reacciones 1 y 4, así como el espectro de M_4 . (Figura 5.11). Nótese que M_4 es un transiente en el proceso de oxidación, y por lo tanto

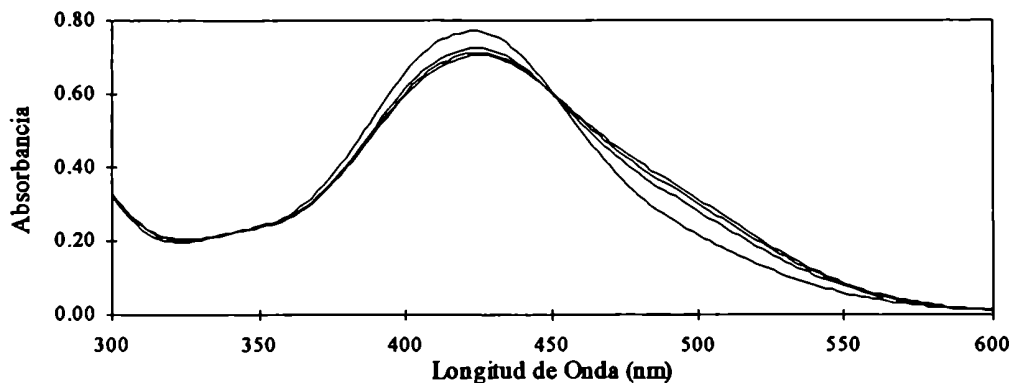


Figura 5.10a - Evolución espectral predicha para la reacción estequiométrica de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. (0 - 180 segundos).

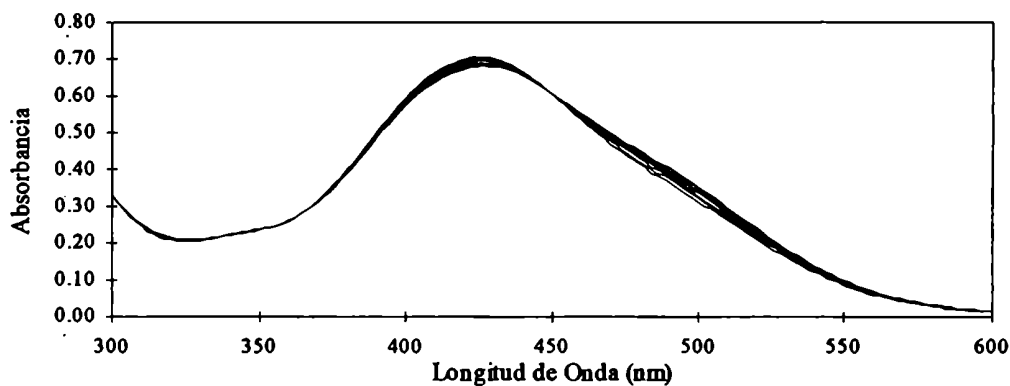


Figura 5.10b - Evolución espectral predicha para la reacción estequiométrica de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. (180 - 2200 segundos).

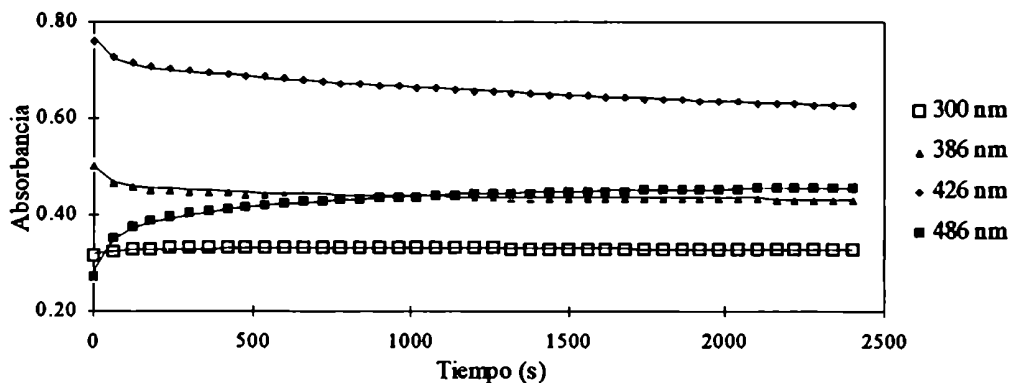


Figura 5.10c - Absorbancia experimental (□□) y calculada (—) para algunas longitudes de onda seleccionadas, en la reacción estequiométrica de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{-Cp}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

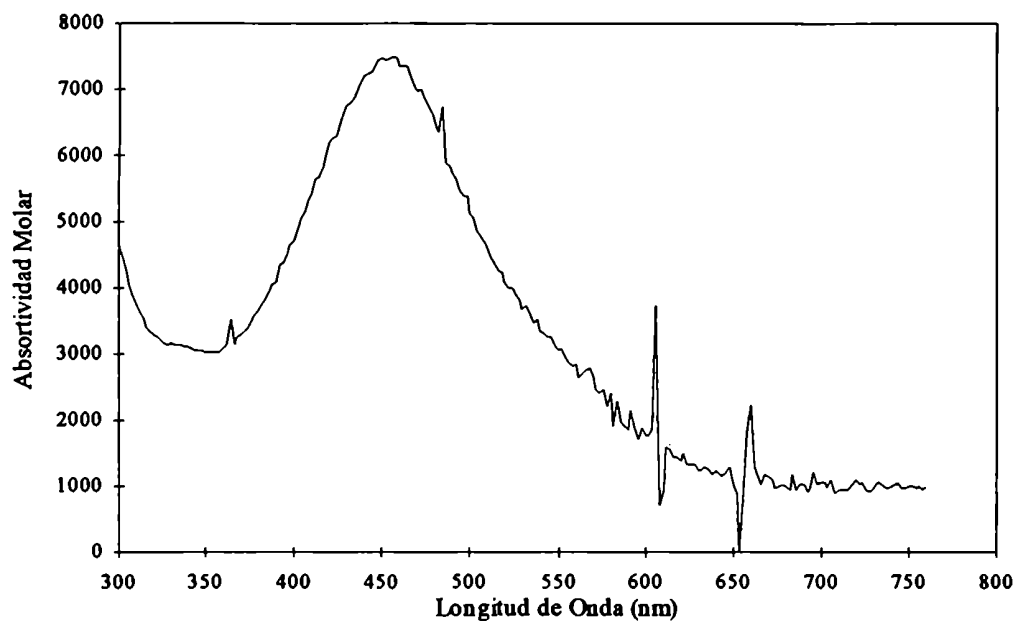


Figura 5.11 - Espectro electrónico de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$ calculado a partir del análisis global de los espectros de la Figura 5.1, según el mecanismo propuesto.

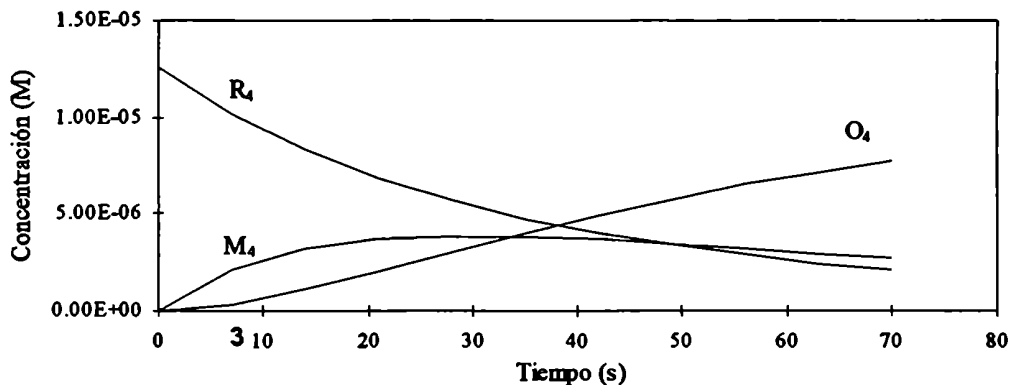


Figura 5.12a - Perfiles de concentración predichos para la reacción de R_4 con exceso de peroxidisulfato.

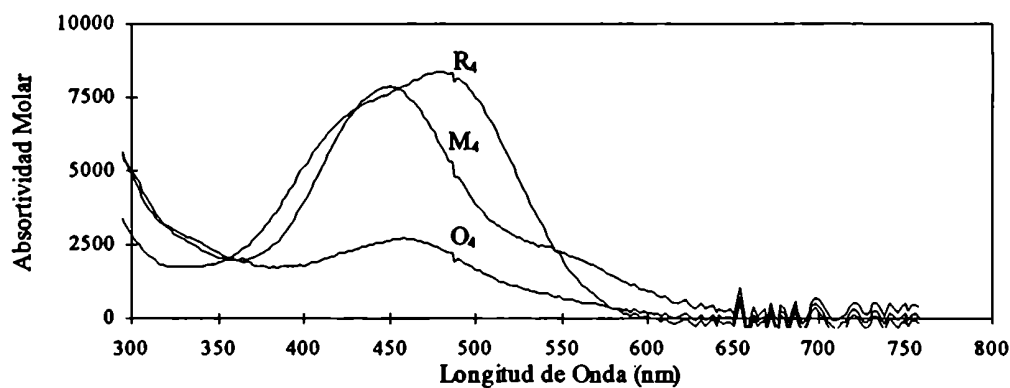


Figura 5.12b - Espectros electrónicos de R_4 , M_4 y O_4 calculados del análisis de los espectros de la figura 5.4.

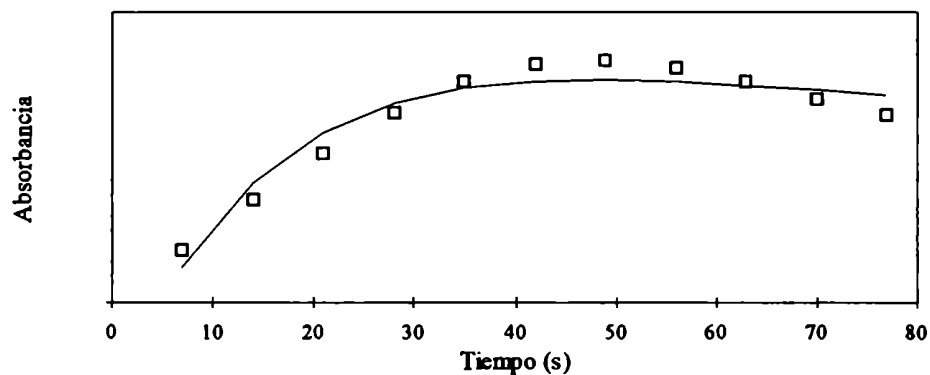


Figura 5.12c - Absorbancia experimental (\square) y calculada ($—$) a 820 nm .

su espectro sólo puede ser calculado; no obstante, éste resulta muy similar al medido para un tiempo de aproximadamente 80-90 s (Figura 5.1).

5.3.2.2 La reacción con exceso de peroxidisulfato

Las concentraciones iniciales usadas en el experimento de la Figura 5.4 son:

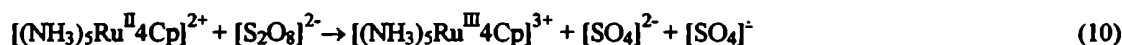
$$[S_2O_8^{2-}] = 3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[(NH_3)_5Ru^{II}4Cp^{2+}] = 3,64 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[Fe^{II}(CN)_5H_2O^{3-}] = 3,75 \times 10^{-6} \text{ M}$$

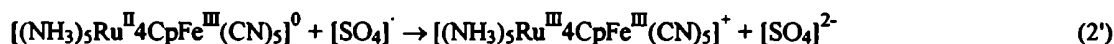
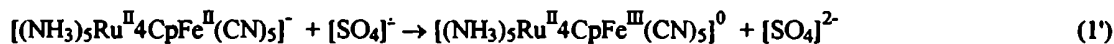
$$[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(CN)_5]^- = 8,96 \times 10^{-6} \text{ M}$$

El modelo más sencillo que podemos proponer es:



Este modelo no incluye las reacciones de hidrólisis, por lo que sólo puede tener validez a tiempos cortos.

Tampoco hemos incluido las reacciones 1' y 2'



pues aplicamos la misma aproximación que usamos en la reacción con un equivalente de peroxidisulfato. Usamos sólo las reacciones 1 y 2 y la concentración equivalente de peroxidisulfato.

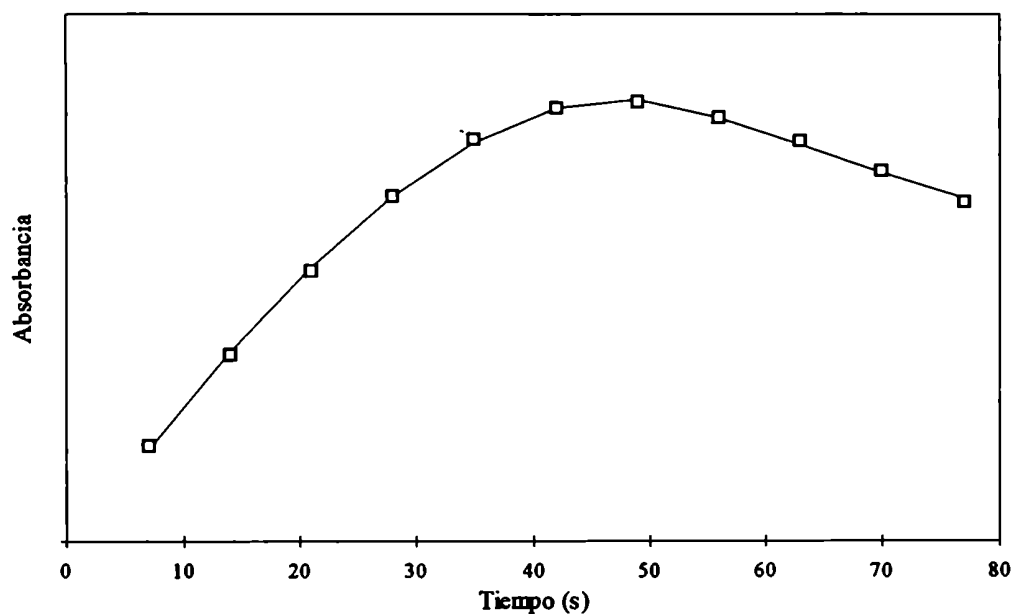


Figura 5.13a - Absorbancia experimental (\square) y calculada (—) a 820 nm .

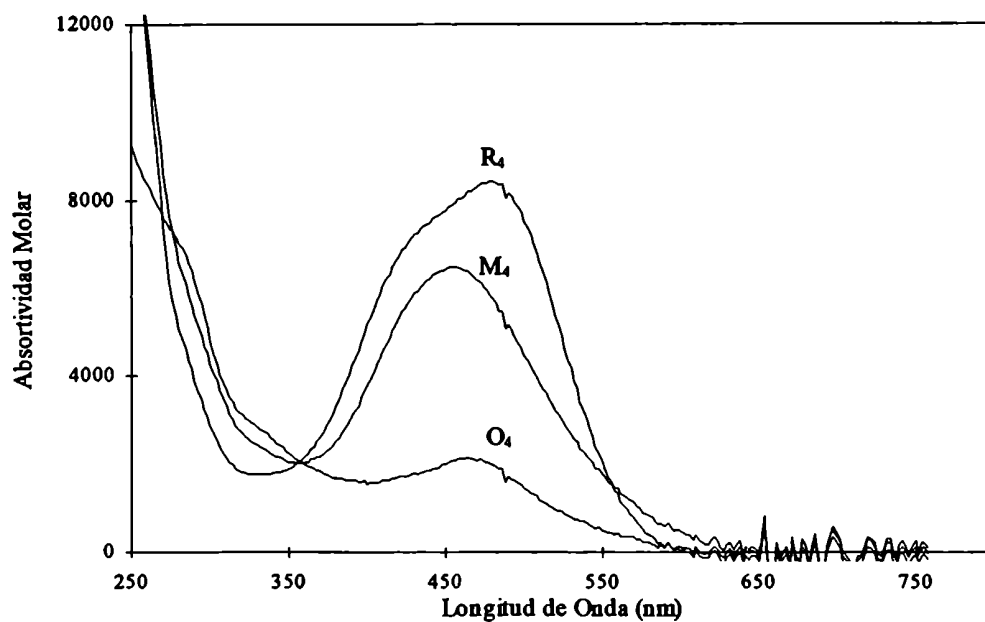
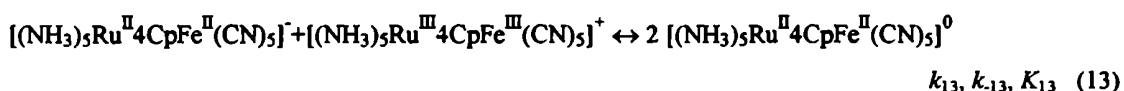


Figure 5.13b - Espectros electrónicos de R_4 , M_4 y O_4 calculados del análisis de los espectros de la figura 5.4, incluyendo la reacción 13.

Aplicamos este modelo a los espectros en función del tiempo de la Figura 5.4a, usando las constantes de las reacciones 3, 4 y 10 como parámetros fijos. Usamos los espectros de los complejos mononucleares como restricción. Las constantes obtenidas de este ajuste son:

Reacción	k_{directa}	k_{inversa}
1	$1,75 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
2	$4,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-

La Figura 5.12a muestra los perfiles de concentración predichos y la Figura 5.12c compara la traza cinética a 820 nm con los valores calculados. Los espectros que se obtienen de este procedimiento se muestran en la Figura 5.12b. Estos espectros presentan algunas de las características esperadas. Por ejemplo, la especie M_4 tiene un máximo en 460 y un hombro en 270 nm; sin embargo, llama la atención el hombro en 550 nm. Este hombro puede deberse a que el programa está asignando parte de la absorbancia de R_4 a M_4 , debido a que la concentración de esta especie crece más rápidamente que la absorbancia a 550 nm. Una observación similar se desprende del análisis de la Figura 5.12c. Antes del máximo, la absorbancia calculada es mayor que la observada indicando que el crecimiento de M_4 está sobrestimado. La Figura 5.12a muestra que las tres especies coexisten la mayoría del tiempo, lo que sugiere la inclusión de la reacción 13 en el esquema cinético (reacción de comproporcionación).



Una reacción similar ha sido propuesta por Haim en la reacción de peroxidisulfato con $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5)_2\text{pz}]^{4+}$.¹¹² Para que esta reacción sea importante en el esquema cinético es necesario que las constantes de velocidad para la oxidación de los dos centros metálicos sean semejantes.

Estimaremos las constantes de la reacción 13 a través de la relación cruzada de Marcus. Supondremos que la formación del complejo precursor involucra el acercamiento del rutenio de una molécula de M_4 a un hierro de la otra. Entonces usaremos la misma distancia de acercamiento (a) y las mismas constantes de intercambio. Los potenciales redox para M_4 son 0,50 y 0,66 V (Tabla 5.2b). Con estos datos calculamos constantes de $2,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la comproporcionación y desproporcionación, respectivamente.

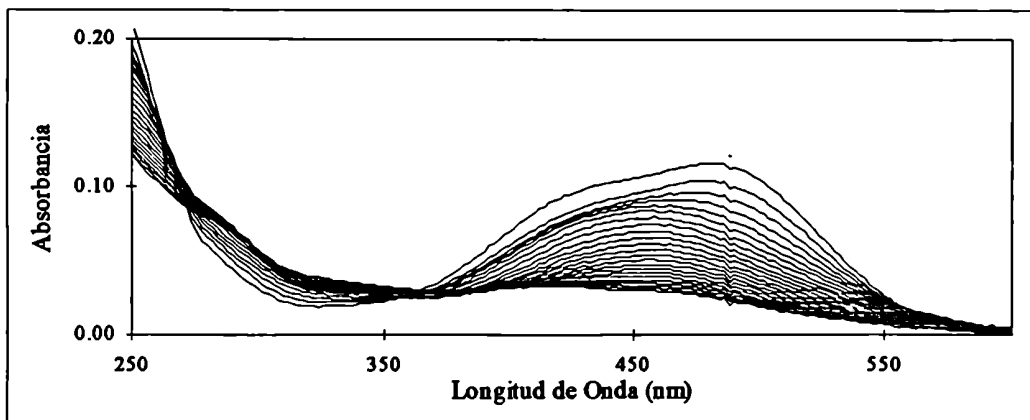


Figura 5.14a - Evolución espectral de la reacción de la Figura 5.4 (0 - 378 s), predicha a partir del mecanismo de la sección 5.3.2.2

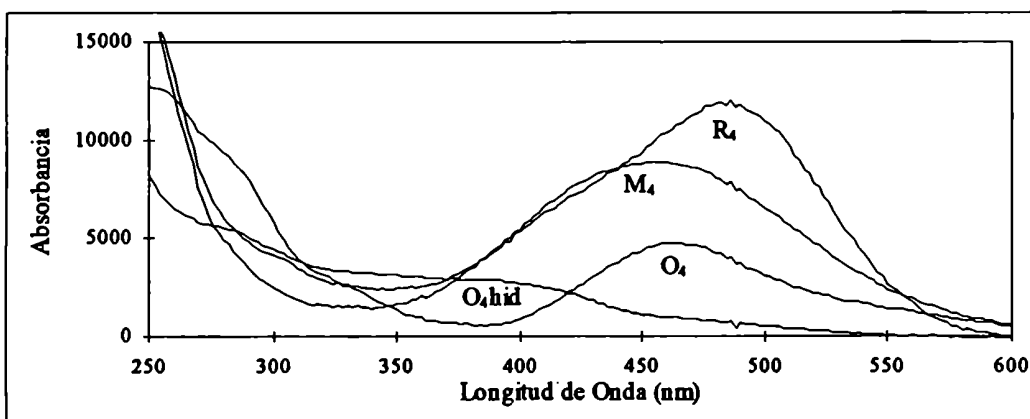


Figura 5.14b - Espectros electrónicos de R_4 , M_4 , O_4 y $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NH-COpyFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ ($O_{4\text{hid}}$) calculados del análisis de los espectros de la figura 5.4.

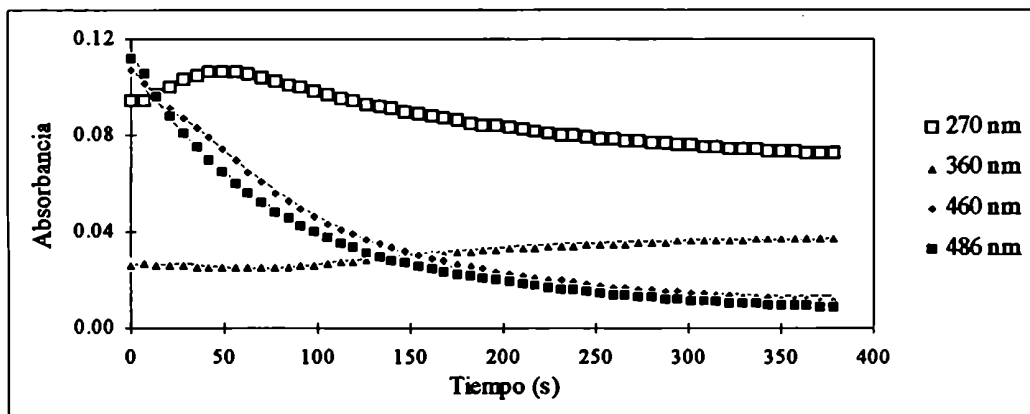


Figura 5.14c - Absorbancia experimental (\square) y calculada (—) a varias longitudes de onda.

Repetimos ahora el cálculo incluyendo la reacción 13 y usando como parámetros fijos las constantes de las reacciones 3, 4, 10 y 13. Aplicamos este modelo a los espectros de la Figura 5.4a. Tal como se aprecia en la Figura 5.13a este modelo reproduce mucho mejor la evolución de la absorbancia a 820 nm. La Figura 5.13b muestra los espectros obtenidos en este ajuste; las constantes calculadas para las reacciones 1 y 2 son:

Reacción	$k_{directa}$
1	$6,4 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$
2	$3,9 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$

Los espectros de la Figura 5.13b son similares a los obtenidos con el modelo anterior, salvo que el hombro a 550 nm desapareció. Otro aspecto notable de estos espectros es el punto isobéptico a 360 nm, que coincide con el observado para los espectros experimentales de la Figura 5.4a.

Para extender el ajuste en el tiempo, ya hemos sugerido la necesidad de tomar en cuenta las reacciones de hidrólisis del nitrilo coordinado (reacciones 5 y 7).



La inclusión de la reacción de hidrólisis de M_4 (reacción 6) empeora el ajuste a tiempos cortos; por esta razón no la consideraremos. Téngase en cuenta que M_4 se descompone por vía de la disociación (reacción 4), sin dar tiempo a que ocurra la hidrólisis. Utilizaremos la constante informada de la reacción 5 como parámetro fijo¹⁰⁶ y la constante de la reacción 7 como variable. Las constantes que minimizan el error son:

Reacción	$k_{directa}$
1	$6,6 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$
2	$4,1 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$
7	$2,1 \times 10^{-2} s^{-1}$

Los espectros predichos por este modelo (Figura 5.14b) son muy similares a los experimentales (Figura 5.4). La evolución de las trazas experimentales y calculadas para distintas longitudes de onda son coincidentes (Figura 5.14c).

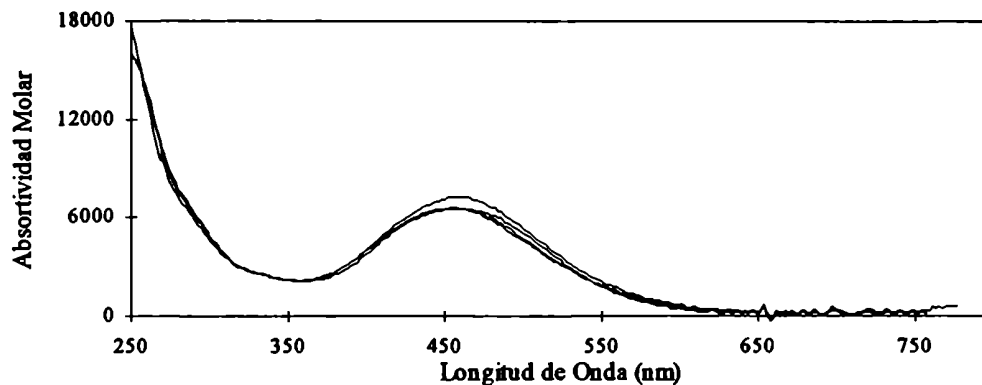


Figura 5.15a - Espectros de M_4 calculados en la cinética de R_4 con exceso de peroxidisulfato, con distintas concentraciones de reactivos

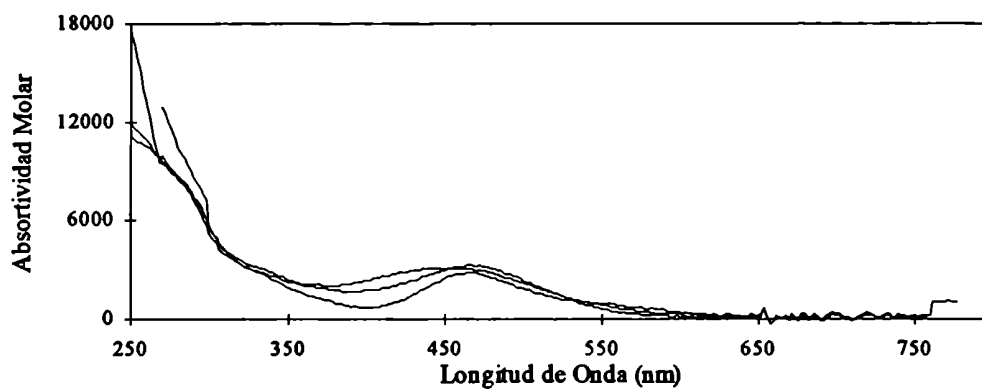


Figura 5.15b - Espectros de O_4 calculados en la cinética de R_4 con exceso de peroxidisulfato, con distintas concentraciones de reactivos

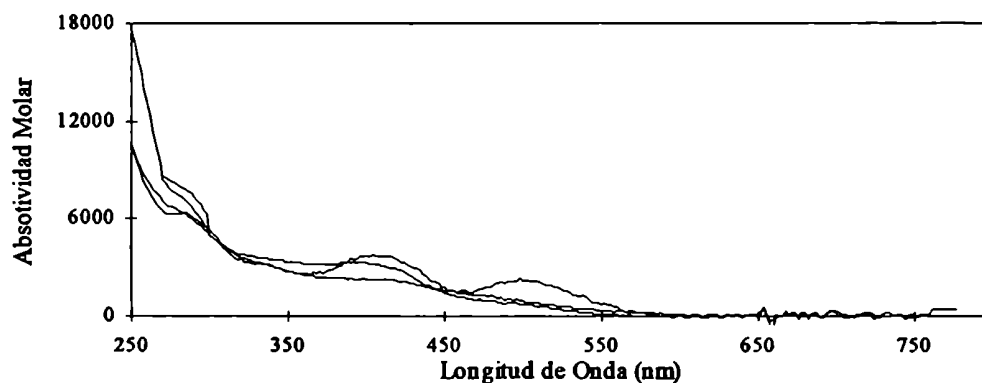


Figura 5.15c - Espectros de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NHC}(\text{O})\text{pyFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$ calculados en la cinética de R_4 con exceso de peroxidisulfato, con distintas concentraciones de reactivos

Para poner más a prueba la validez de este modelo, lo aplicaremos a experiencias con distintas concentraciones iniciales de reactivos. En la Tabla 5.4 se informan las constantes resultantes de dicha aplicación:

Tabla 5.4 - Constantes cinéticas calculadas para la reacción de R_4 con exceso de peroxidisulfato, con distintas concentraciones iniciales de los reactivos.

$[S_2O_8^{2-}]$	$[(NH_3)_5Ru^{II}4Cp^{2+}]$	$[Fe^{II}(CN)_5H_2O^{3-}]$	$[R_4]$	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$	$k_3 (s^{-1})$
$4,97 \times 10^{-5}$	$3,63 \times 10^{-6}$	$3,62 \times 10^{-6}$	$8,66 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^2$	$3,6 \times 10^2$	6×10^{-2}
$6,39 \times 10^{-5}$	$3,63 \times 10^{-6}$	$3,62 \times 10^{-6}$	$8,66 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^2$	$3,5 \times 10^2$	2×10^{-2}
$3,1 \times 10^{-5}$	$3,64 \times 10^{-6}$	$3,75 \times 10^{-6}$	$8,96 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^2$	$4,0 \times 10^2$	2×10^{-2}
$1,07 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-6}$	$4,78 \times 10^{-6}$	$1,82 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^2$	$4,6 \times 10^2$	2×10^{-2}

Las concentraciones se expresan en M.

Los ajustes que se obtienen con estos valores de constantes y los espectros calculados por el programa son excelentes. Sin embargo, el error del ajuste se manifiesta en que los espectros calculados en los distintos experimentos no resultaron idénticos (Figura 5.15).

En la Figura 5.16 se muestra el esquema de reacción propuesto para las experiencias analizadas en esta sección. Los resultados expuestos muestran que el mecanismo propuesto reproduce el comportamiento espectral de las mezclas de R_4 y peroxidisulfato. También hemos obtenido información sobre las constantes cinéticas y los espectros de las especies involucradas. Con respecto al error en la determinación de las constantes cinéticas, es seguramente mayor a la dispersión encontrada ($\sim 15\%$). Los espectros de M_4 calculados en los distintos ajustes son muy similares; sin embargo, más diferencias aparecieron en los espectros de O_4 y $[(NH_3)_5Ru^{III}NHC(O)pyFe^{III}(CN)_5]^0$, por lo cual estos espectros sólo pueden informarse cualitativamente.

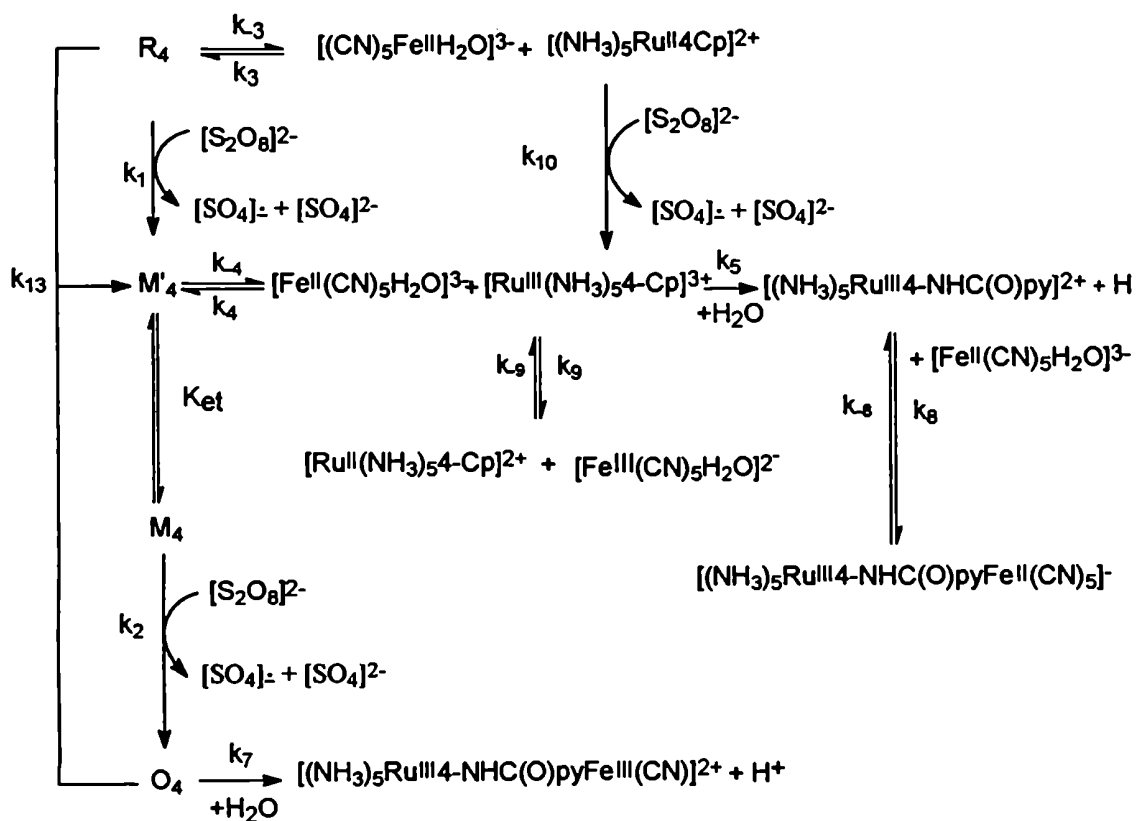


Figura 5.16 - Esquema mecánico para las reacciones de $[(NH_3)_5Ru^{II}4CpFe^{II}(CN)_5]$ con peroxidisulfato.

5.4 La reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{3-cianopiridinaFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con Peroxidisulfato de Potasio

En esta sección analizaremos para el ion $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{3CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ (R_3), las mismas reacciones que hemos explorado para R_4 . Como veremos, el modelo propuesto en la Figura 5.16 se aplica también a este sistema.

5.4.1 Resultados cinéticos

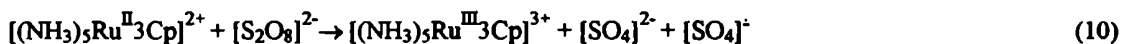
5.4.1.1 La reacción con un equivalente de peroxidisulfato

El espectro de R_3 es más simple que el observado para R_4 , ya que presenta una sola banda asimétrica en la región del visible (Tabla 5.3a). Esta banda, centrada en 400 nm, es producto de la superposición de las dos transiciones de transferencia de carga desde cada uno de los metales a la 3-cianopiridina. Esta superposición es coincidente con la superposición de los potenciales redox para ambos centros (Tabla 5.2a).

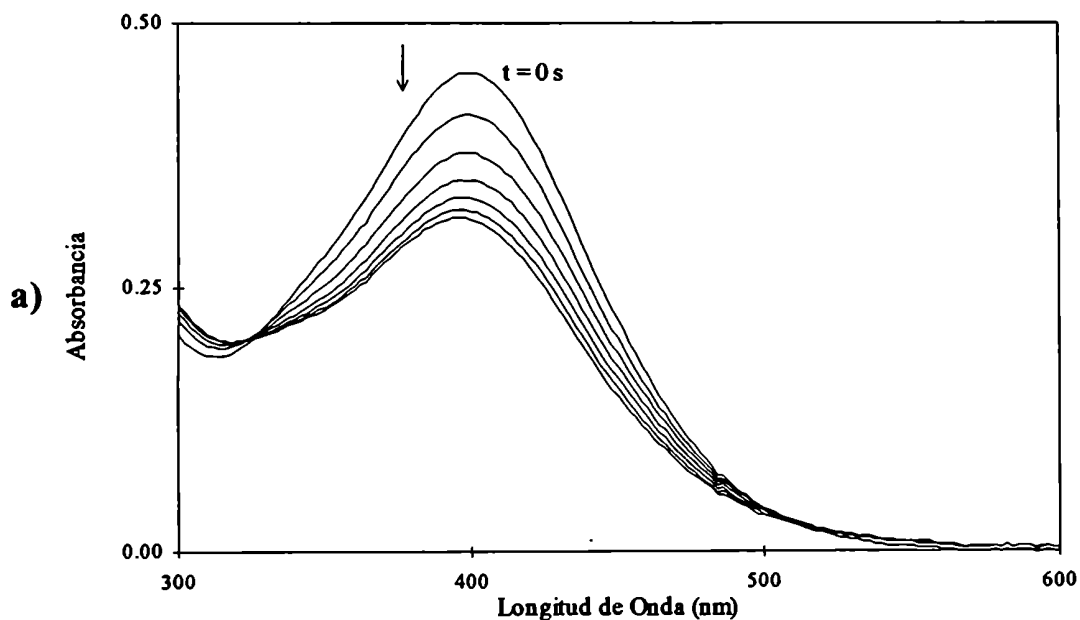
La Figura 5.17 muestra los espectros sucesivos obtenidos al mezclar concentraciones equivalentes de peroxidisulfato y de R_3 ($\sim 5 \times 10^{-5}$ M). Los cambios espectrales iniciales (Figura 5.17a, 0 - 72 segundos) muestran un decrecimiento del máximo en 400 nm y un incremento en la zona del UV con un punto isobéptico en 325 nm. El primer proceso debe corresponder a la oxidación del complejo binuclear R_3 por el peroxidisulfato



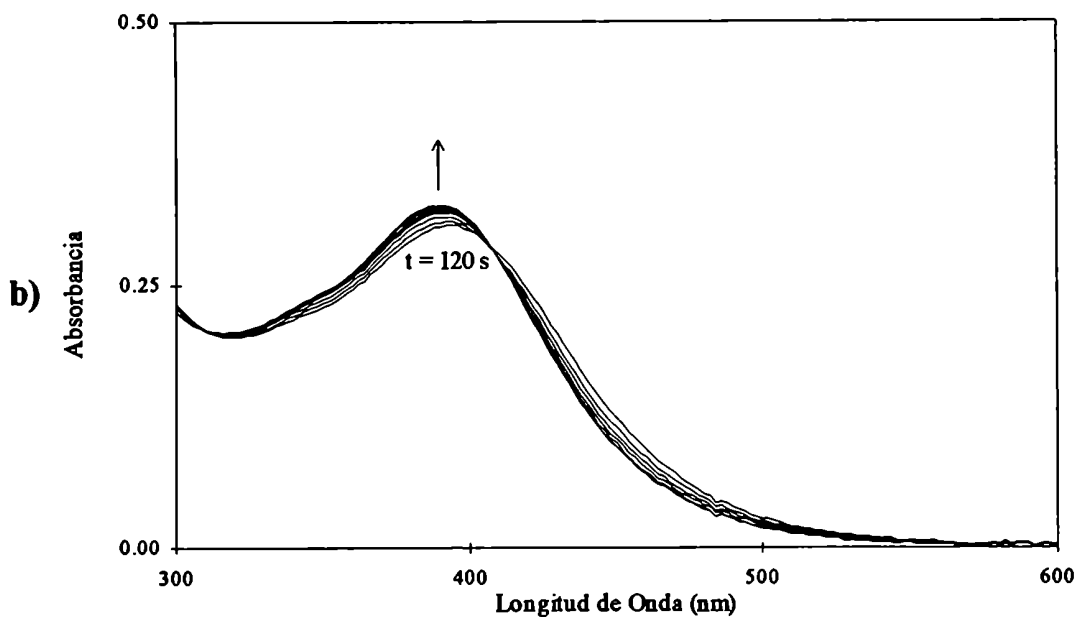
También debemos tener en cuenta la reacción del ion $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{3Cp}]^{2+}$, que está en equilibrio con el complejo binuclear R_3 :



La Figura 5.17b (108 - 640 s) muestra la aparición de una banda de mayor intensidad centrada en 384 nm y un decrecimiento a bajas energías con un isobéptico en 400 nm. La similitud entre los espectros electrónicos de los complejos conteniendo 3Cp no nos permite asignar claramente este proceso. Por analogía con lo encontrado para los complejos de 4Cp, asignaremos el mismo a la desaparición de M_3 a través de las reacciones 4 y 9 (donde ahora tenemos 3Cp en lugar de 4Cp):



0-72 segundos (un espectro cada 12 segundos)



120-600 segundos (un espectro cada 48 segundos)

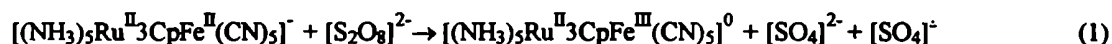
Figura 5.17 - Reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con un equivalente de peroxidisulfato. $[\text{Ru}^{\text{II}}] = 5,3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 5,4 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2,63 \times 10^{-5} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$.



Para tiempos más largos los espectros se mantienen prácticamente constantes, lo que indica que en este caso las reacciones vinculadas a la hidrólisis del grupo nitrilo (5, 6 y 7) son menos importantes.

5.4.1.2 La reacción con exceso de peroxidisulfato

En la Figura 5.18 se muestran los espectros obtenidos al mezclar una solución de R_3 ($C = 2,34 \times 10^{-5} \text{ M}$) con una solución de peroxidisulfato ($C = 8,42 \times 10^{-5} \text{ M}$). En la Figura 5.18a se observa que la banda en 400 nm decrece, el máximo se desplaza a 405 nm y se mantiene un isobéptico en 324 nm. Por similitud con el mecanismo del otro isómero suponemos que la reacción principal en este período debe ser:



Para tiempos más largos (Figura 5.18b) la absorbancia en el visible continua disminuyendo, el máximo de la banda se desplaza a 390 nm y el isobéptico se desplaza a 318 nm. Podemos asociar este segundo período con la oxidación de M_3 por el peroxidisulfato.



El análisis de factores para estos espectros indica la presencia de tres especies que absorben en el visible. Esta observación confirma que en las reacciones de los complejos conteniendo 3Cp las reacciones de hidrólisis son menos importantes.

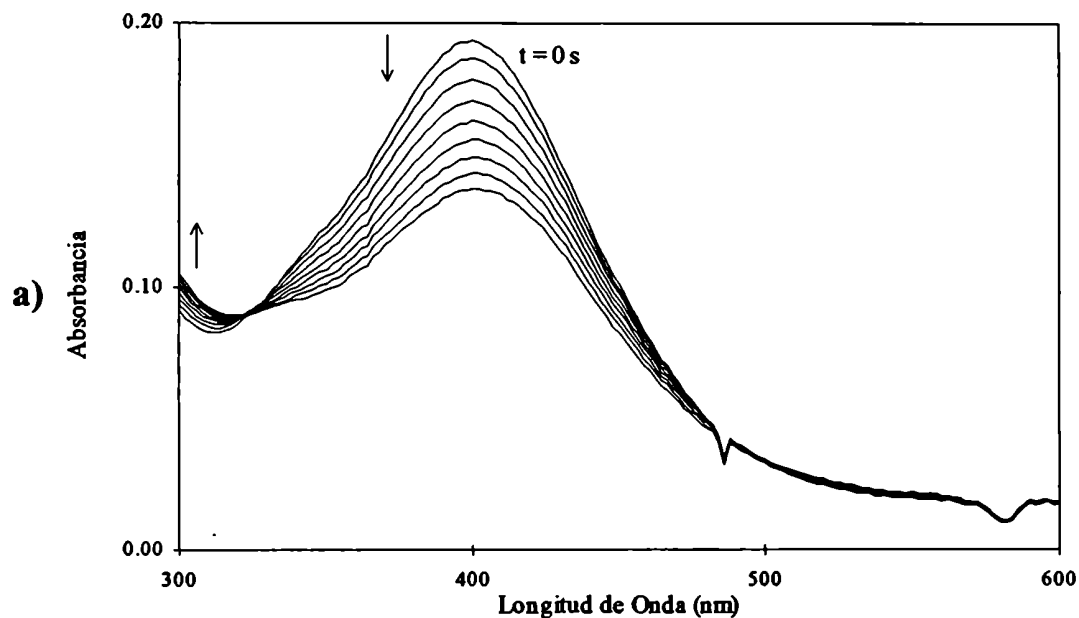
5.4.2 Análisis Cuantitativo de los mecanismos de reacción

En esta sección aplicaremos a los espectros de los complejos de 3Cp, el mismo procedimiento que ya hemos aplicado a los complejos de 4Cp.

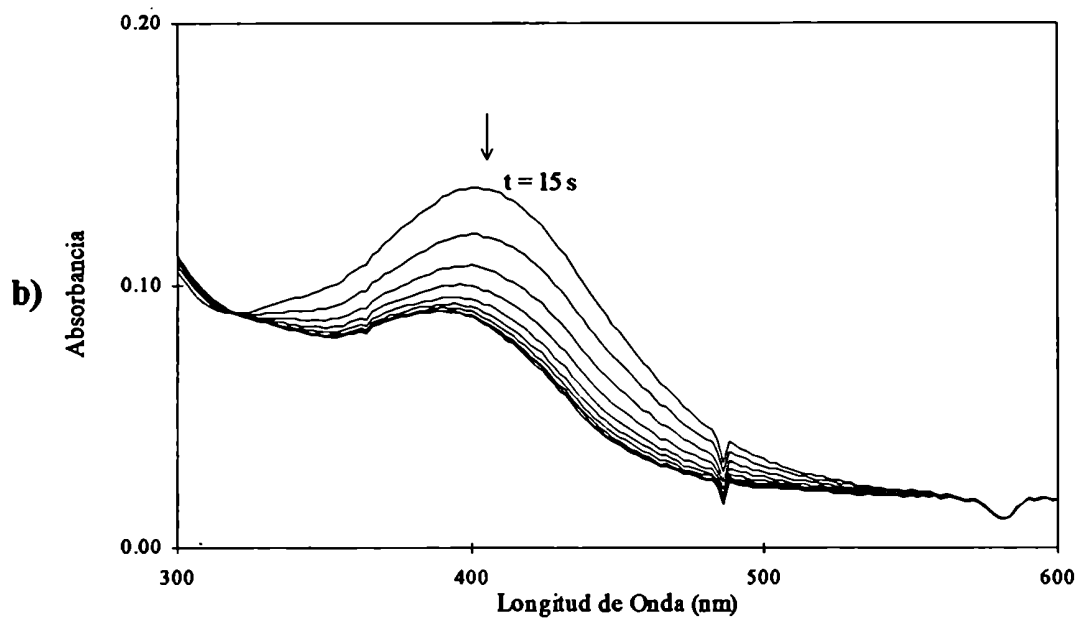
5.4.2.1 La reacción con un equivalente de peroxidisulfato

Para calcular las concentraciones iniciales de los reactivos hemos teniendo en cuenta el equilibrio de formación-disociación (reacción 3).

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2,63 \times 10^{-5} \text{ M}$$



0-15 segundos (un espectro cada 1,5 segundos)



15-120 segundos (un espectro cada 6 segundos)

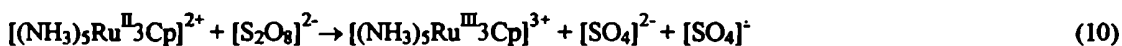
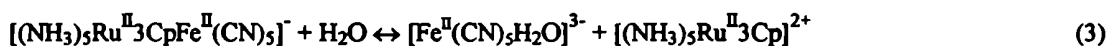
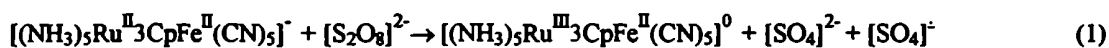
Figura 5.18 - Reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ con exceso de peroxidisulfato. ($[\text{Ru}^{\text{II}}] = 2,3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 8,4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$).

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}_3\text{Cp}^{2+}] = 8,68 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}] = 7,68 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}_3\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^- = 4,53 \times 10^{-5} \text{ M}$$

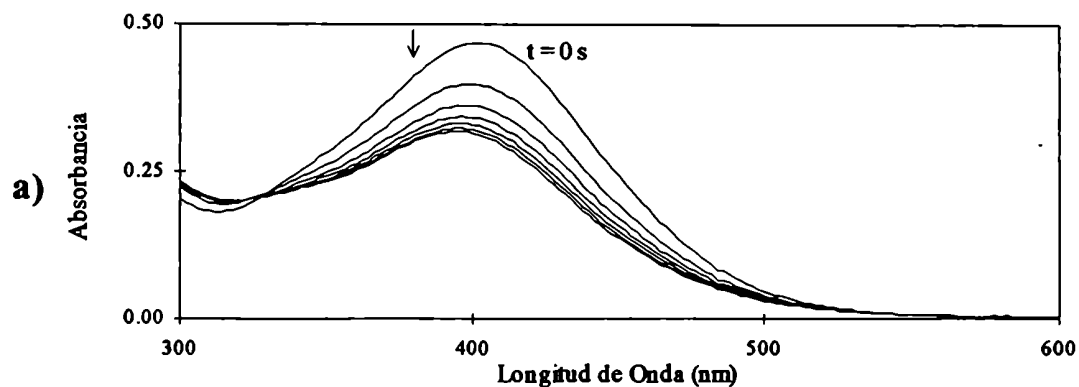
El conjunto de reacciones propuesto es:



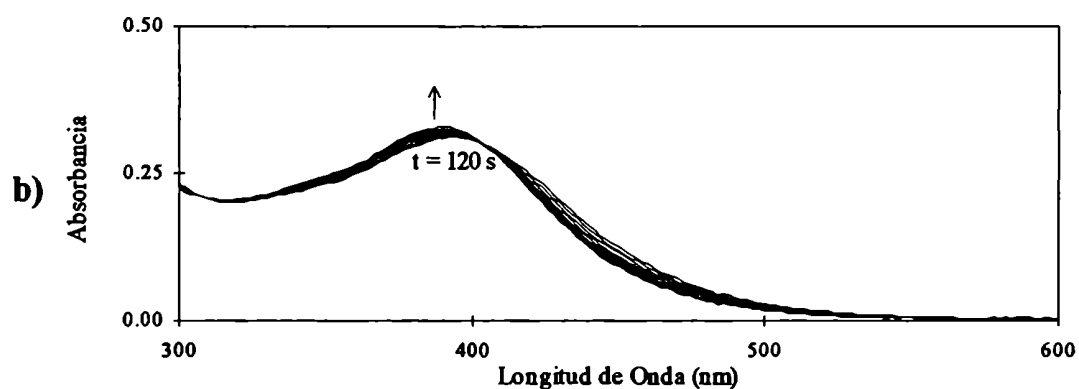
Usamos como parámetros fijos las constantes de las reacciones 3, 5, 8, 9 y 10 (Tabla 5.1b). La constante de la reacción 9 fue estimada empleando la relación cruzada de Marcus, usando los potenciales redox correspondientes y los mismos parámetros que empleamos para calcular las constantes de la reacción 9 para 4Cp. Como variables usamos las constantes de las reacciones 1 y 4. Al igual que en cálculos anteriores, usamos los espectros de los complejos mononucleares como restricciones.

La Figura 5.19 muestra los espectros predichos por este modelo. En la Figura 5.19c se compara la variación de absorbancia predicha en varias longitudes de onda con la experimental. Las constantes calculadas son:

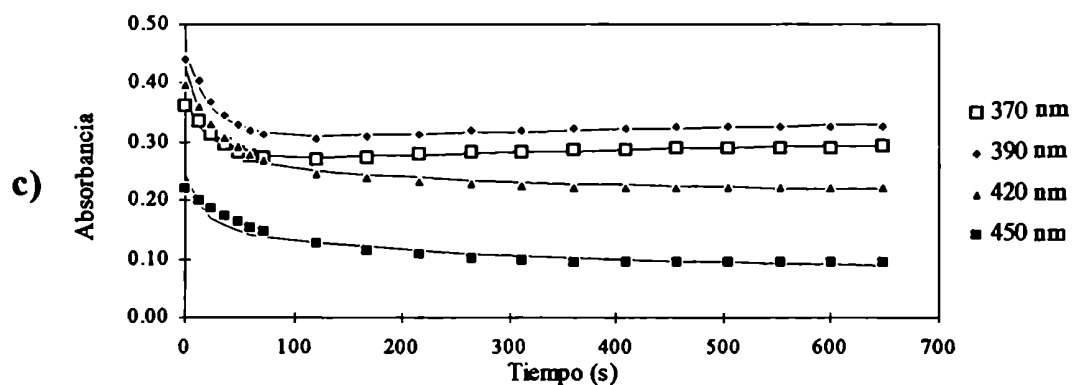
Reacción	k_{directa}	k_{inversa}
1	$7,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
4	$1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$3,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



0 - 72 segundos (un espectro cada 12 segundos).



120 - 600 segundos (un espectro cada 48 segundos).



Comparación de la absorbancia experimental (□□□) y calculada (—).

Figura 5.19 - Evolución espectral predicha para la reacción estequiométrica de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{3CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ y peroxidisulfato.

5.4.2.2 La reacción con exceso de peroxidisulfato

Para analizar los espectros de la Figura 5.18 empleamos los siguientes parámetros:

Concentraciones iniciales:

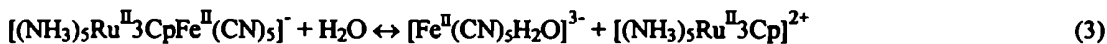
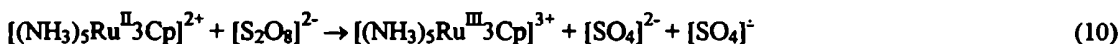
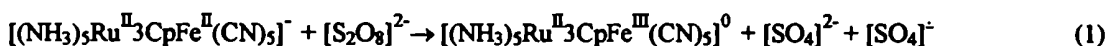
$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1,68 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{Cp}^{2+}] = 5,64 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}] = 4,84 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5] = 1,86 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Propondremos un mecanismo similar al observado para los complejos binucleares de 4Cp, pero descartando las reacciones que involucran a las especies hidrolizadas.



Usamos las constantes de las reacciones 13, 10, 3 y 4 como parámetros fijos con los valores de la Tabla 5.1. Como parámetros de ajuste empleamos las constantes de las reacciones 1 y 2. Los valores optimizados para estas constantes son:

Reacción	k_{directa}
1	$5,9 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2	$6,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

La Figura 5.20 muestra los espectros predichos por este mecanismo y compara la traza cinética calculada con la experimental. En la Figura 5.21 se observan los espectros electrónicos de los distintos complejos binucleares calculados en este ajuste. También aplicamos este modelo a experiencias con distintos valores iniciales de los reactivos, obteniendo en todos los casos buenos ajustes. Los resultados de estos cálculos se resumen en la Tabla 5.5.

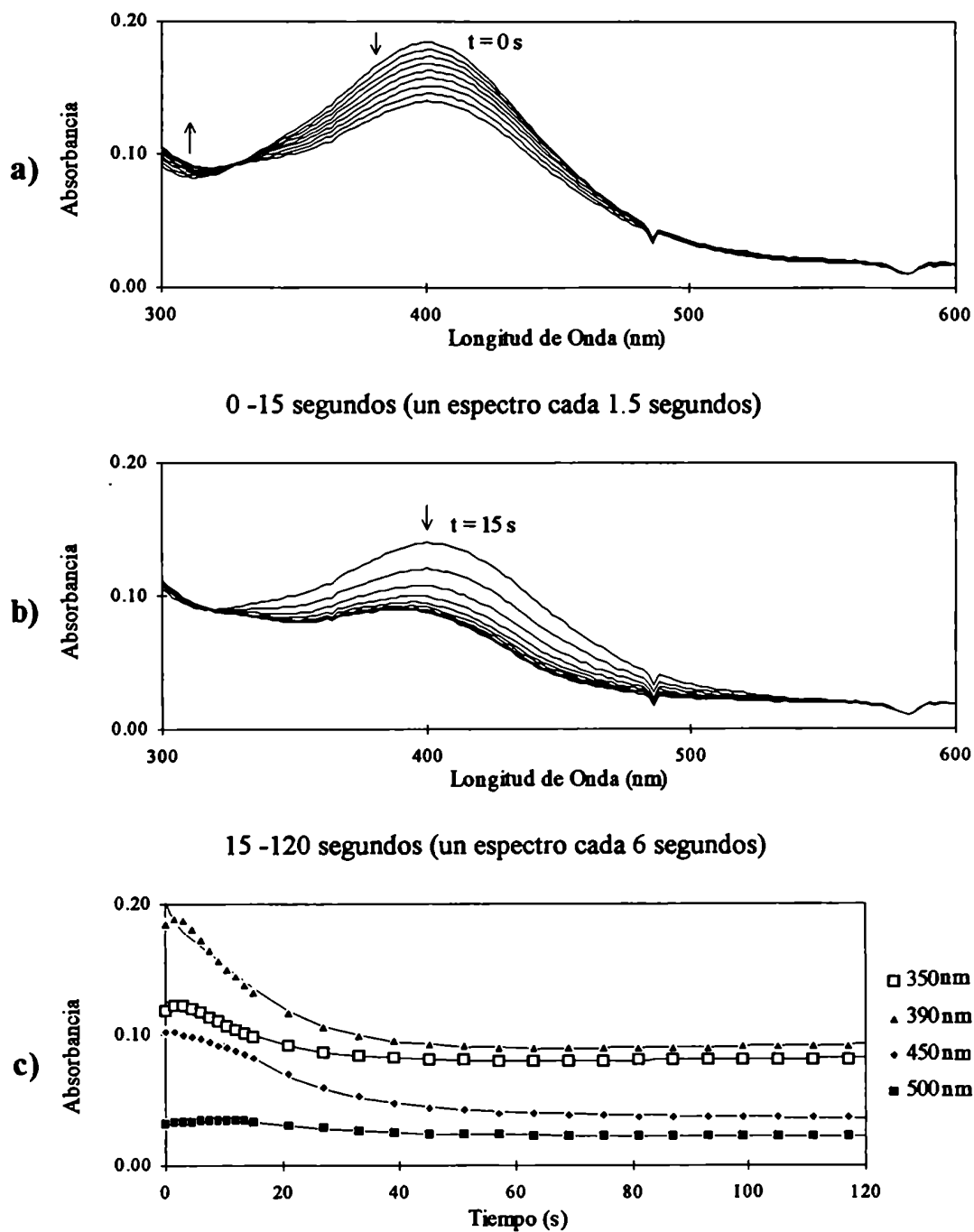


Figura 5.20 - Evolución espectral predicha para la reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{3CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ con exceso de peroxidisulfato.

Estos resultados confirman que el mecanismo de la Figura 5.16 es válido tanto para la reacción de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, como para la reacción de su análogo de 3Cp con peroxidisulfato.

5.5 Asignación de los espectros obtenidos

Discutiremos ahora la asignación de las bandas observadas en los espectros calculados en la sección anterior. Un resumen de esta información puede encontrarse en la Tabla 5.3.

En las Figura 5.14 y 5.21 se muestran los espectros de los compuestos binucleares puenteados por cianopiridinas. El espectro de R_4 de la Figura 5.14a es semejante al informado en literatura,¹⁰⁶ pero presenta pequeñas diferencias, sobre todo en las absorptividades molares informadas. Esta diferencia se debe a que en ellos no se tomó en cuenta el equilibrio de formación-disociación, por lo cual el hombro en 418 nm está sobrestimado y la absorptividad molar en 480 nm está subestimada. La banda en 480 nm se asigna a una transición de transferencia de carga metal-ligante (TCML), desde el Fe(II) al orbital π^* del heterociclo. De la misma forma, el hombro en 418 nm se asigna a una TCML desde el Ru(II) a un orbital antiligante asociado principalmente al grupo nitrilo.

El espectro de M_4 (Figura 5.14b) muestra dos bandas centradas en 460 nm y 938 nm. Para asignar el espectro debemos tomar en cuenta cuál de los isómeros electrónicos de M_4 es el estable. Debemos considerar que en la mezcla de equilibrio puede predominar uno u otro isómero, o bien que ambos pueden coexistir en concentraciones significativas. El análisis nos indica que la forma predominante es $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$. Asignamos la banda en 460 nm a una TCML desde el Ru(II) a un orbital antiligante del nitrilo, semejante a la observada en el complejo R_4 o en la especie mononuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{Cp}]^{2+}$ (425 nm, Figura 5.21a), pero desplazada hacia el rojo por la presencia del ácido de Lewis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$. Si el isómero estable fuera $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}4\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^0$, cabría esperar que la banda asociada con la TCML desde el Fe(II) apareciese a menor energía que en R_4 o que en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pyCN}]^{3-}$ (476 nm),¹¹³ debido a la influencia atractora de electrones del Ru(III) ; éste no es precisamente el caso. Por otra parte, la asignación $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$ es compatible con los valores de $E_{1/2}$ medidos para los complejos mononucleares; ellos predicen que el centro conteniendo Fe debe ser más fácilmente oxidable que el Ru, en el sentido termodinámico (Tabla 5.2).

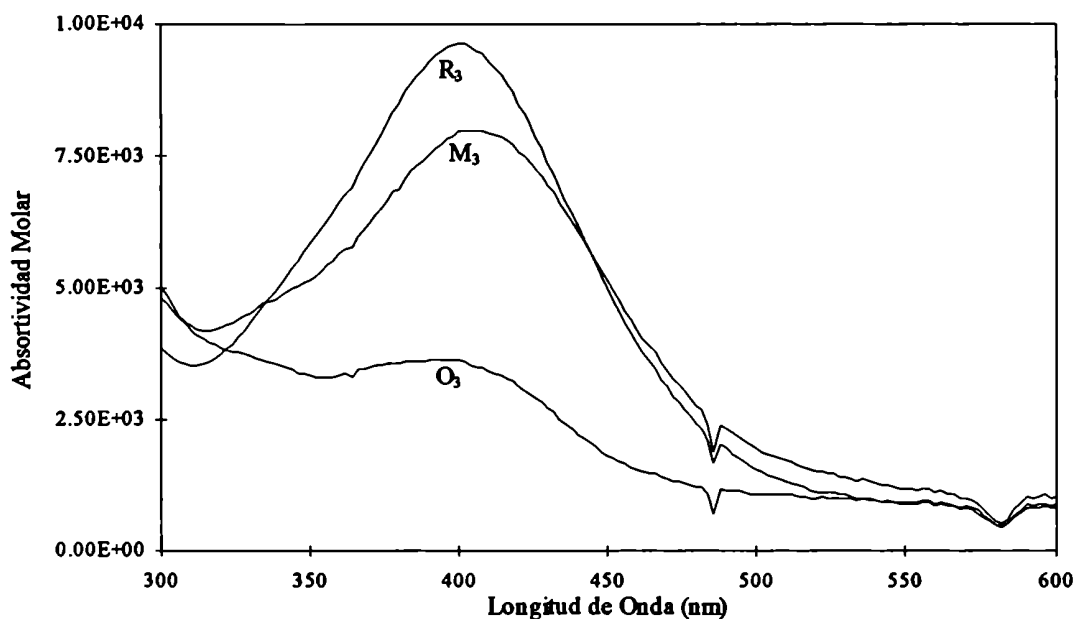


Figura 5.21 - Espectros calculados para los complejos binucleares R_3 , M_3 , y O_3 , a partir de los espectros de la Figura 5.18.

Tabla 5.5 - Constantes cinéticas calculadas para la reacción de R_3 con exceso de peroxidisulfato

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}3\text{Cp}^{2+}]$	$[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2\text{O}^3]$	$[\text{R}_3]$	k_1	k_2
$1,68 \times 10^{-4}$	$5,64 \times 10^{-6}$	$4,84 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-5}$	$5,90 \times 10^2$	$6,06 \times 10^2$
$1,68 \times 10^{-4}$	$5,64 \times 10^{-6}$	$4,84 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^2$	$5,7 \times 10^2$
$1,26 \times 10^{-4}$	$5,64 \times 10^{-6}$	$4,84 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^2$	$6,4 \times 10^2$
$6,0 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^2$	$5,6 \times 10^2$

Las concentraciones se expresan en M; las constantes se expresan en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Con esta asignación, la banda en 938 nm debe corresponder a una transición de transferencia de carga de metal a metal (TCMM'), desde el Ru(II) al Fe(III). Otro complejo binuclear puenteado por 4Cp, [(NH₃)₅Ru^{III}4Cp(NH₃)₅Ru^{II}]⁵⁺, presenta una banda análoga en 935 nm, asignada en los mismos términos.¹¹⁴

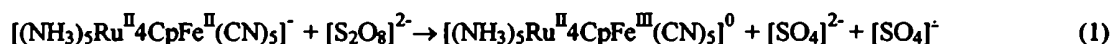
El espectro de O₄ (Figura 5.14b) muestra dos bandas anchas en 430 y 460 nm, así como también otra banda más intensa en 280 nm. Por la intensidad de estas transiciones deben corresponder a transferencias de carga, pero esta vez desde el ligante al metal (TCLM). La Tabla 5.3 permite la comparación con los espectros de otros complejos conteniendo Fe(III) y Ru(III): asignamos las bandas en el visible a TCLM al Fe(III); la banda en 280 nm correspondería entonces a una TCLM desde el nitrilo al Ru(III); una banda similar se encuentra en el complejo mononuclear [(NH₃)₅Ru^{III}4Cp]³⁺ (Figura 5.7).

Los espectros de los tres compuestos binucleares de 3Cp (Figura 5.21) han sido asignados con criterio similar al empleado con los anteriores de 4Cp. Los tres compuestos (R₃, M₃, y O₃) presentan bandas anchas alrededor de 400 nm, que hemos asignado en la Tabla 5.3b, teniendo en cuenta que en los dos primeros compuestos, la banda observada corresponde al solapamiento entre transiciones TCML próximas en energía. Esta interpretación es consistente con la aparición de un solo pico ancho en la voltametría cíclica de R₃, indicativo de que los potencial redox de ambos centros metálicos son muy cercanos.

5.6 Análisis de las constantes calculadas

Ya hemos propuesto un mecanismo para la oxidación de R₄. Este mecanismo incluye dos transferencias de un electrón desde las especies binucleares al peroxidisulfato. Hemos identificado a M₄ como un intermediario en el mecanismo de reacción, precisando cuál de sus isómeros electrónicos es la forma predominante. Ahora intentaremos analizar cómo participa cada metal en la transferencia de electrones y cuáles son los factores que gobiernan la velocidad de esta transferencia. Finalmente, compararemos los resultados obtenidos con los distintos isómeros de la cianopiridina con los de otros ligantes puente, para analizar su influencia en el mecanismo de reacción.

Para las reacciones 1 y 2 hemos obtenidos los siguientes valores de constante.



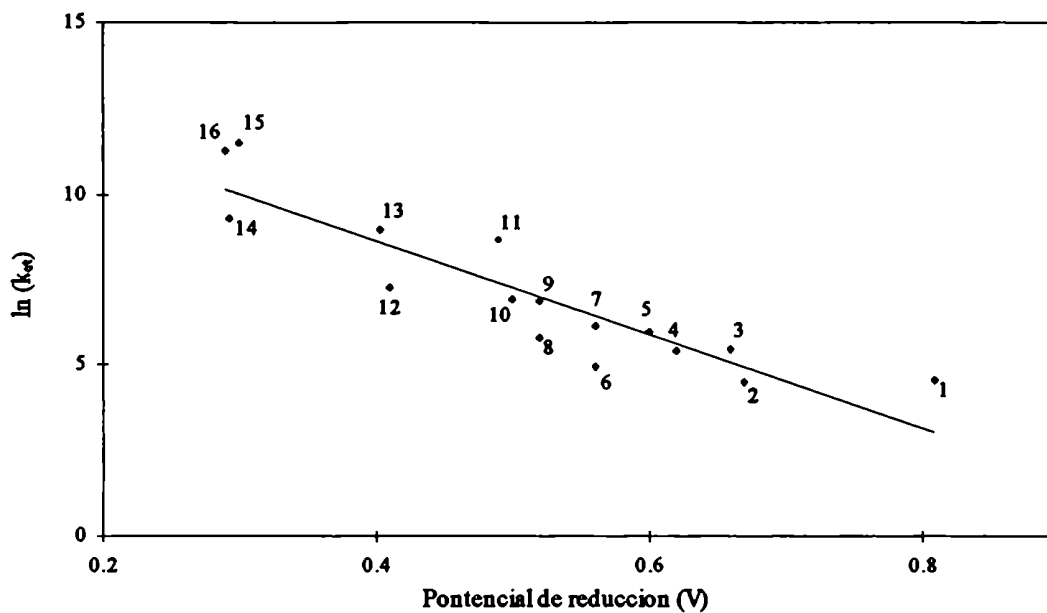


Figura 5.22 - Correlación de $\ln k_a$ para la reacción entre $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ y el peroxidisulfato, con el potencial redox para la cupla $\text{Ru}^{\text{II/III}}$.

L = 1) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{pz}]^{3+}$; 2) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2-}$; 3) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_54\text{Cp}]^{2-}$; 4) 4Cp; 5) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_53\text{Cp}]^{2-}$; 6) 3Cp; 7) $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{pz}]^-$; 8) pz; 9) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_53\text{Cp}]^{3-}$; 10) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54\text{Cp}]^{3-}$; 11) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$; 12) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})\text{pz}]^{2-}$; 13) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{pz}]^{2+}$; 14) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{bpa}]^{2-}$; 15) bpa; 16) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{bpa}]^{3-}$.

$$k_1 = 6,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 3,7 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

¿Cuál es el significado del valor numérico de estas constantes? ¿Podemos usar estos valores para identificar cuál es el centro que participa de las oxidaciones?

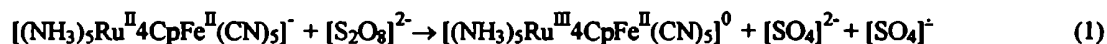
Haim ha observado que las constantes de reacción de los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{r-}}$ con peroxidisulfato caen dentro de un intervalo estrecho de valores ($0,1 - 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁶ Estos valores son similares a los observados en complejos binucleares conteniendo $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ donde el centro que reacciona es el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$.¹⁶ Por otra parte, los complejos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}]^{\text{n+}}$ presentan valores de constantes de velocidad alrededor de mil veces más grandes. Por ello ha propuesto utilizar el valor de dichas constantes como un indicador de cuál es el centro metálico que está participando en la reacción.

Haim también mostró que para las reacciones de algunos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}]^{\text{n+}}$ con peroxidisulfato se cumple una relación lineal de energía libre (RLEL), es decir que el logaritmo de las constantes de segundo orden (corregidas por factores electrostáticos) decrece linealmente con el potencial redox de la cupla $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ involucrada.¹¹² En la Figura 5.22, representamos los datos inicialmente informados por Haim junto con otros aparecidos posteriormente en la literatura, incluyendo los encontrados en el presente trabajo. La pendiente de la recta de la Figura 5.22 es de $13 \pm 2 \text{ V}^{-1}$.¹⁰⁷

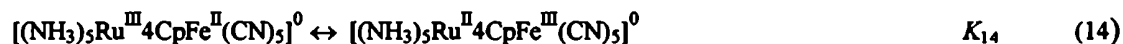
Lamentablemente, no se han encontrado resultados similares para los centros $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{r-}}$; las reacciones de estos complejos con peroxidisulfato presentan desviaciones con respecto al primer orden, lo que sugiere la interferencia de otra reacción. Haim ha sugerido que esa interferencia corresponde a la labilización del ligante L y la aparición del ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$, que también reaccionaría con el peroxidisulfato. Esta complicación aumenta la incerteza en los valores de constante de reacción de peroxidisulfato con los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{r-}}$, aunque como se dijera, sus valores son apreciablemente menores que los que se miden en los $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}]^{\text{n+}}$.

La Figura 5.22 muestra que el valor de k_1 calculado en la sección 5.3 coincide perfectamente con lo esperado para la reacción de R_4 con peroxidisulfato, si el primer centro que reacciona es el $\text{Ru}(\text{II})$; en cambio, es demasiado grande para corresponder a la reacción del centro $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{r-}}$. Las medidas de Almaraz para los complejos mononucleares de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{r-}}$ con peroxidisulfato muestran valores de 1,0 y

$1,3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $L = 3\text{Cp}$ y 4Cp , respectivamente.¹⁷ De forma concluyente, la oxidación de Fe(II) en los compuestos $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}^{\text{III}}\text{LFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^n$ también presenta valores en el rango $1-10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁶ Entonces, debe ocurrir:



En la sección anterior establecimos que la forma estable de M_4 es $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}4\text{CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$, lo cual aparenta ser contradictorio con la asignación anterior. Sin embargo, el producto de la reacción 1 no tiene porqué ser el más estable termodinámicamente, sino que es el que se produce más rápidamente (control cinético). Por lo tanto, luego de la reacción 1 se establecerá rápidamente el equilibrio entre los dos isómeros electrónicos:



En la reacción 2 podemos aplicar un criterio similar para concluir que el metal que reacciona es el Ru(II) presente en la forma más estable de M_4 .



que también ajusta a la correlación de la Figura 5.22, al igual que k_1 .

Un mecanismo similar al propuesto en este trabajo ha sido formulado por Haim para la oxidación del complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{pzRu}^{\text{II}}(\text{Edta})]^{2-}$.¹¹⁵

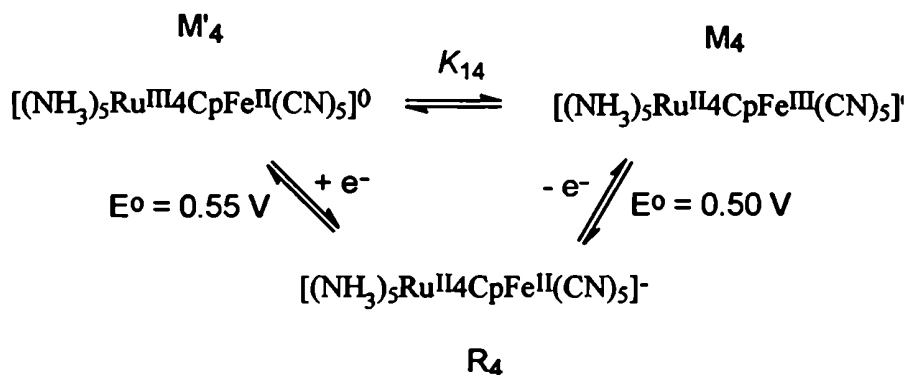
La importancia del equilibrio 14 se refleja en la constante de disociación (k_d) correspondiente a la reacción 4. Hasta el momento la habíamos escrito como:



con una constante calculada de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para la disociación. Este es un valor compatible con la disociación de un Fe(II) (k_d para el complejo mononuclear de Fe(II) es $1,02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), pero muy rápida para corresponder a una disociación del grupo nitrilo unido al Ru(II). La reacción debe transcurrir tal cual la hemos escrito en 4 pero debe ir precedida del equilibrio 14. Entonces será $k_{\text{obs}} = k_4 / K_{14}$. Como veremos más adelante, K_{14} es igual a 7; luego, k_4 resulta ser igual a $1,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este valor resulta mayor que el

informado para k_3 , en acuerdo con la presencia de ácido de Lewis Ru (III), que debilita el enlace $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-4Cp}$, facilitando la disociación de la cianopiridina.

Estimaremos la constante de equilibrio de la reacción 14 a través del siguiente ciclo termodinámico.



El potencial asociado con la reducción de M_4 a R_4 (que involucra la reducción del hierro) corresponde al potencial de reducción menor, $E^0 = 0,50 \text{ V}$ (Tabla 3). En cuanto a la cupla R_4 , M'_4 , no se puede determinar experimentalmente, pues el otro potencial observado corresponde a la cupla $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, cuando el Fe se encuentra como Fe(III). Para estimar adecuadamente el potencial de la cupla $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ cuando el Fe se encuentra como Fe(II), lo consideraremos igual al medido en la especie $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{4CpRu}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{0,-1}$ (0,55 V); en ésta, el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ se oxida a potenciales mucho más positivos ($\sim 1 \text{ V}$)¹⁷ que el centro $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}]$.

De acuerdo a lo anterior, ΔE^0 para la reacción 14 es 0,05 V y $K_{14} = 7.0$. Se desprende que el isómero $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{4CpFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^0$ se encuentra en una proporción de alrededor del 90 % en la mezcla de equilibrio.

Podemos describir el proceso de conversión de R a O mediante la expresión $[\text{R} \rightarrow \text{M}' \leftrightarrow \text{M} \rightarrow \text{O}]$, donde el primer paso involucra a M' , la especie termodinámicamente menos estable pero cinéticamente más accesible, pues comprende la oxidación del centro Ru(II), antes que al Fe(II). En el segundo paso, el rápido equilibrio $\text{M}' \leftrightarrow \text{M}$ regenera el sitio Ru(II), que reaccionará con el $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ con una constante del mismo orden, pues los potenciales de las cuplas $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ en las reacciones 1 y 2 son similares.

En un complejo binuclear relacionado, $L = 1,2\text{-bis(4-piridil)etano (bpa)}$,¹¹⁶ se encontró un esquema $[\text{R} \rightarrow \text{M} \leftrightarrow \text{M}' \rightarrow \text{O}]$; el primer paso involucró nuevamente al Ru, pero ahora M, el producto más rápidamente accesible, es también el isómero termodinámicamente más estable. Del mismo modo, para la formación de O es necesaria la intervención del isómero M', que es accesible, aunque sea un componente minoritario.

Para el complejo con $L = \text{pirazina}$, el primer paso resultó ser igual al anterior, aunque extrañamente no se observó la oxidación completa al producto final, sino una aparente reacción de descomposición.¹⁶

Del análisis anterior, así como de la observación de la Figura 5.22, que incluye una gran variedad de complejos mono- y binucleares cuya característica común es la existencia de la cupla $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{\text{II}}$, se desprende que las constantes cinéticas dependen sólo del potencial de la cupla Ru^{III} asociada; la variación del otro centro o del ligante puente sólo incide en modificar la magnitud de ese potencial. Inclusive, L no necesita ser un puente conductor (tal el caso de la bpa) sino que solamente debe asegurar que la transferencia electrónica en la reacción 14 sea rápida, lo que puede ocurrir tanto por esfera interna o externa.


Dentro del esquema anterior, nuestro sistema mostró algunos rasgos específicos interesantes, que confirman el mecanismo. Uno de ellos es la existencia de la reacción de comproporciónación, asociada precisamente con el hecho de que k_1 y k_2 son de magnitud comparable y que por ende O comienza a aparecer ya en los primeros instantes de la reacción. Esto no fue observado para $L = \text{bpa}$, lo que se explica por los valores más diferentes de k_1 y k_2 en ese sistema.¹¹⁶

El segundo rasgo específico de nuestros complejos es la presencia de las reacciones de hidrólisis de las especies que contienen Ru(III); ello ya ha sido discutido anteriormente y no merece mayor comentario, salvo el de destacar que, afortunadamente, dicha reacción es más lenta que las reacciones con $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$, por lo cual fue posible examinar a estas aún con la interferencia de las primeras.

Finalmente, uno de los aspectos más interesantes ha sido el de la dilucidación del mecanismo de oxidación, contemplando la presencia y el diferente rol cinético de cada uno de los isómeros electrónicos. No es fácil encontrar en la literatura un sistema asimétrico como el presente (tanto en sus centros metálicos como en sus ligantes auxiliares así como

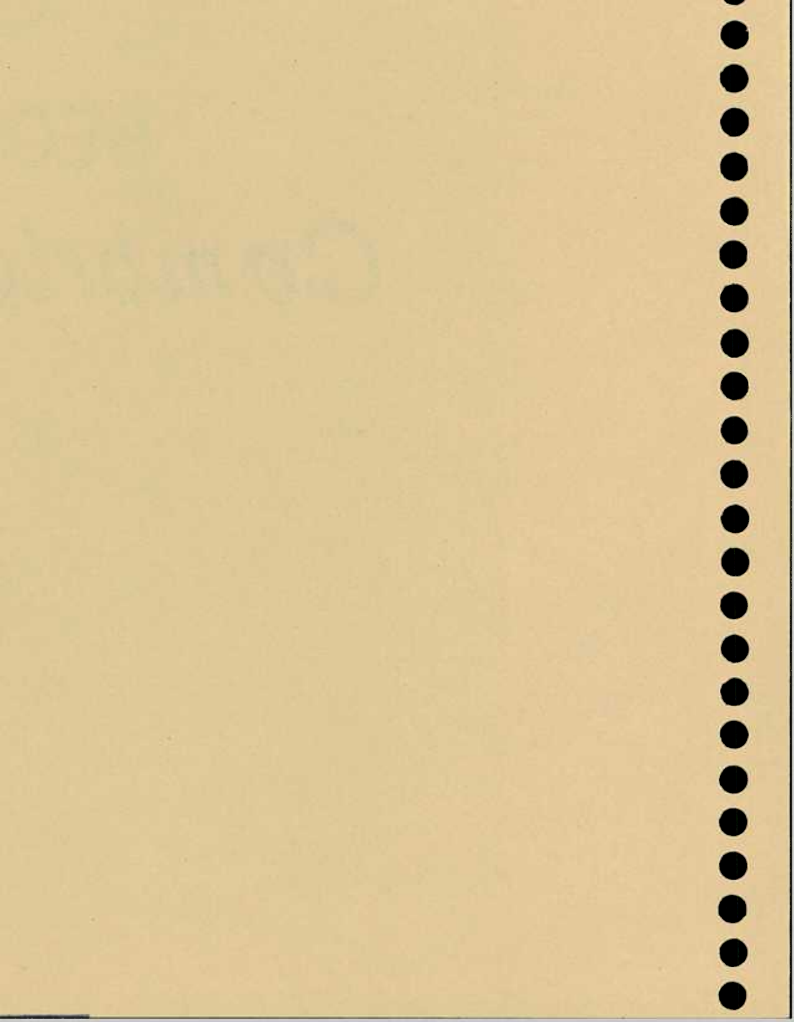
en el propio ligante puente), que permite la coexistencia de ambos isómeros en proporciones comparables. Hasta ahora, todos los complejos estudiados de la serie $[(\text{NH}_3)_5\text{RuLFe}(\text{CN})_5]$ presentaban a la especie $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$ como la más estable.^{16,116} Las propiedades ligantes específicas de las cianopiridinas han permitido que en los complejos binucleares aquí estudiados el Fe sea más fácilmente oxidable que el Ru (termodinámicamente!). No obstante, el análisis del mecanismo de reacción ha demostrado que el producto de oxidación cinéticamente favorecido es el $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}]$.

Al estudiar este sistema hemos aprendido algo respecto del comportamiento cinético de los complejos binucleares de valencia mixta, de probable utilidad en el diseño de catalizadores homogéneos. Estos deben reaccionar rápidamente con los dos reactivos del proceso a catalizar, condición difícil de satisfacer para un solo centro metálico. Sin embargo, en un complejo de valencia mixta se establece el equilibrio entre ambos isómeros electrónicos en tiempos del orden del microsegundo,¹¹⁷ y la presencia de ambos isómeros en el equilibrio permite que estos compuestos sean buenos agentes redox frente a todas las especies que reaccionen rápidamente frente a uno u otro isómero, procediendo siempre a través del metal más reactivo. Esta habilidad de fusionar en una sola especie la reactividad de los metales que forman el complejo, podría facilitar el diseño de catalizadores que combinen las propiedades cinéticas necesarias para acelerar la velocidad de las reacciones de interés.



Capítulo 6

Conclusiones Finales



En este trabajo hemos logrado encontrar caminos de síntesis para nuevos complejos cianurados de osmio, conteniendo ligantes adicionales. Los resultados expuestos corresponden a tres líneas distintas:

La síntesis de complejos mononucleares de la serie $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ y los estudios de estructura y reactividad asociados con ellos. El eje se instaló en el precursor clave, con $\text{L} = \text{NO}^+$. Hemos descrito las propiedades estructurales y espectroscópicas esenciales del nuevo complejo. En cuanto a su reactividad, vista la notoria inercia de los nitrosilcomplejos frente a las reacciones de sustitución, hemos estudiado algunas reacciones de adición de nucleófilos, con énfasis en la del ion OH^- . El complejo de osmio reaccionó mucho más lentamente que los de rutenio y hierro (4 órdenes de magnitud), aunque los mecanismos aparentan ser similares. Se han explorado también las reacciones del SH^- ; esta reacción es compleja y merece estudio detallado, al igual que las reacciones con aminas y tioles, que revisten interés bioquímico. Todas ellas involucran un papel aceptor de electrones para el nitrosilo coordinado, y están muy relacionadas con las reacciones electroquímicas y fotoquímicas que comprenden la reducción del NO^+ , también de interés en procesos enzimáticos vinculados a la conversión de nitratos y nitritos en amoníaco o aminas. Durante el período reciente, esta parte de los estudios fue encarada con la colaboración de la Lic. Marcela Bessega.

Los aportes efectuados en la síntesis del complejo nitrosilado permitieron también abrir los caminos de preparación de otros derivados. Aquí el esfuerzo inicial estuvo orientado a la caracterización de precursores alternativos al NO ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , N_2H_4), que revisten interés en sí mismos, pero que debían permitir la síntesis de los derivados piridínicos y pirazínicos, cuya rica química es ya conocida en los pentaciano-ferratos y rutenatos, así como en las pentaaminas de rutenio y de osmio. Este trabajo fue luego desarrollado por el Lic. Leonardo Slep, como elemento central de su trabajo de tesis doctoral.

La síntesis de tetraciano(L-L)osmatos ($\text{L-L} =$ ligante cromóforo del tipo de las bipyridinas o bipyrazinas) formó parte del objetivo de abordar estudios de reactividad fotofísica y fotoquímica desde los estados MLCT. Se han expuesto resultados promisorios con el ion $\text{Os}(\text{CN})_4\text{bpy}^{2-}$, cuyas ventajas y desventajas en su aplicación como fotosensibilizador han sido discutidas. Se abre un campo interesante de estudio de los procesos de inclusión de éste y otros complejos cianurados en dispositivos supramoleculares, no sólo en solución sino en sistemas heterogéneos (electrodos, coloides, etc.).

El estudio de las propiedades redox de complejos binucleares resultó en una contribución significativa a los mecanismos de reacción en estos sistemas, que han permitido la puesta a punto de herramientas de medición y tratamiento de datos muy potentes para estudios ulteriores. Esta temática es sumamente vasta, y es seguro que los fragmentos $\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}^n$ (con L = pirazina, 4,4'-bipiridina, cianuro, etc.) han de poder ser incorporados en nuevas series de complejos binucleares, los que ya se han comenzado a estudiar en nuestro laboratorio con el cianuro como ligante puente (trabajo de tesis de la Lic. Paula Forlano).

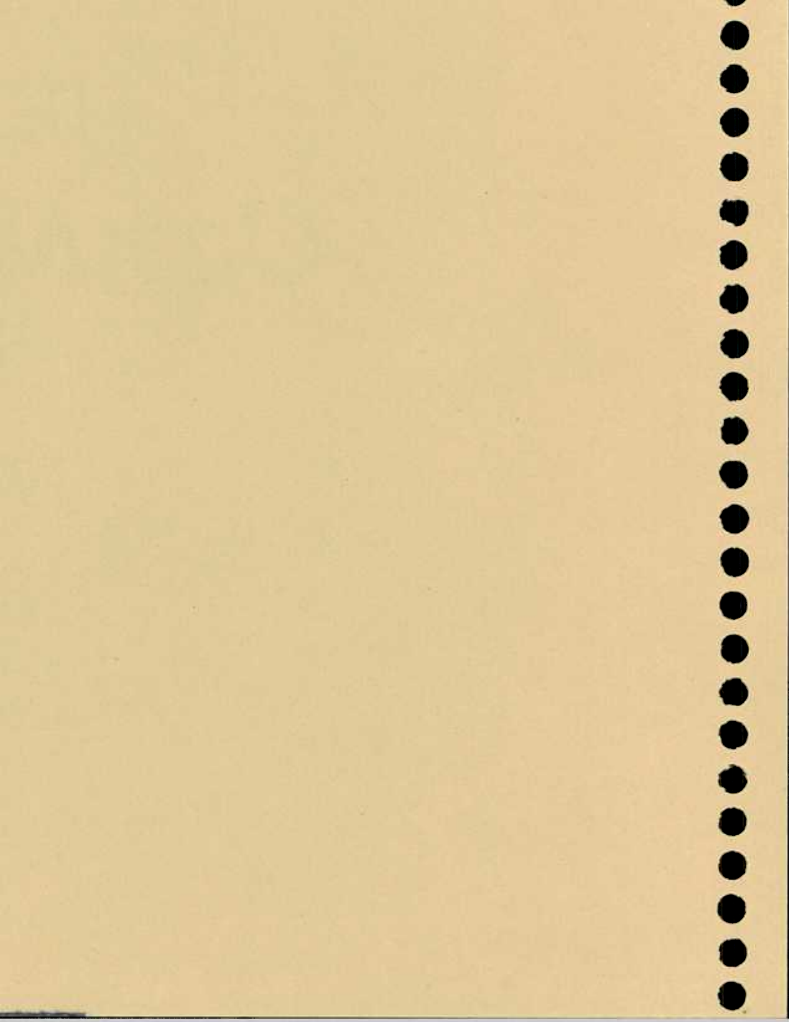
Como elemento común a las tres líneas comentadas, merece señalarse el aporte que hemos efectuado a los estudios en solventes no-acuosos. Si bien los rasgos principales de las interacciones de los complejos cianurados en estos medios eran conocidos, el desarrollo aportado con los complejos de osmio nos ha permitido ganar habilidad experimental importante para continuar en esta área promisoría. En efecto, los cambios substanciales en las energías de las bandas MLCT y de los potenciales redox de estas especies al alterar el solvente permiten vislumbrar similares efectos en la cinética de las reacciones de sustitución, que pueden abrir rutas de síntesis y reactividad originales, visto el comportamiento de las pentaaminas de osmio.

Finalmente, resulta difícil acotar las perspectivas que se abren para dearrollar estudios con las sustancias preparadas en este trabajo. Vistas las propiedades π -donoras del osmio, es posible que la coordinación a este centro pueda estabilizar especies e intermediarios del tipo del dinitrógeno y otros productos de oxidación y/o reducción. Esto forma parte de un campo aún incipiente en nuestro laboratorio, que es el de las reacciones de las "pequeñas" moléculas coordinadas.

Es satisfactorio comprobar que, al cabo de un camino iniciado hace unos años, hoy, un grupo entusiasta de personas participa de la consolidación de un laboratorio moderno de Química Inorgánica y que el trabajo que hoy presento ha contribuido, creo que significativamente, a esta realidad.



Apéndice



Programa Nipals

Este programa descompone una matriz de absorbancias en un producto de matrices, proyección y vector objetivo. Estas matrices contienen los N vectores más significativos de la descomposición. La cantidad de vectores más significativos debe ser fijada por el usuario. Más información sobre este procedimiento puede encontrarse en la referencia 38.

```

Uses WinCrt, WinDOS, Strings;
Const
  Nparam=10; MaxCantTim=40; MaxCantLam=201; NMax=10;
  TolConv=1e-8; NIter=200;
Type
  MatrizTipoTimLam= Array [1..MaxCantTim,1..MaxCantLam] of double;
  MatrizTipoTimEsp= Array [1..MaxCantTim,1..NMax] of double;
  MatrizTipoEspTim= Array [1..NMax,1..MaxCantTim] of double;
  MatrizTipoEspLam= Array [1..NMax,1..MaxCantLam] of double;
  MatrizTipoParamlParam= Array [1..Nparam+1,1..Nparam] of double;
  VectorTipoLam= Array [1..MaxCantLam] of double;
  VectorTipoTim= Array [1..MaxCantTim] of double;
  MatrizTipoTimLamptr=^MatrizTipoTimLam;
  VectorTipoParam=Array [1..Nparam] of double;
  VectorTipoParaml= Array [1..Nparam+1] of double;
  VectorTipoEsp= Array [1..NMax] of double;
Var
  Datsoptr: MatrizTipoTimLamptr;
  Lambda1,Lambda2,RunTime,CycleTime,Respuesta:double;
  DirInfo: TSearchRec;
  NombreDelArchivo:String;
  Aux,Bux,CantLam,CantTim, NEsp,J1:Integer;
  TT: MatrizTipoTimEsp;
  PP: MatrizTipoEspLam;
  ParamVert:MatrizTipoParamlParam;
  VectorRespuesta:VectorTipoParam;
  AbsSim: VectorTipoTim;
  {*****}
Procedure AbrirPrimerArchivo;
Const
  Archive= $20;
Var
  CurDir: PChar;
  Dir:string;
  ChangeTo: PChar;
Begin
  ChangeTo:= 'kkkkkk';
  Writeln('Los archivos de datos deben contener los datos en la novena linea');
  writeln('de que directorio busco los Archivos( P.E. A:\datos)?');
  Readln(Dir);
  Strpcopy(ChangeTo, Dir);
  SetCurDir(ChangeTo);
  FindFirst(*.*', Archive, DirInfo);
End;

```

```

{*****}
Procedure CargarDatos (var datosptr: MatrizTipoTimLamptr; var CantTim: integer; var CantLam:
Integer);
var
F: text;
{*****}
Procedure LeerDatos( var Rptr:matriztipoTimLamptr);
Var
Cux,Dux,code: Integer;
zz:char;
YY:String;
Begin
writeln('Cuantos datos tiene su espectro?');
readln(CantLam);
writeln('Cuantos son sus espectros?');
readln(CantTim);
writeln('Estoy cargando los datos');
{Iniciazo las variables}
New(Rptr);
YY:="";
For Cux:=1 to CantTim do
  For Dux:=1 to CantLam do
    Rptr^[Cux, Dux]:=0;
Cux:=1;
Dux:=1;
while not Eof(F) do
  Begin
  Read(F,ZZ);
  if ((47<Ord(zz)) And (Ord(ZZ)< 58)) Or (Ord(zz)=69) Or (Ord(zz)=45) Or (Ord(zz)=46) then
  Begin
  YY:=YY+ZZ;
  end;
  If Ord(zz)=44 Then
  Begin
  val(YY, Rptr^[Cux,Dux] , code);
  YY:="";
  Dux:=Dux+1;
  end;
  If Eoln(f) Then
  Begin
  val(YY, Rptr^[Cux,Dux] , code);
  YY:="";
  Dux:=1;
  Cux:=Cux+1;
  End;
  End;
End;
Begin
Assign(F, DirInfo.Name);
Reset(F);
NombreDelArchivo:=DirInfo.Name;
Writeln(DirInfo.name);
For Aux:=1 to 8 Do
  Readln(F);

```

```

LeerDatos(Datosptr);
Close(F);
End;
{*****}
Procedure Nipals(Datosptr:MatrizTipoTimLamptr; var Nesp:integer; var P:matrizTipoEspLam; var
T:MatrizTipoTimEsp);
Var
  Varianza: VectorTipoLam;
  Lambda: VectorTipoTim;
  Aux,Bux,Cux,Cont:Integer;
  TNorm, PNorm,Conv:double;
  Taux,Tbux: VectorTipoTim;
  Paux: VectorTipoLam;
{*****}
Procedure MaxVarianza (Datosptr: MatrizTipoTimLamptr; CantTim: Integer; CantLam: Integer; var J1:
Integer);
Var
  Aux,Bux, N1:Integer;
  S,S2: double;
  Varianza: VectorTipoLam;
Begin
  J1:=1;
  For Aux:=1
  to CantLam Do
    Begin
      S:=0;
      S2:=0;
      N1:=0;
      For Bux:=1 to CantTim Do
        Begin
          S2:=S2+Datosptr^[Bux,Aux]*Datosptr^[Bux,Aux];
          S:=S+Datosptr^[Bux,Aux];
          N1:=N1+1;
        End;
        Varianza[Aux]:=S2-S*S/N1;
      If Varianza [Aux] > Varianza [J1] Then
        J1:=Aux;
      End;
    End;
  Begin
    writeln('Cuántas especies tiene el sistema? (ingrese un entero)');
    Readln(NEsp);
    For Aux:=1 to CantTim Do
      Taux[Aux]:=0;
    For Aux:=1 to CantLam Do
      Paux[Aux]:=0;
    For Aux:=1 to CantTim Do
      For Bux:=1 to Nesp Do
        T[Aux,Bux]:=0;
    For Aux:=1 to CantLam Do
      For Bux:=1 to Nesp Do
        P[Bux,Aux]:=0;
    For Cux:=1 to Nesp Do
      Begin

```

```

Writeln('Estoy calculando el vector ',Cux);
Conv:=1;
Cont:=0;
MaxVarianza(Datosptr, CantTim, CantLam, J1);
For Aux:=1 to CantTim Do
  Taux[Aux]:=Datosptr^[Aux,J1];
While Conv>Tolconv Do
  Begin
  ConT:=Cont+1;
  TNorm:=0;
  For Aux:=1 To CantTim Do
    TNorm:=TNorm+Taux[Aux]*Taux[Aux];
  For Aux:=1 to CantLam Do
    PAux[Aux]:=0;
  For Aux:=1 to CantLam Do
    For Bux:=1 to CantTim Do
      Begin
      PAux[Aux]:=PAux[Aux]+Taux[Bux]*Datosptr^[Bux,Aux]/TNorm;
      End;
    PNorm:=0;
  For Aux:=1 to CantLam Do
    PNorm:=PNorm+PAux[Aux]*PAux[Aux];
  For Aux:=1 to CantLam Do
    PAux[Aux]:=PAux[Aux]/SQRT(PNorm);
  For Aux:=1 to CantTim Do
    TBux[Aux]:=0;
  For Aux:=1 to CantTim Do
    For Bux:=1 to CantLam Do
      TBux[Aux]:=TBux[Aux]+Datosptr^[Aux,Bux]*PAux[Bux];
  Conv:=0;
  For Aux:=1 to CantTim Do
    Conv:=Conv+Abs(TBux[Aux]-Taux[Aux]);
  writeln (Conv);
  For Aux:=1 To CantTim Do
    Taux[Aux]:= TBux[Aux];
  End;
  For Aux:=1 to CantTim Do
    T[Aux,Cux]:=Taux[Aux];
  For Aux:=1 to CantLam Do
    P[Cux,Aux]:=PAux[Aux];
  For Aux:=1 to CantTim Do
    For Bux:=1 to CantLam Do
      Datosptr^[Aux,Bux]:=Datosptr^[Aux,Bux]-T[Aux,Cux]*P[Cux,Bux];
  End;
End;
{*****}
Procedure SalidaNipals(CantLam:Integer; CantTim:Integer; Nesp: Integer;
Resptr:MatrizTipoTimLamptr;
var P:MatrizTipoEspLam; var T:MatrizTipoTimEsp );
Var
F2: Text;
ArchSal: String;
DirSal: String;
CurDir: PChar;

```

```
ChangeTo: PChar;
Begin
writeln('En que directorio guardo la salida p/e a:\');
Readln(DirSal);
ChangeTo:= 'kkkkkk';
Strpcopy(ChangeTo, DirSal);
SetCurDir(ChangeTo);
Writeln('Cual es el nombre del archivo de Salida (p/e Datos.Nip)');
Readln(ArchSal);
Assign(F2, ArchSal);
Rewrite(F2);
For Aux:=1 to Nesp Do
  Begin
  For Bux:=1 to CantTim Do
    Begin
    Write(F2, T[Bux, Aux]);
    Write(F2, ',');
    End;
  writeln(F2);
  End;
For Aux:=1 to Nesp Do
  Begin
  For Bux:=1 to CantLam Do
    Begin
    Write(F2, P[Aux, Bux]);
    Write(F2, ',');
    End;
  writeln(F2);
  End;
For Aux:=1 to CantTim Do
  Begin
  For Bux:=1 to CantLam Do
    Begin
    Write(F2, Resptr^[Aux, Bux]);
    Write(F2, ',');
    End;
  writeln (F2);
  End;
Close(F2);
End;
{*****}
Begin
AbrirPrimerArchivo;
CargarDatos(Datosptr, CantTim, CantLam);
Nipals(Datosptr, Nesp, PP, TT);
SalidaNipals(CantLam, CantTim, Nesp, Datosptr, PP, TT);
End.
```


PROGRAMA Multikin.pas

Este programa permite ajustar trazas cinéticas varias longitudes de onda, empleando un mecanismo cinético arbitrario definido por el usuario. El programa utiliza como parámetros variables las constantes cinéticas para todas las reacciones del mecanismo y las absorvidades molares para todas las longitudes de onda empleadas y para todas las especies involucradas en el mecanismo. La optimización de los parámetros se logra a través de cuadrados mínimos según SIMPLEX. Los perfiles de concentración correspondiente al mecanismo sugerido se calculan integrando numéricamente las ecuaciones diferenciales, según el método de Bulirsch-Stoer.

```

Uses WinCrt, WinDOS, Strings;
Const
  NMax= 10; NEspecies=3; Dim=5;
  IMax=11; NCol=7;
  MaxCantidadDePuntos=200;
  ErrRel=0.1; HMin=0.000005;
Type
  VectorTipoDim=Array [1..Dim] of real;
  VectorTipoDim1= Array [1..Dim+1] of real; VectorTipoEspecies= Array [1..NEspecies] of double;
  VectorTipoY= Array[1..NEspecies,1..MaxCantidadDePuntos] of double; VectorTipoX=
  Array[1..MaxCantidadDePuntos] of double; MatrizTipo= Array[1..Dim+1,1..Dim] of real;
  CondicionesTipo= Record
    Temp, pH, FuerzaIonica, ConcReacLim, ConcReacExc:real;
  End;
  InfoTipo = Record
    EpsilonLim, EpsilonExc:string;
    ReacLim, ReacExc, ReacPH, ReacFuerzaIonica: string [80];
  End;
  DatoTipo= Record
    X, Y: array [1..MaxCantidadDePuntos] of real;
  End;
  RegresionTipo=Record Pendiente,Ordenada,R2,ErrorPendiente,ErrorOrdenada,SSResidual: real;
  End;
Var
  P:MatrizTipo;
  PScal, VectorRespuesta: VectorTipoDim;
  Eps, Y, DYDX, YScal: VectorTipoEspecies;
  Infinito, Conv, Respuesta:real;
  HTry, HDid, HNext, Muestra:real;
  RzD: Array [1..NMax, 1..NCol] of double;
  RzX: Array [1..IMax] of double;
  Voltaje, Absor, AbsSim: VectorTipoX;
  Datos:DatoTipo;
  Condiciones: CondicionesTipo;

```

```

Info: InfoTipo ;
K1, K2, K3: real;
VoltBlanco: real;
VoltOffSet: real;
VoltEscala: real;
VentTiempo: real;
CineticaDesde: real;
CineticaHasta: real;
Aux,Bux,Cux, NIter,NInteg: Integer;
MaxStep:LongInt;
Lambda: real;
Comentario: string[80];
NombreDelArchivo: PChar;
DirInfo: TSearchRec;
{*****}
Procedure AbrirPrimerArchivo;
Const
  Archive= $20;
Var
  CurDir: PChar;
  Dir:string;
  ChangeTo: PChar;
Begin
  ChangeTo:= 'kkkkkk';
  Writeln('De que directorio busco los Archivos( P.E. A:\datos?); Readln(Dir);
  Strpcopy(ChangeTo, Dir);
  SetCurDir(ChangeTo);
  FindFirst(*.*', Archive, DirInfo);
  End;
{*****}
Procedure CargarDatos ;
var
  aux: integer;
  F: text;
Procedure SaltearUnaLinea ;
Begin
  Readln(F);
End ;
Begin
  Assign(F, DirInfo.Name);
  Reset(F);
  NombreDelArchivo:=DirInfo.Name;
  Writeln(DirInfo.name);
  For Aux:=1 to 200 Do
  Begin
    Readln(F, Datos.Y[Aux]);
  End;
  Readln(F, VentTiempo);
  Readln(F, VoltEscala);
  Readln(F, VoltOffSet);
  Readln(F, VoltBlanco);
  Readln(F, CineticaDesde);
  Readln(F, CineticaHasta);
  For Aux:=1 to 23 Do

```

```

Begin
  SaltearUnaLinea;
End ;
Readln(F,Info.ReacLim);
Readln(F,Condiciones.ConcReacLim);
Readln(F,Info.EpsilonLim);
Readln(F,Info.ReacExc);
Readln(F,Condiciones.ConcReacExc);
Readln(F,Info.EpsilonExc);
Readln(F,Info.FuerzaIonica); Readln(F,Condiciones.FuerzaIonica);
Readln(F,Info.ReacPH);
Readln(F,Condiciones.pH);
Readln(F,Condiciones.Temp);
Readln(F,Lambda);
SaltearUnaLinea;
Readln(F,Comentario);
For Aux:=1 to MaxCantidadDePuntos Do
Begin
  Datos.X[Aux]:=Aux*VentTiempo/MaxCantidadDePuntos;
End;
Close(F);
End;
{*****}
Procedure Absorbancia;
var
  Aux:integer;
Begin
  for Aux:=1 to 200 Do
  Begin
    Voltaje[Aux]:=-((datos.Y[Aux]/4096)*VoltEscala+VoltEscala/2+VoltOffSet;          Absor[Aux]:=-
    Ln(Voltaje[Aux]/VoltBlanco)/Ln(10);
  End;
End;
{*****}
Procedure Derive(Y1: VectorTipoEspecies; Var D:VectorTipoEspecies);
Begin
  D[1]:=-K1*Y1[1]*Condiciones.ConcReacExc-K3*Y1[1]*Y1[3];
  D[2]:=
  K1*Y1[1]*Condiciones.ConcReacExc-
  K2*Y1[2]*Condiciones.ConcReacExc+2*K3*Y1[1]*Y1[3];
  D[3]:= K2*Y1[2]*Condiciones.ConcReacExc-K3*Y1[1]*Y1[3];
End;
{*****}
Procedure MMid(Y,DYDX: VectorTipoEspecies ;NEspecies: Integer; XS,HTot: double; NStep: Integer;
Var YOut:VectorTipoEspecies);
Var
  H,H2,X, Swap: double;
  YN,YM: VectorTipoEspecies;
  Aux, Bux: Integer;
Begin
  H:=HTot/NStep;
  For Aux:=1 to NEspecies Do
  Begin
    YM[Aux]:=Y[Aux];
    YN[Aux]:=Y[Aux]+H*DYDX[Aux];
  End;
  Bux:=Aux;
  Swap:=Y[Bux];
  Y[Bux]:=Y[Aux];
  Y[Aux]:=Swap;
  Aux:=Bux;
  End;
End;

```

```

End;
X:=Xs+H;
Derive(YN,YOut);
H2:=2*H;
For Bux:=2 to NStep Do
  Begin
  For Aux:=1 to NEspecies Do
    Begin
    Swap:=YM[Aux]+H2*YOut[Aux];
    YM[Aux]:=YN[Aux];
    YN[Aux]:=Swap;
    End;
  X:=X+H;
  Derive(YN,YOut);
  End;
For Aux:=1 to NEspecies Do
  Yout[Aux]:= 0.5 *(YM[Aux]+YN[Aux]+H*YOut[Aux]);
End;
{*****}
Procedure RzExtr( IEst: Integer;XEst:double;YEst:VectorTipoEspecies;Var YZ:VectorTipoEspecies; Var
DY: VectorTipoEspecies;NV, NUse: Integer);
Var
Fx: Array [1..NCol] of double;
J,K, M1: Integer;
YY,C,V,B,B1,DDY: double;
Begin
RzX[IEst]:=XEst;
IF (IEst=1)
  Then
  Begin
  For J:=1 to NV Do
    Begin
    YZ[J]:=YEst[J]; RzD[J,1]:=YEst[J]; DY[J]:=YEst[J];
    End;
  End
Else
  Begin
  IF (Nuse>IEst)
    Then
    M1:=IEst
    Else
    M1:=Nuse;
  For J:= 1 to (M1-1) Do
  FX[J+1]:= RzX[IEst-J]/XEst;
  For J:=1 to Nv Do
    Begin
    YY:= YEst[J];
    V:=RzD[J,1];
    C:=YY;
    RzD[J,1]:=YY;
    For K:=2 to M1 Do
      Begin
      B1:=FX[K]*V;
      B:=B1-C;

```

```

IF (B<=0)
Then
  Begin
    B:=(C-V)/B;
    DDY:=C*B;
    C:=B1*B;
  End
Else
  DDY:=V;
  V:= RzD[J,K];
  RzD[J,K]:=DDY;
  YY:=YY+DDY;
End;
DY[J]:=DDY;
YZ[J]:=YY;
End;
End;
End;
{*****}
Procedure BSStep1(Var Y,DYDX: VectorTipoEspecies; NV: Integer;
  Var X:double;HTry,EPS: real; YScal:VectorTipoEspecies; Var HDid, HNext:real);
Const
  IMax=11; NUse=7; One=1; Shrink=0.95; Grow=1.2;
  NSeq: Array [1..IMax] of Integer = (2,4,6,8,12,16,24,32,48,64,96);
Var
  YErr, YSav, DYSav, YSeq: VectorTipoEspecies;
  H, XSav, XEst,ErrMax:double;
  I,J: Integer;

Begin
  H:=HTry;
  XSav:=X;
  ErrMax:=2;
  For I:=1 to NV Do
    Begin
      YSav[I]:=Y[I];
      DYSav[I]:=DYDX[I];
    End;
  I:=1;
  While (ErrMax>1) Do
    Begin
      MMid(YSAV,DYSAV,Nv,XSAV,H,NSeq[I],YSeq);
      XEst:=Sqr(H/NSeq[I]);
      RzExtr(I,Xest,YSeq,Y,YErr,NV,NUse);
      ErrMax:=0;
      For J:=1 to Nv Do
        Begin
          IF (Abs(YErr[J]/YScal[J])>ErrMax)
            Then
              ErrMax:=Abs(YErr[J]/YScal[J]);
            End;
      ErrMax:=ErrMax/ErrRel;
      I:=I+1;
      IF (I> IMax)

```

```

Then
Begin
H:= Exp(LN(0.25*H/2)*(IMax-NUse)/2);
IF (X+H=X) Then
Begin
Writeln('El paso elegido no es significativo');
Repeat Until KeyPressed; ReadKey;
End;
I:=1;
End;
End;
X:=X+H;
HDId:=H;
IF(I=NUse)
Then
HNext:=H*Shrink
Else
Begin
IF (I=(NUse-1))
Then
HNext:=H*Grow
Else
HNext:=(H*NSeq[NUse-1]/NSeq[I])
End;
End;
{*****}
Procedure ODEInt(YSTART: VectorTipoEspecies; NEspecies: integer; X1, X2, ErrRel, H1, Muestra: real; Var
YSim: VectorTipoY);
Var
X, H: double;
Kount, I, NOK, J2: Integer;
NStep: LongInt;
Y, DYDX: VectorTipoEspecies;
XSim: VectorTipoX;
Begin
X:=X1;
If (H1>Hmin)
Then
H:=H1
Else
H:=Hmin;
NOK:=0;
For I:=1 to NEspecies Do
Y[I]:=YSTART[I];
For NStep:=1 to MaxStep Do
Begin
DERIVE(Y, DYDX);
IF(X<=X2)
THEN BSSSTEP1(Y, DYDX, NEspecies, X, H, ErrRel, YSCAL, HDID, HNEXT);
IF(Abs((x-x1)-(NOK+1)*Muestra)<1e-8)
THEN
Begin
NOK:=NOK+1;
XSim[NOK]:=X;

```

```

    For I:=1 to NEspecies Do
      YSim[I,NOk]:=Y[I];
    End;
  End;
End; {*****}
Procedure GuardarResultados;
Var
  F2: Text;
Procedure SaltearUnaLinea ;
  Begin
    writeln(F2) ;
  end ;
Begin
  Assign(F2,DirInfo.Name);
  Rewrite(F2);
  For Aux:=1 to 200 Do
  Begin
    Writeln(F2,Datos.Y[Aux]);
  End;
  Writeln(F2,VentTiempo); Writeln(F2,VoltEscala); Writeln(F2,VoltOffSet); Writeln(F2,VoltBlanco);
  Writeln(F2,CineticaDesde); Writeln(F2,CineticaHasta); writeln(F2,3);
  Writeln(F2,Infinito);
  For Aux:=1 to 2 Do
  Begin
    SaltearUnaLinea;
  End;
  writeln(F2,1);
  For Aux:=1 to 6 Do
  Begin
    SaltearUnaLinea;
  End;
  For Aux:=1 to 3 Do
  Begin;
    SaltearUnaLinea;
  End;
  writeln(F2,2);
  SaltearUnalinea;
  writeln(F2,1);
  For Aux:=1 to 6 Do
  Begin;
    SaltearUnaLinea;
  End;
  writeln(F2,Info.ReacLim);      writeln(F2,Condiciones.ConcReacLim);      writeln(F2,Info.EpsilonLim);
  writeln(F2,Info.ReacExc);      writeln(F2,Condiciones.ConcReacExc);      writeln(F2,Info.EpsilonExc);
  writeln(F2,Info.ReacFuerzaIonica);  writeln(F2,Condiciones.FuerzaIonica);  writeln(F2,Info.ReacPH);
  writeln(F2,Condiciones.pH); writeln(F2,Condiciones.Temp); writeln(F2,Lambda);
  SaltearUnaLinea; writeln(F2,Comentario); writeln(F2,1);
  SaltearUnaLinea;
  SaltearUnaLinea;
  SaltearUnalinea;
  SaltearUnalinea;
  For Aux:=1 to 50 Do
    SaltearUnaLinea;
  For Aux:=1 to MaxCantidadDePuntos Do Writeln(F2,AbsSim[Aux]);

```

```

For Aux:=1 to Dim Do Writeln(F2,VectorRespuesta[Aux]);
Close(F2);
End;
{*****}
Procedure CondicionesIniciales;
Begin
Conv:=0.01;
Y[1]:=Condiciones.ConcReacLim;
Y[2]:=0;
Y[3]:=0;
For Aux:=1 to NEspecies Do
YScal[Aux]:=Y[1];
IF (CineticaHasta>VentTiempo)
Then
CineticaHasta:=VentTiempo; Muestra:=VentTiempo/200;
End;
{*****} Procedure PasoDeTiempo(k3,Muestra:real;Var
Htry:real);
Begin
IF ((25000/k3)<Muestra)
THEN
HTry:=Muestra/Int(k3/1e6)
ELSE
HTry:=Muestra; MaxStep:=Round((CineticaHasta)/Htry);
End;
{*****} Function Funk (PR:VectorTipoDim):
real;
Var
Chi,Zero: Real;
J1,J2:Integer;
YSim:VectorTipoY;
Procedure AsignarVariables(ZZ:VectorTipoDim);
Begin
Infinito:=ZZ[1]/10;
Eps[2]:=ZZ[2]*100;
K1:=Exp(ZZ[3]*ln(10));
K2:=Exp(ZZ[4]*ln(10));
K3:=Exp(ZZ[5]*ln(10));
End;
Begin
Ninteg:=Ninteg+1;
Zero:=0;
AsignarVariables(Pr);
IF((k1<1000000) and (K2<1000000) and (K3<100000000))
THEN
Begin
PasoDeTiempo(K3,Muestra,HTry); OdeInt(Y,NEspecies,Zero,CineticaHasta,ErrRel,HTry,Muestra,YSim);
Chi:=0;
J1:= Round(CineticaDesde/Muestra)+1;
J2:= Round(CineticaHasta/Muestra);
For Aux:=J1 to J2 Do
Begin
AbsSim[Aux]:=Infinito;
For Bux:=1 to NEspecies Do AbsSim[Aux]:=AbsSim[Aux]+Eps[Bux]*YSim[Bux,Aux];

```



```

Chi:=Abs((Absor[Aux]-AbsSim[Aux])/Absor[Aux])*100+Chi;
  End;
  Chi:=Chi/(J2-J1);
  End
ELSE
  Chi:=1000;
  Funk:=Chi;
End;
{*****}
Procedure ExpresarResultados(Var V:VectorTipoDim);
Begin
V[2]:=V[2]*100;
For Aux:=3 to Dim Do
  V[Aux]:= exp(V[Aux]*ln(10));
End;
{*****}
Procedure VerticesSimplex(Var P:MatrizTipo);
Var
ALFA,Scal:real;
Origen:VectorTipoDim;
Begin
Origen[1]:=1;
Origen[2]:=5;
Origen[3]:=3;
Origen[4]:=2;
Origen[5]:=6;
Scal:=5;
ALFA:=(1+Sqrt(Dim+1))/DIM;
For Aux:=1 to Dim Do
  For Bux:=1 to Dim Do
    P[Aux,Bux]:=Origen[Bux];
  For Aux:=1 to Dim Do P[Aux,Aux]:=1/Scal+Origen[Aux];
  For Aux:=1 to Dim Do P[Dim+1,Aux]:=Alfa/scal+Origen[Aux];
End;
{*****}
Procedure AMOEBa(PScal: MatrizTipo;NDim:Integer; FTOL: real;Var ITER:Integer;Var
AbsSim:VectorTipoX ;Var VectorResp:VectorTipoDim;Var Respuesta:real );
Const
ALFA=1.0;BETA=0.5;GAMA=2.0;ITMAX=500;
Var
PR, PRR ,PBAR: VectorTipoDim; ILO,IHI,INHI,MPTS,Aux,Bux: Integer;
YPR,YPRR,RTOL,Rtol1,RTOL2: Real; PAux:VectorTipoDim;
Y:VectorTipoDim1;
Begin
For Aux:=1 to Dim+1 Do
  Begin
For Bux:=1 to Dim Do PAux[Bux]:=P[Aux,Bux];
  Y[Aux]:=Funk(PAux);
  End;
MPTS:=NDIM+1;
ITER:=0;
NInteg:=0;
Rtol:=1;
IHI:=5;

```

```

ILO:=6;
WHILE ((ABS(P[IHI,1]-P[ILO,1])>0.01) OR (ABS(P[IHI,2]-P[ILO,2])>0.01) OR (ABS(P[IHI,3]-
P[ILO,3])>0.01) OR (ABS(P[IHI,4]-P[ILO,4])>0.01) OR (ABS(P[IHI,5]-P[ILO,5])>0.01) OR
(Y[ILO]>0.7)) Do
Begin
IF(Y[1]>Y[2])
THEN
Begin
IHI:=1;
INHI:=2;
End
ELSE
Begin
IHI:=2;
INHI:=1;
End;
FOR Aux:=1 To MPTS Do
Begin
IF(Y[Aux]<Y[ILO])
THEN
ILO:=Aux;
IF(Y[Aux]>Y[IHI])
THEN
Begin
INHI:=IHI;
IHI:=Aux;
End
ELSE
Begin
IF(Y[Aux]>Y[INHI])
THEN
IF(Aux<>IHI)
THEN
INHI:=Aux;
End;
End;
IF(ITER=ITMAX)
THEN
Begin
Writeln('Supere el maximo de iteraciones'); Repeat Until Keypressed;ReadKey;
End;
ITER:=ITER+1;
{ Writeln(' ITER ',Iter,' ',' INTEG ',NInteg,' RESP ',Y[ILO]);
FOR AUX:=1 TO DIM DO
WRITE(P[ILO,AUX]);
WRITELN;
WRITELN;
WRITELN(' INF ',ABS(P[IHI,1]-P[ILO,1]),' EPS ',ABS(P[IHI,2]-P[ILO,2]),' K1 ' ',ABS(P[IHI,3]-
P[ILO,3]),' K2 ',ABS(P[IHI,4]-P[ILO,4]),
' K3 ',ABS(P[IHI,5]-P[ILO,5])); WRITELN;}
FOR Bux:=1 To NDIM Do
PBAR[Bux]:=0.;
FOR Aux:=1 To MPTS Do
Begin


```

```

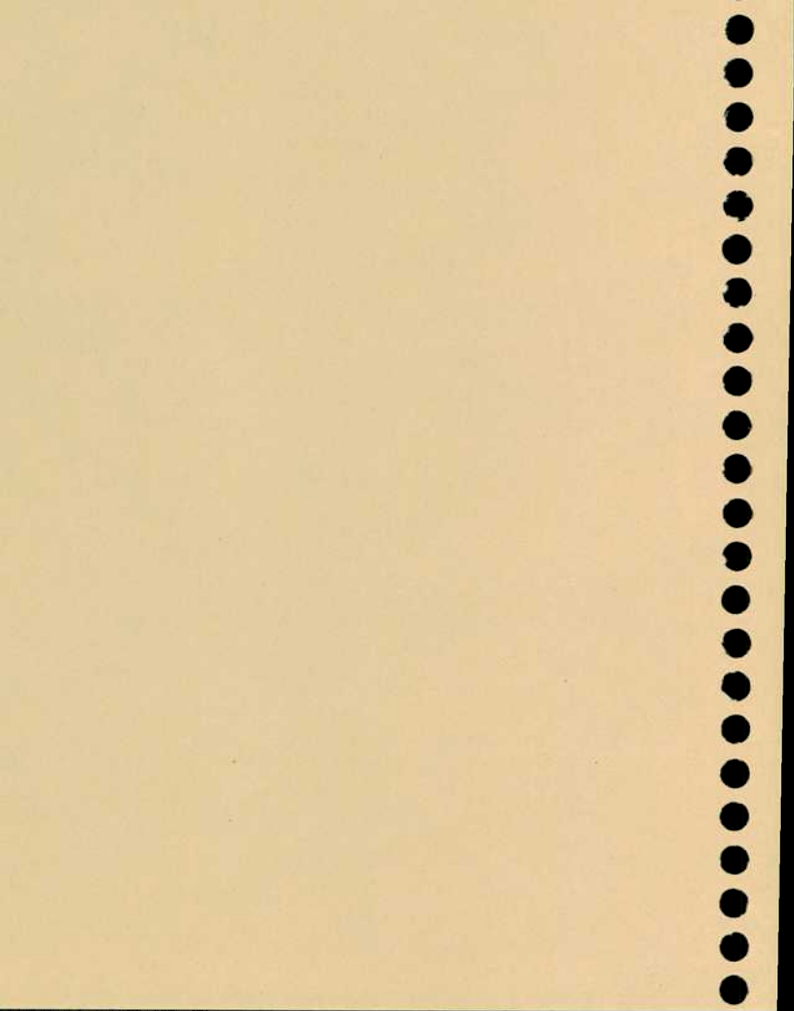
IF(Aux<>IHI)
THEN
FOR Bux:=1 To NDIM Do PBAR[Bux]:=PBAR[Bux]+P[Aux,Bux];
End;
FOR Bux:=1 To NDIM Do
Begin
PBAR[Bux]:=PBAR[Bux]/NDIM; PR[Bux]:=(1.+ALFA)*PBAR[Bux]-ALFA*P[IHI,Bux]; End;
YPR:=Funk(PR);
IF(YPR<Y[ILO])
THEN
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do PRR[Bux]:=GAMA*PR[Bux]+(1.-GAMA)*PBAR[Bux]; YPRR:=Funk(PRR);
IF(YPRR<Y[ILO])
THEN
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do P[IHI,Bux]:=PRR[Bux];
Y[IHI]:=YPRR;
End
ELSE
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do P[IHI,Bux]:=PR[Bux];
Y[IHI]:=YPR;
End;
End
ELSE
Begin
IF(YPR>Y[INHI])
THEN
Begin
IF(YPR<Y[IHI])
THEN
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do P[IHI,Bux]:=PR[Bux];
Y[IHI]:=YPR;
End;
FOR Bux:=1 To NDIM Do
PRR[Bux]:=BETA*P[IHI,Bux]+(1.-BETA)*PBAR[Bux];
YPRR:=Funk(PRR);
IF(YPRR<Y[IHI])
THEN
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do
P[IHI,Bux]:=PRR[Bux];
Y[IHI]:=YPRR;
End
ELSE
Begin
FOR Aux:=1 To MPTS Do
Begin
IF(Aux<>ILO)
THEN
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do
Begin PR[Bux]:=0.5*(P[Aux,Bux]+P[ILO,Bux]); P[Aux,Bux]:=PR[Bux];

```

```
End;
Y[Aux]:=Funk(PR);
End;
End;
End;
End
ELSE
Begin
FOR Bux:=1 To NDIM Do
P[IHI,Bux]:=PR[Bux];
Y[IHI]:=YPR;
End;
End;
End;
For Aux:=1 to Dim Do VectorRespuesta[Aux]:=P[Ilo,Aux];
Respuesta:=Y[ILO];
End; {*****} Begin
AbrirPrimerArchivo;
writeln(DirInfo.name) ;
while DosError = 0 Do
Begin;
CargarDatos;
Absorbancia;
CondicionesIniciales;
VerticesSimplex(P);
Amoeba(P,Dim,Conv,NIter,AbsSim,VectorRespuesta,Respuesta); ExpresarResultados(VectorRespuesta);
For Aux:=1 to Dim Do
Write(VectorRespuesta[Aux]);
Writeln; Writeln('Respuesta',Respuesta); Writeln('AbsSim ', 'Absor');
For Aux:=1 to 10 Do Writeln(AbsSim[Aux*10],Absor[Aux*10]);
GuardarResultados;
FindNext(DirInfo);
End;
End.
```

Bibliografía



- 1) Griffith, W. P. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Gillard, R. D., Mc Cleverty, J. A., Eds.; Pergamon Press: Oxford, England, 1987; Vol. 4, Capítulo 46.
- 2) Bruce, D. W.; O'Hare, D. *Inorganic Materials*; John Wiley and Sons: New York, 1992.
- 3) Vogtle, F. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley and Sons: New York, 1993.
- 4) Wrighton, M. S. *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 269.
- 5) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Horwood Chichester, 1991.
- 6) Taube, H. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 901.
- 7) Lay, P. A.; Harman, W. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 219.
- 8) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A.. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- 9) Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193.
- 10) Sharpe, A. G. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*; Academic Press: New York, 1976, Capítulo VII.
- 11) Macartney, D. H. *Rev. Inorg. Chem.* **1988**, *9*, 101.
- 12) (a) Constable, E. C.; Housecraft, C. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *124*, 183. (b) Ward, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *127*, 1.
- 13) Feltham, R. D.; Enemark, J. H. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 155.
- 14) (a) Butler, A. R.; Glidewell, C. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 361. (b) Stamler, J. S.; Singel, D. J.; Loscalzo, J. *Science* **1992**, *258*, 1898.

- 15) Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*; Nro. 25.
- 16) Yeh, A.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *106*, 369.
- 17) Almaraz, A. E., Tesis doctoral, Universidad Nacional de Mar del Plata, 1994.
- 18) Bryant, G. M.; Ferguson, J. T.; Powell, H. J. K. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 257.
- 19) Krause, R. A.; Violette, C. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, 161.
- 20) Alexander, J. J.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *113*, 161.
- 21) Griffith W. P.; Turner, G. T. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 858.
- 22) Curtis, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1562.
- 23) Johnson, C. R.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1117.
- 24) Johnson, C. R.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2439.
- 25) Hoddenbagh, J. M. A.; Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 380, 2099.
- 26) Chevalier, A. A.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1959.
- 27) Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Rampi Scandola, M. A.; Varani, G.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7872.
- 28) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1039.
- 29) Kenney, D. J.; Flynn T. P.; Gallini, J. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 75.
- 30) Olabe, J. A.; Aymonino, P. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1221.
- 31) Katz, N. E.; Olabe, J. A.; Aymonino, P. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 908.
- 32) Slep, L. D., tesis doctoral en desarrollo.

- 33) Brauer, G. *Química Inorgánica Preparativa*, Editorial Reverté S. A., 1958.
- 34) Bahner, C. T.; Norton, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2881.
- 35) (a) Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, 1967. (b) Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy, Review and Supplement*; Harrick Scientific Company: Ossing, New York, 1985.
- 36) Curtis, J. C.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 224.
- 37) Bard, A. J.; Faulkner, L. F. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons: New York, 1980.
- 38) Kubista, M.; Sjöback, R.; Albinsson, B. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 994.
- 39) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2080.
- 40) Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reactions Mechanisms*; Mc Graw Hill, 1981.
- 41) Bevington, P. R. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*; Mc Graw Hill, 1969.
- 42) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterlung, W. T.; Flanery, B. P. *Numerical Recipes*; Cambridge, 1986.
- 43) Maeder, M.; Zuberbühler, A. D. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2220.
- 44) Malinowski, E. R. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 606, 612.
- 45) Massart, D. L.; Vandeginfte, B. G. M.; Deming, F. N.; Michotte, Y.; Kaufman, L. *Chemometrics: A Textbook*; Elsevier, 1988.
- 46) Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J. *Talanta*, **1986**, *33*, 943.
- 47) Eisenberg, R.; Meyer, C. D. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 26.

- 48) Mc Cleverty, J. A. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 53.
- 49) Bottomley, F. en *Reactions of Coordinated Ligands*; Braterman. P. S. Ed.; Plenum: New York, 1989; Vol. 2, p. 115.
- 50) Swinehart, J. H. *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 385.
- 51) Bottomley, F.; White, P. S. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 2193.
- 52) Amalvy, J. I.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J.; Castellano, E. E.; Piro, O. E.; Punte, G. *J. J. Cryst. Spectrosc. Res.* **1986**, *16*, 537 y las referencias citadas allí.
- 53) Khanna, R. K.; Brown, C. W.; Jones, L. H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2195.
- 54) Manoharan, P. T.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 823
- 55) Masek, J.; Maslova, E. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1974**, *39*, 2141.
- 56) Wolfe, S. K.; Swinehart, J. H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1049.
- 57) (a) Fenske, R. F.; DeKock, R. L. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 437. (b) Bottomley, F.; Grein, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1359. (c) Golebiewski, A.; Wasielewska, E. *J. Mol. Struct.* **1980**, *67*, 183 (d) Braga, M.; Pavao, A. C.; Leite, J. R. *Phys. Rev.* **1981**, *B23*, 4328. (e) Estrin, D. A.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Barja, B. C.; Olabe, J. A.; Paglieri L.; Corongiu G. *International Journal of Quantum Chemistry*, Satellite Symposium on Thirty years of DFT. Concepts and Applications, Cracovia, Polonia, Junio, 1994.
- 58) Zöllner, H.; Krasser, W.; Woike, Th. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 497-501, y referencias allí citadas.
- 59) (a) Hauser, U.; Oestreich, V.; Rohrweck, H. D. *Z. Phys.* **1977**, *A280*, 17; (b) *ibid.* **1977** *A280*, 125; c) *ibid.* **1978**, *A284*, 9.

-
- 60) Krasser, W.; Woike, Th.; Bechthold, P. S.; Haussühl, S. *Solid State Commun.* **1983**, *45*, 499.
- 61) Guida, J. A.; Piro, O. E.; Aymonino, P. J. *Solid State Commun.* **1986**, *57*, 175.
- 62) Pressprich, M. R.; White, M. A.; Vekhter, Y.; Coppens, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5233-5238.
- 63) Olabe, J. A.; Gentil, L. A.; Rigotti, G.; Navaza, A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4297.
- 64) Baran, E. J.; Müller, A. Z. *Anorg. Chem.* **1969**, *370*, 283.
- 65) Stochel, G.; van Eldik, R.; Stasicka, Z. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3663.
- 66) (a) Swinehart, J. H.; Rock, P. A. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 573. (b) Masek, J.; Wendt, H. *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 455.
- 67) Rock, P. A.; Swinehart, J. H. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1078.
- 68) Chevalier, A. A.; Amorebieta, V.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A., trabajo en desarrollo.
- 69) Sveklov, A. A.; Sinitsyn, N. M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 1667.
- 70) (a) Table of Periodic Properties of the Elements. Sargent-Welch Scientific Co., 1968.
(b) Ball, M. C.; Norbury, A. H. *Physical Data for Inorganic Chemists*; Longman: London, 1974.
- 71) Veal, T.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1420.
- 72) Castellano, E. E.; Piro, O. E.; Rivero, B. E. *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 1725.
- 73) Gentil, L. A.; Navaza, A.; Olabe, J. A.; Rigotti, G. E. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 89.
- 74) Gutmann, V. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*; Plenum: New York, 1980.

- 75) (a) Toma, H. E.; Takasugi, M. S.; *J. Solution Chem.* **1983**, *12*, 547 (b) *ibid.*, **1989**, *118*, 575 (c) Fung, E. Y.; Chua, A. C. M.; Curtis, J. C. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1294. (d) Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J., comunicación privada.
- 76) Creutz, C.; Chou, M. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2995.
- 77) Bottomley, F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 158.
- 78) Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2466.
- 79) Godwin, J. B.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2150.
- 80) Sueur, S.; Bremard, C.; Nowogrocki, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 2037.
- 81) (a) Bottomley, F.; Brooks, W. V. F.; Clarkson, S. G.; Tong, S. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 919. (b) Bottomley, F.; Clarkson, S. G.; Tong, S. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2344.
- 82) Adamson, A. W.; Fleischauer, P. D. *Concepts of Inorganic Photochemistry*; John Wiley and Sons, 1975.
- 83) Barquawi, K.R.; Llobet, A.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7751.
- 84) Kober, E. M.; Marshall, J. L.; Dressick, W. J.; Sullivan, B. P.; Caspar, J. V.; Meyer, T. *J. Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2755.
- 85) Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Rampi Scandola, M. A.; Varani, G.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7872.
- 86) Kato, M.; Yamauchi, S.; Hirota, N. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3422.
- 87) Crutchley, R. J.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2276.
- 88) Schilt, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 904.

-
- 89) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edition, John Wiley and Sons, 1986.
- 90) Cotton, F. A. *La Teoría de Grupos Aplicada a la Química*, 2a edición, Ed. Limusa-Willey, 1993.
- 91) Gress, M. E.; Creutz, C.; Quicksall, C. O. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1522.
- 92) Magnuson, R. H.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5129.
- 93) Curtis, J. C.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 224.
- 94) Balk, R. W.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 133.
- 95) Indelli, M. T.; Bignozzi, C. A.; Marconi, A.; Scandola, F. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compound*; Eds. H. Yersin and A. Vogler, Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 1987, p. 159.
- 96) Ernst, S.; Kaim, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3578.
- 97) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- 98) Creutz, C.; Haim, A.; Meyer, T. J.; Sutin, N. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, Vol 30.
- 99) *Mixed-Valence Compounds*, Brown D. B. Ed.; D. Reidel Co.; Dordrecht, 1980.
- 100) Richarson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107.
- 101) Katz, N. E.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1687.
- 102) Moore, K. J.; Lee, L. Figard, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2274.
- 103) Curtis, J. C.; Roberts, J. A.; Blackbourn, R. L.; Dong, Y.; Massum, M.; Johnson, C. S.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3856.
- 104) Taube, H. *Surv. Progr. Chem.* **1973**, *6*,1.

- 105) Schaffer, L. J.; Taube, H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *95*, 5649.
- 106) Huang, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1862.
- 107) Haim, A. *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 113.
- 108) Miralles, A. J.; Armstrong, R. E.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1416.
- 109) Szecsy, A. P.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3063.
- 110) Brown, G. M.; Krentzien, H. J. Abe, M.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3374.
- 111) Toma, H. E.; Creutz, C. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 545.
- 112) Fürholcz, U.; Haim, A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3243.
- 113) Szecsy, A. P.; Miller, S. S.; Haim, A. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 189.
- 114) Richardson, D. E.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40.
- 115) Ram, M. S.; Haim, A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1319.
- 116) Olabe, J. A.; Haim, A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3278.
- 117) Creutz, C.; Kroger, P.; Matsubara, T.; Netzel, T. L.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5442.

Quiero expresar mi agradecimiento:

al Dr. José A. Olabe Iparraguirre, por el respeto y la libertad de las que disfruté bajo su dirección, por su incansable dedicación al trabajo científico y su contagioso entusiasmo.

Marcela y Leo (el grupo del osmio), por permitirme saborear la experiencia de trabajar en equipo.

A Fabio, por acompañarme cuando estuvo cerca y cuando estuvo lejos.

A Alejandro, por su creatividad y entusiasmo para resolver problemas experimentales, mostrándome como "perderle el respeto" a los equipos y por enseñarme a domesticar a las computadoras.

A Vicente, por los sacudones y por traer alegría al laboratorio.

A Paula, por estar siempre dispuesta a escuchar mis problemas (y por tenerme al tanto de casi todo).

A Roberto y Lorena, por ocho años de amistad.

A mis vecinos, Maria, Beti y Julián, por todos los almuerzos que compartimos.

A Gustavo, Jorge, Lorena, Ricardo y Rosario, por las buenas horas que pasé en la batacueva.

A Silvana, Ernesto, Adalí y Felipe, mi familia en los días de Alemania.

A mis compañeros de alemán, Fago, Silvana, Lelia, Ernesto y Cecilia..

A los sufridos héroes de Complementos, Roberto, Paula, Fabio, Elsa, Galo, Carlos, Valeria, Alejandro, Julian, Leo, Sara, Miguel y el Vasco.

A Chiche, el Rega y Martín por el padel, la charla y las cervezas.

A todos mis compañeros del Inquimae, por estar siempre dispuestos a dar una mano o a discutir una idea.

A Alicia, Andrea, Irene y María, "las chicas del Inquimae", por su permanente disposición a resolver toda clase de problemas.

A Alejandro y Leo, por prestarme sus computadoras, y a Stephan Oniaschuk y Cristian Young, por cederme su software.

A Leito, el Vasco, Fabio y Beti por revisar y corregir este trabajo.

A los doctores, Nestor Katz y Luis Gentil, por compartir su experiencia conmigo.

A todos los jefes que tuve en estos seis años, por permitirme cometer mis propios errores.

A mis alumnos, que me permitieron aprender a la par que trataba de enseñarles algo.

A todos mis compañeros del Inquimae, del DQIAQF, y de la CNEA, quienes a pesar de todas las dificultades, continúan exigiéndose por cumplir con su trabajo como ellos creen que debe hacerse y que con su ejemplo hicieron de estos seis años, una experiencia imborrable.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, en cuyo ámbito se realizó este trabajo y que posibilitaron mi trabajo con cargos de dedicación exclusiva.

A la Universidad de Buenos Aires, que me concedió una Beca a la Iniciación Científica, permitiéndome comenzar este trabajo, y que financió parte del mismo con subsidios de investigación.

A las autoridades del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física y del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, por el apoyo brindado a este trabajo.

A mis Padres, por acompañarme en este esfuerzo.

A Facundo y Gabriela, por comprender mis ausencias.

