

Tesis Doctoral

Propiedades de compuestos binucleares puenteados por cianuro

Forlano, Paula

1998

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 Master's and 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:

Forlano, Paula. (1998). Propiedades de compuestos binucleares puenteados por cianuro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2997_Forlano

Cita tipo Chicago:

Forlano, Paula. "Propiedades de compuestos binucleares puenteados por cianuro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2997_Forlano

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Propiedades de compuestos
binucleares puenteados por
cianuro**

Autora: Paula Forlano

Director: José Antonio Olabe Iparraguirre

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

1998

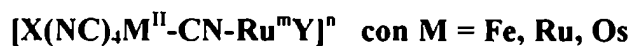
N^o

A mis padres

A Álvaro

Resumen

En este trabajo se abordó el estudio de tres series de compuestos binucleares asimétricos puenteados por cianuro de fórmula general:



Serie	X	Y	m	n
Primera	CN ⁻	(NH ₃) ₅	III	-1
Segunda	CN ⁻	(edta) ⁴⁻	III	-5
Tercera	NO ⁺	(NH ₃) ₅	II,III	0,1

Algunos de los miembros de la primera y segunda serie habían sido obtenidos previamente. Todos los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (UV-Visible, IR cercano, IR y Raman) y electroquímicos.

Los miembros de las dos primeras series son compuestos de valencia mixta con bandas de transferencia de intervalencia (TI) en el Visible-IR cercano. El análisis de sus espectros indicó que son del tipo de “valencia localizada”. Sin embargo, los valores del parámetro de acoplamiento electrónico (1400-1600 cm⁻¹) son significativamente mayores que los encontrados para compuestos de esta clase con otros ligandos puente (50-780 cm⁻¹). Esto los ubica como un grupo especial dentro de los de su tipo, con un acoplamiento *moderado* entre los centros metálicos y una buena comunicación electrónica.

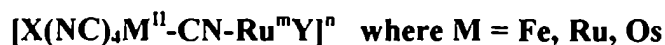
Además de las propiedades ópticas intramoleculares, los resultados de los estudios electroquímicos han puesto en evidencia efectos intermoleculares. Estos últimos demostraron ser importantes también para interpretar los mecanismos de reacción con oxidantes externos.

Los compuestos de la tercera serie fueron diseñados con el objetivo de controlar la reactividad del “NO” coordinado en función el estado de oxidación del centro de Ru(NH₃)₅. Los compuestos con M = Os fueron obtenidos al estado sólido y, se encontró en ellos una diferencia de 5 órdenes de magnitud en la reacción de adición de base (OH⁻) al grupo “NO” según el valor de m.

Palabras claves: compuestos de coordinación, valencia mixta, puentes de cianuro, reactividad de nitrosilo, Raman resonante.

Abstract

In this thesis we have studied three series of cyanide bridged asymmetric binuclear compounds, described by the following general formula:



Serie	X	Y	m	n
First	CN ⁻	(NH ₃) ₅	III	-1
Second	CN ⁻	(edta) ⁴⁻	III	-5
Third	NO ⁻	(NH ₃) ₅	II,III	0,1

Some first and second series compounds had been obtained previously. All the compounds were spectroscopically (UV-Visible, NIR and Raman) and electrochemically characterized.

The first and second series members are mixed valence compounds with NIR-Visible intervalence transfer (IT) bands. Their spectral analysis has shown that they belong to the “localized valence” type. However, the electronic coupling parameter values (1400-1600 cm⁻¹) are significantly higher than those found for other compounds of this type with other bridging ligand (50-780 cm⁻¹). This means that these compounds are a special group among those of their type, with a *moderate* coupling between their metallic centers and they present a good electronic communication.

Besides of the intramolecular optical properties, electrochemical results have shown the existence of intermolecular effects. These studies were also important in interpreting the external oxidant reaction mechanisms.

The third series compounds were designed to control the reactivity of coordinated “NO” depending on the oxidation state of the Ru(NH₃)₅ center. Compounds with M = Os were obtained in solid state and a difference of 5 orders of magnitude was found for the (OH⁻) base addition reaction to “NO” according to the value of m.

Keywords: coordination compounds, mixed valence, cyanide bridges, nitrosyl reactivity, resonance Raman.

Índice

Índice de Capítulos

Capítulo 1 - Introducción	1
Capítulo 2 - Caracterización, cinética de formación y propiedades espectroscópicas y electroquímicas del complejo binuclear [(NC)₅Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH₃)₅]⁻	
2.1 -Introducción	15
2.2 -Parte experimental	
2.2.1 Materiales	15
2.2.2 Síntesis del K[(NC) ₅ Os ^{II} -CN-Ru ^{III} (NH ₃) ₅].2H ₂ O	16
2.2.3 Preparación de las soluciones de Os(III)	16
2.2.4 Mediciones físicas	17
2.2.5 Cinética de la reacción de formación	18
2.3 -Resultados y Discusión	
2.3.1 Espectros UV-VIS-NIR	18
2.3.2 Cinética de la reacción de formación	20
2.3.3 Estudios electroquímicos	24
2.3.4 IR y Raman	27
2.3.5 Análisis de la banda de transferencia de intervalencia-Modelo de Hush	30
2.4 -Conclusiones	33
Capítulo 3 - Síntesis, caracterización y estudio de las especies en solución de los complejos bi- y trinucleares formados a partir del [Ru^{III}(edta)H₂O] y [M^{II}(CN)₆]⁴⁻ con M = Fe, Ru y Os.	
3.1 -Introducción	37
3.2 -Parte experimental	
3.2.1 Materiales	38
3.2.2 Síntesis de los K ₅ [(NC) ₅ M ^{II} -CN-Ru ^{III} (edta)].nH ₂ O	39
3.2.3 Mediciones físicas	39
3.2.4 Estudios en condiciones de equilibrio	40

3.2.5 Cinética de formación y disociación	41
3.3 -Resultados y Discusión	
3.3.1 Caracterización espectral y electroquímica de los complejos de valencia mixta	42
3.3.2 Tratamiento teórico de la banda de intervalencia	58
3.3.3 Cinética de formación y disociación de complejos binucleares	60
3.4 -Conclusiones	63
Capítulo 4 - Oxidación intramolecular asistida en la reacción del complejo [(NH₃)₅Ru^{III}-NC-Fe^{II}(CN)₅] frente al S₂O₈²⁻.	
4.1 -Introducción	67
4.2 -Parte experimental	
4.2.1 Materiales y síntesis	68
4.2.2 Estudios cinéticos	68
4.2.3 Estudios electroquímicos	69
4.3 -Resultados y Discusión	
4.3.1 Estudios cinéticos	69
4.3.2 Electroquímica	72
4.3.3 Mecanismo de oxidación con S ₂ O ₈ ²⁻	73
4.3.3.1 Análisis del ataque al Fe ^{II}	75
4.3.3.2 Análisis del ataque al Ru ^{II}	75
4.3.3.3 Magnitud de la interacción específica	77
4.4 -Conclusiones	82
Capítulo 5 - Control de la reactividad electrofílica del “NO” en complejos del tipo [(NH₃)₅Ru^{III}-NC-M^{II}(CN)₄NO]^{0/+} con M = Fe, Ru y Os.	
5.1 -Introducción	85
5.2 -Parte experimental	
5.2.1 Materiales	86
5.2.2 Obtención de los dímeros en solución	87

5.2.3 Estudios en condiciones de equilibrio	87
5.2.4 Oxidación con $S_2O_8^{2-}$	88
5.2.5 Estudios electroquímicos	88
5.2.6 Obtención de $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$, $[Ru^{III}NC-Os^{II}NO]^+$ y $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ al estado sólido	89
5.2.7 Estudios de IR y Raman resonante para los compuestos con $M = Os$	89
5.2.8 Cinética de adición de OH^-	90
5.3 -Resultados y Discusión	
5.3.1 Caracterización de los $[Ru^{II}-NC-M^{II}NO]$ en solución	93
5.3.2 Formación de los $[Ru^{III}-NC-M^{II}NO]^+$ en solución por oxidación con $S_2O_8^{2-}$	97
5.3.3 Estudios electroquímicos	97
5.3.4 Estudios de IR para los compuestos de osmio	100
5.3.5 Estudios de Raman y Raman resonante para los compuestos de osmio	101
5.3.6 Cinética de adición de OH^-	104
5.4 -Conclusiones	107
Capítulo 6 - Conclusiones y perspectivas	109
Apéndice I - Cálculos basados en métodos de dispersión Raman intensificada por resonancia.	
AI.1 -Introducción	113
AI.2 -Análisis de la dispersión Raman intensificada por resonancia dependiente del tiempo	115
AI.3.-Cálculos para reacciones de transferencia de carga asistidas por puente	119
Apéndice II - El modelo de Hush para la interpretación de las transiciones de intervalencia	127

Apéndice III - Correcciones en las constantes cinéticas y potenciales de electrodo por efecto de formación de pares iónicos 135

Bibliografía 139

Índice de Figuras

1.1 Diagrama simplificado de orbitales que muestra la interacción entre dos iones metálicos a través de un ligando puente L.	7
1.2 Estructura del complejo trinuclear $\{\text{NC-Ru}(\text{bpy})_2\text{-CN-Ru}[\text{bpy}(\text{COO})_2]_2\text{-NC-Ru}(\text{bpy})_2\text{-CN}\}^{2-}$	12
2.1 Espectro del ión $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ en solución acuosa.	19
2.2 Absorbancia a $\lambda = 800 \text{ nm}$ vs tiempo para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$.	22
2.3 k_{obs} vs $[\text{H}^+]$ para la reacción de formación del $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$.	22
2.4 Voltametrías de onda cuadrada de una solución de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ a distintos tiempos de mezclado.	25
2.5 Voltametrías de onda cuadrada de una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ a distintos tiempos de mezclado.	25
2.6 Espectro IR del $\text{K}[(\text{NC})_5\text{Os-N-C-Ru}(\text{NH}_3)_5]$ en pastilla de KBr.	28
2.7 Espectro Raman de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$, $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$.	31
3.1 Espectros de los $[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$ en solución acuosa.	43
3.2 Absorbancia a $\lambda = 684 \text{ nm}$ vs. r o r' ; a: $r = [\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}^-] / [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, b: $r' = [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-} / \{[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}^-]\}$.	46
3.3 Espectros calculados para las especies diméricas, $[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$ (a) y triméricas, $[(\text{edta})\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{6-}$ (b).	47
3.4 Espectros IR de los $\text{K}_5[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]$ en pastillas de	50

KBr.	
3.5 Espectros Raman del $[(\text{NC})_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$ en solución acuosa, a tres longitudes de onda de excitación diferentes.	51
3.6 Variación de la $\nu_{\text{CN}}^{\text{pic}}$ en los espectros Raman en función de R ($R = [\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}^-] / [\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}]$).	54
3.7 Voltametrías cíclicas de los $[(\text{CN})_5\text{M}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$ en solución acuosa.	56
3.8 Variación del potencial de la cupla $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{4/5-}$ con R' ($R' = [\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}^-] / [\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}]$).	59
3.9 Absorbancia a $\lambda = 674$ nm vs tiempo para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}^-]$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}]$.	62
4.1 Espectros sucesivos de la oxidación del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ a $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	71
4.2 $\ln k_{\text{ox,corr}}$ vs $E_{\text{Fe,corr}}^{\circ}$ para las reacciones $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^n - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	76
4.3 Valores de $\ln k_{\text{Ru,corr}}$ vs $E_{\text{Ru,corr}}^{\circ}$ para la transferencia electrónica “intramolecular” en los pares iónicos $[\text{X}_5\text{M}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n+} // \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	78
4.4 $\ln k_{\text{e(P)}} vs E_{\text{Ru}}^{\circ}$ (recta superior) y vs E_{Fe}° (recta inferior) para la transferencia electrónica “intramolecular” en los pares iónicos $[\text{X}_5\text{M}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n+} // \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^n // \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectivamente.	81
5.1 Espectros en la zona del visible de los $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ en solución acuosa.	91
5.2 Absorbancia a λ fija vs X ($X = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}] / \{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}] + [\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]\}$).	92
5.3 Variación de la absorbancia a λ fija en función del número de	95

equivalentes de $S_2O_8^{2-}$ agregados a los $[(NH_3)_5Ru^{II}-NC-M^{II}(CN)_4NO]$.	
5.4 Espectros UV-Visible en solución acuosa de $[(NH_3)_5Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ y $[(NH_3)_5Ru^{II}-NC-Os^{II}NO_2]^{2-}$ en presencia de $NaNO_2$ (a) y de $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ y $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ (b).	96
5.5 Voltametrías de onda cuadrada para los $[M(CN)_5NO]^{2-}$ (m) y $[(NH_3)_5Ru-NC-M(CN)_4NO]$ (d).	98
5.6 k_{obs} en función de la $[OH^-]$ para la reacción entre $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Os^{II}(CN)_4NO]^+$ y OH^- .	106
AI.1 Descripción esquemática del análisis de la dispersión Raman dependiente del tiempo	116
AII.1 Curvas de energía potencial en función de la configuración nuclear para los estados inicial y final de sistemas de valencia mixta simétricos (a) y asimétricos (b).	129
AII.2 Curvas de energía potencial en función de la configuración nuclear modificadas por la mezcla de los estados inicial y final para sistemas de valencia mixta simétricos (a) y asimétricos (b).	130

Índice de Tablas

1.1 Ejemplos de compuestos de valencia mixta (formados por unidades M^B-L-M^A) que forman redes infinitas o cúmulos.	2
1.2.a Fragmentos metálicos usados en la síntesis de compuestos de valencia mixta.	3
1.2.b Ligandos puente usados en la síntesis de compuestos de valencia mixta.	4
2.1 Energías de la banda de TI (E_{TI}) en los iones $[(NC)_5M^II-CN-Ru^III(NH_3)_5]$ y potenciales redox (E°) de las correspondientes cuplas $[M^{III/II}(CN)_6]^{3-/4-}$ y $[(NC)_5M^{III/II}-CN-Ru^III(NH_3)_5]^{1-/0}$ ($M = Fe, Ru, Os$).	19
2.2 Potenciales de reducción del sitio M en complejos del tipo $[M^{III/II}(CN)_5L]^n-$ y $[(CN)_5M^{III/II}LRu^III(NH_3)_5]^{(3-n)-}$ con $M = Fe, Os$.	26
2.3 Frecuencias de las bandas de Raman resonante y sus asignaciones para compuestos del tipo $[(NC)_5M^II-CN-M^III(NH_3)_5]$.	29
2.4 Datos correspondientes a las bandas de TI y parámetros calculados de acuerdo al modelo de Hush para los iones $[(NC)_5M^II-CN-Ru^III(NH_3)_5]$ ($M^II = Fe, Ru, Os$).	32
3.1 Parámetros de la banda de TI y constantes de equilibrio de formación para los compuestos $[(NC)_5M^II-CN-Ru^III(edta)]^{5-}$ y $[(edta)Ru^III-CN-M^II(CN)_4-CN-Ru^III(edta)]^{6-}$.	44
3.2 Resultados de los microanálisis realizados sobre los sólidos $K_5[(NC)_5M^II-CN-Ru^III(edta)].nH_2O$ para $M = Fe, Ru$ y Os .	44
3.3 Frecuencias de vibración de los CN^- en los espectros de IR para los $K_4[M^II(CN)_6].3H_2O$ y $K_5[(NC)_5M^II-CN-Ru^III(edta)].nH_2O$, $M = Fe, Ru$ y	49

Os.	
3.4 Frecuencias de vibración de los CN ⁻ en los espectros Raman para los $[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$, M = Fe, Ru y Os.	49
3.5 Resultados electroquímicos y ópticos para $[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$ y parámetros teóricos derivados de la banda de TI (Modelo de Hush).	57
3.6 Parámetros estructurales y de transferencia de carga de Franck-Condon para $[(\text{NC})_5\text{M-CN-Ru}(\text{edta})]^{5-}$ a partir de sus espectros Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$).	61
3.7 Cinética de formación y disociación de los $[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$.	61
4.1. Valores de k_{obs} para la reacción entre $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	71
4.2 Valores de constantes de velocidad en la reacción con peroxidisulfato y potenciales redox (experimentales y corregidos) para el sitio de Fe en la serie $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	76
4.3 Valores de constantes de velocidad en la reacción con peroxidisulfato (k_{Ru}) y potenciales redox (experimentales y corregidos) para el sitio de Ru en la serie $[\text{X}_5\text{M-L-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$.	79
4.4 Parámetros de acoplamiento electrónico, constantes de isomerización y constantes cinéticas para $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^n$.	81
5.1 Características espectroscópicas y constantes de formación estimadas para los $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NC-M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$.	94
5.2 Potenciales de reducción (vs. ENH) para los monómeros $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-/3-}$ (E_{mon}°) y para los dímeros $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{-NC-}$	99

$M^{II}(CN)_5NO]^{1-0}$ ($E_{dim,Ru^{III}II}$),	$[(NH_3)_5Ru^{II}-NC-M^{II}(CN)_5NO]^{0,1-}$	
$(E_{dim,NO^+/NO})$.		
5.3 Frecuencias de vibración de los espectros IR para el monómero y dímeros con M = Os.		99
5.4 Frecuencias de vibración de los espectros Raman en solución para el monómero y dímeros con M = Os usando $\lambda_{exc} = 457, ; 514, y 632, nm$.		102
5.5 Valores de la constante cinética de adición de OH ⁻ para el monómero y los dímeros con M = Os.		106
AI.1 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$.		123
AI.2 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$.		123
AI.3 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(NC)_5Fe^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$.		124
AI.4 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$.		125

Capítulo 1

Introducción

El Azul de Prusia es el compuesto de coordinación polimérico con puentes de cianuro que se conoce desde hace más de dos siglos.¹ El interés que este compuesto y sus análogos generaron inicialmente estaba vinculado a sus colores y, por lo tanto, a sus usos como pigmentos.

El origen de las bandas de absorción en el visible fue asignado a transiciones de transferencia de carga entre los metales en distinto estado de oxidación (MMCT).² Sin embargo, distintos factores como la naturaleza bifilica del cianuro, las diferentes formas de obtener el producto (tanto a partir de un exceso de una sal de Fe(II) y $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ como del exceso de una sal de Fe(III) y $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$) y la dificultad para obtener sólidos cristalinos, hicieron que por largo tiempo su estructura estuviera en discusión.³ Los estudios estructurales de complejos cianurados polinucleares realizados en los años '60, la incorporación sucesiva de nuevos métodos físicos, y la obtención de monocristales permitió resolver la estructura del Azul de Prusia a principios de la década del '70,⁴ siendo ésta consistente con la fórmula $[Fe^{III}_4\{Fe^{II}(CN)_6\}_3].xH_2O$ y, en general, con $[M^A_m\{M^B(CN)_6\}_n].xH_2O$ para los compuestos análogos. El tipo de redes tridimensionales que estos compuestos forman tiene celdas unitarias cúbicas en las que se distinguen las unidades cromofóricas M^B-CN-M^A , donde M^B coordina también a otros 5 cianuros por vía del C y M^A presenta cianuros unidos por N y aguas en su esfera de coordinación octaédrica. Los sistemas con M^A y M^B en distinto estado de oxidación, en los que los metales pueden ser diferentes, forman parte de los llamados compuestos de valencia mixta, cuyo estudio fue sistematizado por Robin y Day.⁵ En la naturaleza hay numerosos ejemplos de estos compuestos, ya que pueden formarse a partir de aproximadamente la tercera parte de los elementos de la tabla periódica, la mayoría de los cuales pertenecen a los bloques d y f (Tabla 1.1). Una de las características interesantes de estos compuestos es que presentan propiedades que no son la suma de las

Tabla 1.1 Ejemplos de compuestos de valencia mixta (formados por unidades M^B-L-M^A) que forman redes infinitas o cúmulos.

Fórmula general	Estados formales de oxidación		L	Clase ^a	Observaciones
	M^B	M^A			
Sb_2O_4	III	V	O	I	Cada sitio presenta diferente número de coordinación (T_d y O_h).
$GaCl_2$	I	III	Cl		Ambos compuestos son incoloros y no presentan propiedades conductoras.
V_7O_{13}	III	IV	O	II	Semiconductor, usado como catalizador en la síntesis de H_2SO_4 .
$[Fe^{III}_4\{Fe^{II}(CN)_6\}_3] \cdot x H_2O$	II	III	CN		Coloración intensa.
Co_3O_4 y Mn_3O_4	II	III	O		Conductividad eléctrica (baja), estructura de espinela.
$CsSbCl_6$	III	V	Cl_2		Semiconductor, coloración intensa
Na_xWO_3 bronces de tungsteno	(V, VI)		O	III	Conductividad eléctrica alta.
Fe_3O_4 ^b magnetita	(II, III)		O		Conductividad eléctrica alta, estructura de espinela invertida.
$Fe_4S_4^{2+}$	(II, III)		S		Cúmulos, transportador de electrones en sistemas biológicos.

^aEsta distinción en clases fue propuesta por Robin y Day⁵ y puede resumirse de la siguiente manera: En los compuestos de clase I la interacción entre los centros metálicos es tan débil que los materiales exhiben sólo las propiedades observadas en los complejos mononucleares. En la clase III se encuentra la situación opuesta, la interacción entre los dos centros es tan grande que las propiedades de los compuestos aislados están ausentes y sólo se detectan propiedades características de la nueva unión (por lo tanto no distinguiremos para esta clase los estados de oxidación individuales de los centros metálicos). Los materiales de clase II muestran las características de los compuestos aislados levemente modificadas y, además, características propias del nuevo compuesto.

^bComo ejemplos de sistemas con diferentes M^B y M^A , la magnetita ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$) puede ser considerada como un caso particular de las "ferritas" $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni, etc.$).

de los iones que las forman, sino que poseen propiedades intrínsecas a esta asociación de unidades. Una de éstas es el color, ya mencionada en el caso del Azul de Prusia (generado a partir de dos sales débilmente coloreadas); otra es la conducción eléctrica: el $W^{VI}O_3$ y el LiW^VO_3 son aislantes, mientras que el $Li_xW_x^VW_{1-x}^{VI}O_3$ es conductor. También las propiedades magnéticas de los compuestos de partida se modifican, y sustancias inicialmente paramagnéticas pueden transformarse en ferromagnéticas o diamagnéticas.

Hace aproximadamente tres décadas, con la síntesis del ión $[(NH_3)_5Ru-pz-Ru(NH_3)_5]^{5+}$ realizada por C. Creutz y H. Taube,⁶ comenzó a desarrollarse el estudio de especies moleculares *discretas* con metales en distintos estados de oxidación. Durante los años '70 y principios de los '80 se sintetizaron numerosos compuestos de este tipo (algunos ejemplos se muestran en la Tabla 1.2), en los que se enfatizó la vinculación de sus propiedades espectroscópicas con los factores cinéticos y termodinámicos para el proceso de transferencia electrónica térmica desarrollado por Hush.⁷ Los primeros compuestos sintetizados de este tipo fueron simétricos, ya que el tratamiento teórico era más fácilmente aplicable en esos casos. Luego los compuestos asimétricos se obtuvieron de distintas formas, cambiando uno de los metales, cambiando los ligandos auxiliares o usando puentes asimétricos.

En la Tabla 1.2.b se presentan una gran variedad de ligandos puente con propiedades de comunicación electrónica distinta. Los dos factores más importantes que influyen en esta habilidad son el tamaño y la energía de los orbitales del ligando respecto de las de los centros metálicos, así como la capacidad de solapamiento. Con excepción de las especies más pequeñas (O^{2-} , N_2), el solapamiento directo de los orbitales entre los metales es bajo y, a medida que el tamaño del puente aumenta, la comunicación electrónica disminuye. Además de la longitud, el valor de energía de los orbitales del

Tabla 1.2.a Fragmentos metálicos usados en la síntesis de compuestos de valencia mixta.^{5,8-10}


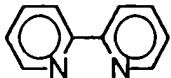
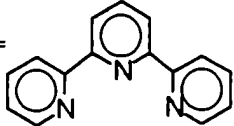
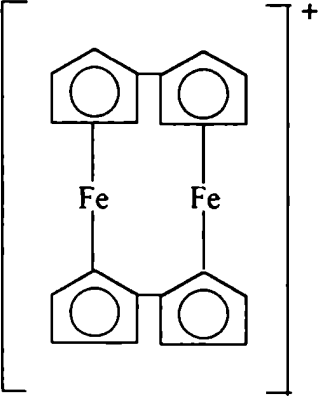
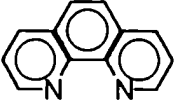

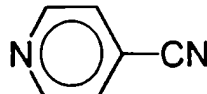
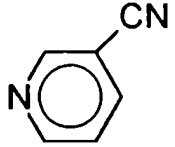

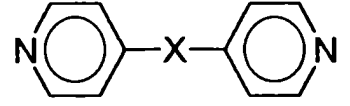
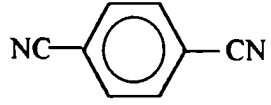
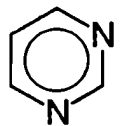
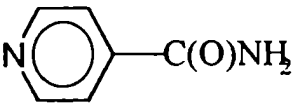
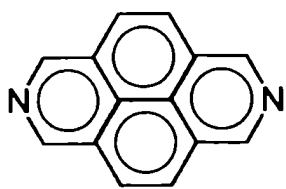
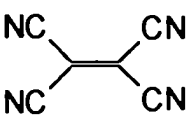
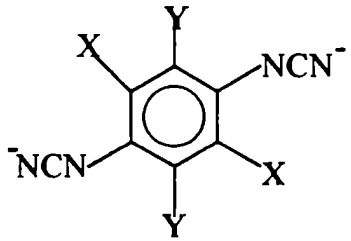
Fragmentos Metálicos	
$M(NH_3)_5$ $M = Ru, Os, Co, Rh$	$Ru(edta)$
$M(CN)_5$ $M = Fe, Ru, Os$	$Ru(NH_3)_4X$ $X = py, 4-Brpy, 4-Clpy, 3-Me_2pyz$ $py = $ 
$Ru(bpy)_2X$ $X = Cl^-, NCS^-, NO_2^-$ $bpy = $ 	$M(terpy)(bpy)$ $M = Ru, Os$ $terpy = $ 
	$Ru(phen)_2Cl$ $phen = $ 

Tabla 1.2.b Ligandos puente usados en la síntesis de compuestos de valencia mixta.^{5,8-10}

Ligandos puente				
 (pz)	 (4 - CNpy)	 (3 - CNpy)		
 (Im ⁻)	 X = — (4,4' bpy); C ₂ H ₂ (bpe) X = C ₂ H ₄ (bpa); CH ₂ ; S ₂ X = (C ₆ H ₅) _n	 (1,4 dcb)		
 (pym)	 (isn)	S ₂	μ - NCS ⁻	N ₂
CN ⁻	NCCN	O ₂ O ₂ ⁻ O ₂ ²⁻		
	 X = Y = H; X = H, Y = Me; X = H, Y = Cl; X = Y = Cl			

puede determinar el mecanismo de comunicación entre los centros metálicos (Figura 1.1).¹¹ Si la diferencia de energía entre los orbitales π^* del ligando y los d_{π} de mayor energía de los centros metálicos es pequeña, se establece un buen solapamiento entre ellos, y el acoplamiento se produce a través de una transferencia electrónica (retrodonación π desde el metal reducido al ligando puente y, a través del puente, transferencia electrónica hacia el otro metal). En cambio, si los orbitales π^* del ligando están muy separados en energía respecto de los de los centros metálicos, el solapamiento puede considerarse despreciable y el factor que influye en el acoplamiento es la diferencia de energía entre el orbital π ocupado del ligando y los d_{π} del metal, vía transferencia de hueco. Esta transferencia se da desde el metal oxidado hacia el orbital π lleno del ligando y, luego, esta delocalización interacciona con el segundo metal.

En particular, el CN^- es un ligando puente asimétrico (ver Esquema 1.1) en el que las propiedades de cada uno de sus extremos son marcadamente diferentes. El extremo de C, menos electronegativo que el N, y con sus orbitales más extendidos en el espacio, se comporta como un ligando de campo fuerte, con buenas propiedades donoras σ y aceptoras π , con afinidad por metales relativamente ricos en electrones. Por otro lado, el extremo de N se comporta como un ligando de campo medio, fundamentalmente donador σ . Este comportamiento es consistente con la estructura del Azul de Prusia en el que el Fe^{II} está unido al extremo de C y el Fe^{III} al de N (siendo Fe^{II} y Fe^{III} de bajo y alto espín, respectivamente).

En general, las especies polinucleares discretas puenteadas por CN^- responden a una descripción de “valencia localizada” o Clase II.⁵ Esto significa que muchas de las propiedades de los centros metálicos son consistentes con las de sus estados de oxidación originales, pero el acoplamiento electrónico intermetálico no es despreciable y

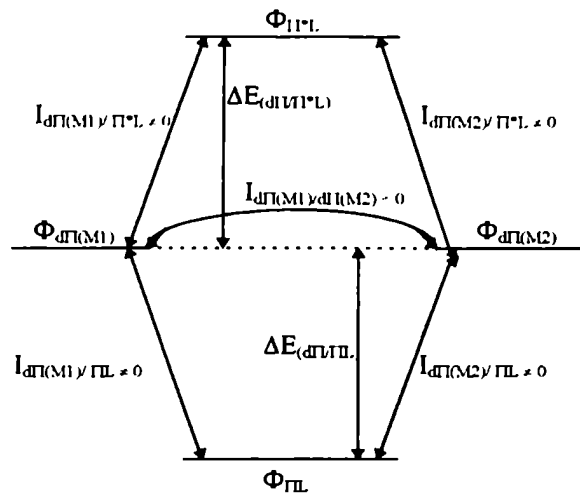
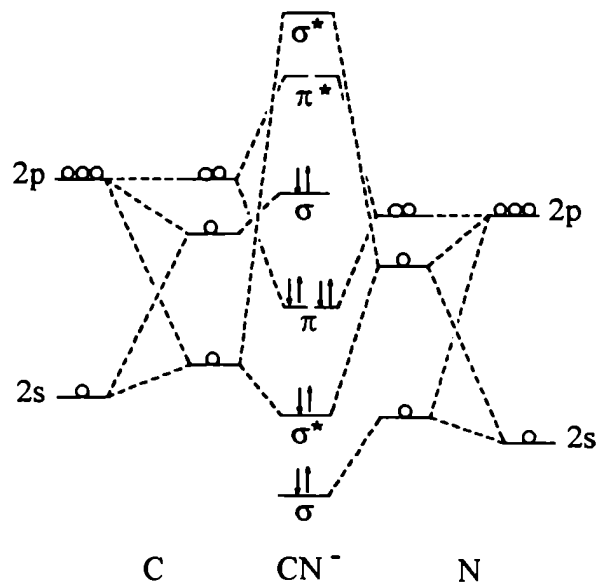


Figura 1.1 Diagrama simplificado de orbitales¹¹ que muestra la interacción entre dos iones metálicos a través de un ligando puente L. $\Phi_{d\pi(M1)}$, $\Phi_{d\pi(M2)}$, $\Phi_{\pi L}$ y Φ_{π^*L} representan a los orbitales del metal (1) y del metal (2), el HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y el LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) del puente respectivamente. I_{ab} es la interacción entre los orbitales a y b.



Esquema 1.1 Diagrama cualitativo de orbitales moleculares para el CN⁻ (los orbitales 1s no están incluidos).

aparecen también nuevas propiedades características de la asociación de las unidades individuales. Aún manteniendo el carácter localizado, el CN⁻ permite un acoplamiento electrónico M-M' considerable, lo que lleva a una buena comunicación electrónica entre las distintas partes de la molécula.¹²

Compuestos binucleares de valencia mixta conteniendo los fragmentos M(CN)₅ (M = Fe, Ru) puenteados por CN⁻ aparecen mencionados en la literatura desde 1970.¹³⁻¹⁵ Debido a la dificultad para obtenerlos puros al estado sólido, las estructuras de algunos de ellos estuvieron sujetas a diferentes interpretaciones.^{13,16} Dentro del grupo formado por estos compuestos asimétricos se encuentran los de la serie [(NC)₅M^{II}-CN-Ru^{III}(NH₃)₅]⁻, con M = Fe, Ru y Os. El compuesto con M = Ru fue el primero en ser preparado en solución. Su obtención fue realizada fotoquímicamente por Vogler y Kisslinger¹⁷ en 1982; y luego por Shepherd,¹⁸ a partir del compuesto dimérico totalmente reducido. El compuesto con M = Fe fue caracterizado por A. Haim en 1988,¹⁹ pero ninguno de ellos fue obtenido al estado sólido.

Uno de nuestros objetivos fue el de sintetizar y caracterizar el tercer miembro de la serie, el [(NC)₅Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH₃)₅]⁻, que se describe en el Capítulo 2. Esto permitió, por un lado, analizar la serie completa y, por otro, avanzar en la síntesis de compuestos del tipo Os^{II}(CN)₅L que es una de las líneas de trabajo de nuestro grupo.²⁰⁻²¹

Un compuesto asimétrico puentado por cianuro relacionado con los de la serie anterior es el [(edta)Ru^{III}-NC-Fe^{II}(CN)₅]⁵⁻, que fue sintetizado por D. Chatterjee en 1993.²² Otro de nuestros objetivos fue completar y analizar la serie para Ru y Os y, además, comparar sus propiedades con las de la serie anteriormente mencionada al cambiar el fragmento Ru^{III}(NH₃)₅³⁺ por Ru^{III}(edta)⁻. La síntesis y caracterización de estos compuestos tanto en el estado sólido como en solución se presentan en el Capítulo 3.

Los estudios hasta ahora mencionados se centraron en los aspectos sintéticos, termodinámicos, estructurales y, particularmente, espectroscópicos de los compuestos de valencia mixta. El comportamiento dinámico en solución de estos compuestos frente a reactivos redox externos empezó a ser estudiado a mediados de la década pasada por A. Haim y colaboradores.²³⁻²⁶ El énfasis de estos estudios estaba centrado en establecer la identidad del metal más fuertemente reductor para pasar desde los compuestos completamente reducidos hasta los completamente oxidados, pasando por las especies de valencia mixta, y en el rol de los ligandos puente en estos procesos. Los mecanismos involucrados en las reacciones de esfera externa se sistematizaron para compuestos binucleares de Fe y Ru formados por combinación de las unidades $\text{Fe}(\text{CN})_5$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ y $\text{Ru}(\text{edta})$ puenteadas por pz, bpa, Im^- y CNpy frente al mismo oxidante, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.²⁶⁻²⁸

Aunque el $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ ya había sido caracterizado,¹⁹ no se conocían sus propiedades redox. Tampoco se había estudiado el mecanismo de oxidación con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para ningún compuesto con CN^- como ligando puente. Dados los mecanismos encontrados para otros compuestos, las propiedades redox de cada uno de los centros metálicos, y la buena comunicación electrónica que el CN^- permite, se planteaba como pregunta si el ataque del oxidante se producía en forma directa al Fe^{II} o a través del isómero electrónico $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^-$, menos estable. Por consiguiente se decidió estudiar las propiedades electroquímicas del $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ y su oxidación con peroxidisulfato, teniendo en cuenta el rol del isómero electrónico y las interacciones específicas que se establecen entre el fragmento $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ del complejo y el oxidante. Estos resultados se agrupan en el Capítulo 4.

Otro motivo de interés en el estudio de complejos bimetálicos puenteados es su utilidad para la síntesis de especies supramoleculares.²⁹⁻³⁰ La obtención de estas especies, formadas por componentes moleculares más pequeños que poseen propiedades específicas y contienen “fragmentos de información”, es una estrategia atractiva para la preparación de nuevos materiales. Los compuestos bimetálicos constituyen un grupo dentro de los llamados "agregados supramoleculares", y se consideran apropiados para formar parte de este tipo de materiales. Estos compuestos pueden ordenarse en cadenas, superficies, redes o cúmulos con estructuras y propiedad diseñadas "a medida" de las funciones que se desean promover (por ej., optimización de propiedades de conducción eléctrica, generación y transporte de energía y control de propiedades fotoquímicas o fotofísicas).³¹ Varios tipos de compuestos puenteados por cianuro fueron desarrollados por los grupos de C. A. Bignozzi, , F. Scandola y T. J. Meyer.³²⁻³³ Por ejemplo, la incorporación del fragmento $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ a distintas estructuras supramoleculares dio origen a las series del tipo $[\text{X}(\text{NH}_3)_4\text{Ru}-\text{NC}-\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{CN}]^+$ y $[\text{X}(\text{NH}_3)_4\text{Ru}-\text{NC}-\text{Ru}(\text{bpy})_2-\text{CN}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Y}]^{m+}$ ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{py}$; $\text{Y} = \text{NH}_3, \text{py}$; $n = 2,3$; $M = 4-6$).³⁴⁻³⁷ En estas especies, además de las transferencias electrónicas de intervalencia y las de metal-ligando, ya conocidas, pueden identificarse transferencias metal-ligando remotas. También este tipo de compuestos cianurados ha sido usado para diseñar sistemas “antena”, en los cuales varios componentes moleculares cromofóricos absorben la luz incidente y canalizan la energía de excitación hacia un componente aceptor común, como el de la Figura 1.2. En este caso, la energía de la luz absorbida por las unidades periféricas es transmitida eficientemente a la unidad central. La presencia de los grupos carboxilato, además de ser relevante a la energía del sistema, es esencial para unir el compuesto a una superficie. La conversión de energía lumínica a energía eléctrica fue obtenida eficientemente por

Grätzel y colaboradores usando este complejo binuclear sobre films de TiO₂ nanocristalino, convirtiéndolo así en un dispositivo molecular “antena-sensitizador”³⁸

Paralelamente al desarrollo de los “sistemas supramoleculares”, los compuestos de coordinación comenzaron a ser usados también en la preparación de electrodos químicamente modificados. Uno de los primeros trabajos en esta área fue el del grupo de Wrighton, en el que se incorporó ferroceno a electrodos modificados. Luego Oyama y Anson,³⁹ prepararon electrodos de grafito pirolítico cubiertos con polivinilpiridina (PVP) y poliacrilonitrilo (PAN) en los que se incorporaron las unidades ~pyRu(edta), ~CNRu(edta), ~pyRu(NH₃)₅ y ~CNRu(NH₃)₅ (ver Esquema 1.2). A partir de los estudios realizados con los compuestos así preparados, se encontró que la respuesta electroquímica es función del estado de oxidación del rutenio. Otros autores prepararon electrodos modificados por deposición de films de Azul de Prusia y análogos relacionados para usar en procesos electrocatalíticos. También desarrollaron técnicas de electropolimerización de complejos de vinilpiridina y vinilbipiridina de Fe y Ru para uso potencial como dispositivos electrónicos.⁴⁰ Trabajos más recientes muestran que films de valencia mixta preparados a partir de óxido de rutenio y hexacianorutenato sobre carbón vítreo pueden usarse como sensores amperométricos de alcoholes alifáticos,⁴¹ y que electrodos modificados con films de hexacianoferrato de distintos metales (Fe, In, Ni, Co), producen la oxidación catalítica del tiosulfato.⁴²

Si bien no exploramos aquí la síntesis de sistemas supramoleculares ni la modificación química de electrodos, los compuestos estudiados tienen propiedades que los hacen potencialmente utilizables para estos fines. Entre otras, la buena comunicación electrónica entre los centros metálicos a través de los puentes de cianuro, la posibilidad

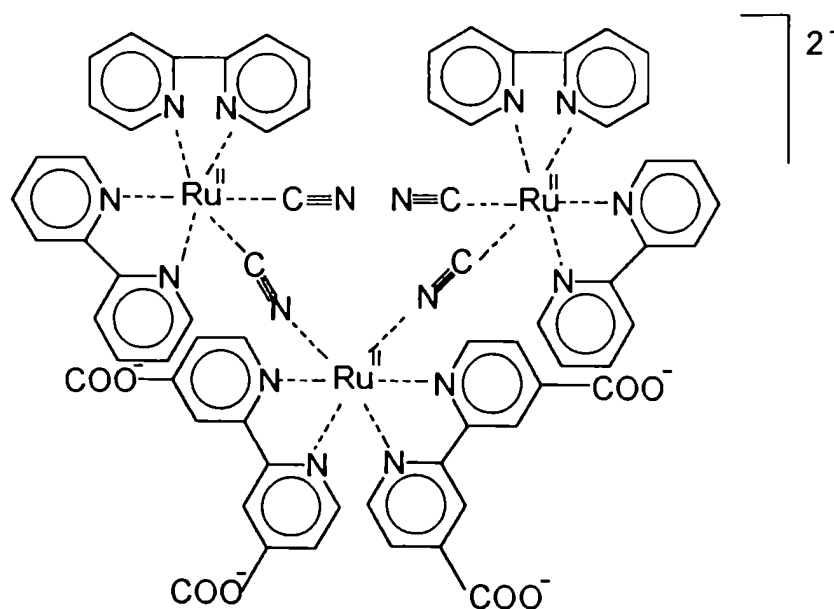
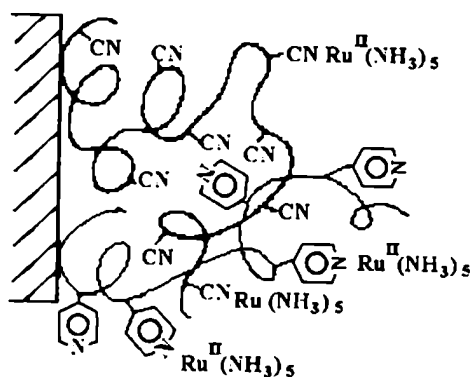


Figura 1.2 Estructura del complejo trinuclear $\{NC-Ru(bpy)_2-CN-Ru[bpy(COO)_2]_2-CN-Ru(bpy)_2-CN\}^{2-}$



Esquema 1.2 Electrodo químicamente modificado a través de los siguientes pasos: a) cubierta de PAN b) inmersión en solución de $Ru(NH_3)_5OH_2^{2+}$ y posterior lavado c) inmersión en solución de PVP al 0,5% en metanol y posterior lavado con metanol d) inmersión en solución de $Ru(NH_3)_5OH_2^{2+}$.³⁹

de formar especies tri- o polinucleares y la presencia de grupos como el $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ y $\text{Ru}(\text{edta})$, que han sido usados en la modificación de electrodos.

Finalmente, un objetivo adicional de este trabajo consistió en diseñar la síntesis de un compuesto binuclear en el que se pudiera controlar la reactividad en uno de sus extremos, aprovechando las propiedades de buena comunicación electrónica que el cianuro confiere como puente, combinada con la unión a un centro metálico distante, de actividad redox reversible.

El centro redox reversible elegido fue el $\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ y el extremo reactivo el NO^+ , cuya química es importante en sistemas biológicos.⁴³ Dado que nuestro grupo ha estudiado las propiedades del “NO” coordinado en los $\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ (M = Fe, Ru y Os), y a que su estructura permitía suponer que podía formar puentes de CN^- , se usaron estos monómeros y el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ para preparar las especies $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]^{0/+}$. La formación y caracterización de estos compuestos, así como la reactividad electrofílica del NO^+ frente a la adición de bases (OH^-) para M = Os, al cambiar el estado de oxidación del rutenio distante, se describen en el Capítulo 5.

El diseño de sistemas químicos con propiedades predeterminadas sigue siendo un desafío para la química de coordinación y por eso es muy importante avanzar en el conocimiento de estos sistemas a nivel molecular. Por lo tanto, a medida que se van incorporando nuevas técnicas al estudio de estos compuestos, el conocimiento sobre su estructura y la naturaleza de la transferencia de carga a través del puente se puede mejorar y profundizar. Dentro de las técnicas que se han incorporado recientemente, la espectroscopía Raman resonante, reinterpretada con modelos dependientes del tiempo,⁴⁴ permite obtener una descripción completa, modo a modo, de los cambios estructurales

de Franck-Condon que acompañan a la transferencia de intervalencia. Las vibraciones que se exaltan por resonancia son aquellas en las que hay un cambio en el desplazamiento de equilibrio, es decir, aquellas que están acopladas a la transferencia electrónica. La aplicación de técnicas de Raman resonante a los compuestos estudiados en este trabajo, aportó una evidencia más de la presencia del cianuro como ligando puente. En algunos casos permitió también calcular parámetros estructurales y, en otros, corroborar las asignaciones realizadas en los espectros de absorción.

Capítulo 2

**Caracterización, cinética de
formación y propiedades
espectroscópicas y
electroquímicas del
complejo binuclear
[(NC)₅Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH₃)₅]⁻**

2.1 Introducción

En este Capítulo se describe el estudio de compuestos binucleares asimétricos que contienen los fragmentos $[M^{II}(CN)_5]^{3-}$ y $[Ru^{III}(NH_3)_5]^{3+}$ puenteados por CN^- . En la primera mención de la literatura sobre la serie para $M = Fe, Ru$ y Os sólo se informan los máximos de absorción.¹⁴ Posteriormente se sintetizó el compuesto con $M = Fe$ puenteados por pz.²³ A este trabajo le siguieron otros con $M = Ru$ y $NCCN, CN^-$ y $4,4'bpy$ como ligandos puente,¹⁸ dentro de los que se caracterizó parcialmente el $[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$. Muy poco tiempo después se estudió la formación del $[(NC)_5Fe^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$ y algunas de sus propiedades en solución.¹⁹ De esta forma se tenía la caracterización espectroscópica en solución de los dos primeros miembros de la serie y el estudio cinético de la reacción de formación del compuesto de hierro.

El interés de sintetizar el compuesto de osmio estaba relacionado con el análisis de las propiedades para la serie completa, así como con la síntesis reciente de los nuevos compuestos del tipo $[Os(CN)_5L]^n$ y su caracterización.²¹ En este capítulo se describen estudios de preparación, cinética de formación, electroquímica y propiedades espectroscópicas del ión de valencia mixta $[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Materiales

Las síntesis del $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ y del $[Ru(NH_3)_5OSO_2CF_3](CF_3SO_3)_2$ se realizaron según lo descrito en la literatura.⁴⁵⁻⁴⁶ El $K_4[Os(CN)_6]$ fue preparado como el homólogo de rutenio, con ligeras modificaciones,⁴⁷ partiendo de OsO_4 (Johnson-

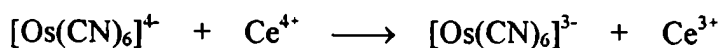
Matthey) y KCN (Mallinckrodt). La pureza se calculó usando datos de absorbancia publicados.⁴⁸ El $K_4[Fe(CN)_6]$ (Merck) fue recristalizado y secado a 100°C para obtenerlo en forma anhidra. Los reactivos para mantener la fuerza iónica ($NaClO_4$, Riedel-Häen) y para preparar las soluciones reguladoras (HAc, NaAc, Merck) fueron usados sin purificación. En todos los experimentos se utilizó agua destilada, posteriormente deionizada con un sistema Milli-Q.

2.2.2 Síntesis del $K[(NC)_5Os-CN-Ru(NH_3)_5] \cdot 2H_2O$

La sal sólida se obtuvo por mezcla de 1mmol de $[Os(CN)_6]^{4+}$ con 1 mmol de $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ (obtenido por acuatización del $[Ru(NH_3)_5OSO_2CF_3]^{2+}$), en solución acuosa a pH = 4,75. El precipitado fue lavado con agua y luego redisoluto. La solución concentrada se pasó a través de una columna de Sephadex G-25 y las fracciones que contenían el complejo fueron evaporadas a sequedad. El sólido fue secado sobre sílica-gel y el rendimiento obtenido fue del 45 %.

2.2.3 Preparación de las soluciones de Os(III)

Las soluciones de Os(III) se prepararon a partir de soluciones de $[Os(CN)_6]^{4+}$ que fueron oxidadas con Ce^{4+} en exceso (en H_2SO_4 5 N) según:



La mezcla de reacción se pasó por columna de Sephadex G-10, para eliminar el Ce. El Os(III) se cuantificó por comparación con datos bibliográficos.⁴⁸ Se usó como oxidante Ce^{4+} porque encontramos que la oxidación con H_2O_2 (que es usada para la oxidación del $[Ru(CN)_6]^{4+}$) no era cuantitativa.

2.2.4 Mediciones físicas

a) Análisis elemental

Los datos analíticos para C, H y N se obtuvieron con un analizador elemental Carlo Erba EA 1108. El contenido de agua fue determinado por diferencias de pesada luego de calentamiento en estufa.

b) UV-VIS-IR cercano (NIR)

Los espectros de absorción en las regiones UV-VIS-NIR fueron obtenidos con los equipos Hewlett-Packard 8452A y Shimadzu UV-160A. Se trabajó con concentraciones de complejo $\leq 5 \times 10^{-4}$ M debido a su baja solubilidad.

c) IR y Raman

Las medidas de IR fueron realizadas con un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet 150P, usando pastillas de KBr. Los espectros Raman fueron obtenidos por el Dr. Carlos O. Della Védova en un espectrofotómetro Jobin-Ivon U-1000 (Univ. de San Pablo), con una resolución de 6 cm^{-1} y utilizando láser de Ar^+ . Como las muestras sólidas sufrían una descomposición parcial aún en la celda rotatoria y expuestas a un poder de excitación bajo (10 mW), el análisis se realizó en solución acuosa diluida (ca. 10^{-4} M) con una radiación láser de 50 mW, en una cubeta rotatoria.

d) Electroquímica

Las experiencias de voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada se realizaron con un potenciostato PAR modelo 273A en una celda de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se usaron alambre de Pt y carbón vítreo, como referencia Calomel saturado y Ag/AgCl para los dímeros de Os y Fe respectivamente y como contraelectrodo malla de Pt. La fuerza iónica se mantuvo en 0,1 M con KNO_3 .

2.2.5 Cinética de la reacción de formación

Las medidas de la constante de velocidad de formación (k_{obs}) se realizaron en condiciones de pseudo-primer orden (exceso de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$) y en atmósfera de argón. Las soluciones de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OSO}_2\text{CF}_3]^{2+}$ (6×10^{-5} M) se dejaron acuatizar al menos durante 10 minutos en soluciones reguladoras de pH 4-5,2 (HAc/NaAc) con $I = 0,1$ M (NaClO_4). A esta solución se le agregó la de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($3,6 \times 10^{-4}$ M) y se tomaron espectros completos a tiempos sucesivos (rango: $\lambda = 400-820$ nm) utilizando un accesorio de mezclado rápido (Applied Photophysics RX 1000) unido a un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452A con detector de arreglo de diodos. No se varió la concentración de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ debido a la baja solubilidad del producto. Se realizaron experiencias complementarias también en condiciones aireadas.

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1 Espectros UV-VIS-NIR

La Figura 2.1 muestra el espectro del complejo binuclear. Asignamos la banda en 830 nm (2.1.b, $\epsilon = 3450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ausente en los monómeros, a la transición de transferencia de intervalencia (TI) $M \rightarrow M'$, de Os(II) a Ru(III). La banda en 200 nm (2.1.a) es comparable con la encontrada en el $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Os(II) $\rightarrow \pi^*(\text{CN})$).⁴⁹ Por lo tanto, el isómero electrónico presente predominantemente en la solución es el $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}]$, tal como se espera según los potenciales redox de los monómeros: ($[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $E^\circ = 0,63 \text{ V}$;⁵⁰ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+/2+}$, $E^\circ = 0,1 \text{ V}$ ⁵¹ (no obstante, véase el Capítulo 4 en relación al importante papel del isómero electrónico presente en menor concentración, en las reacciones de oxidación frente a reactivos externos).

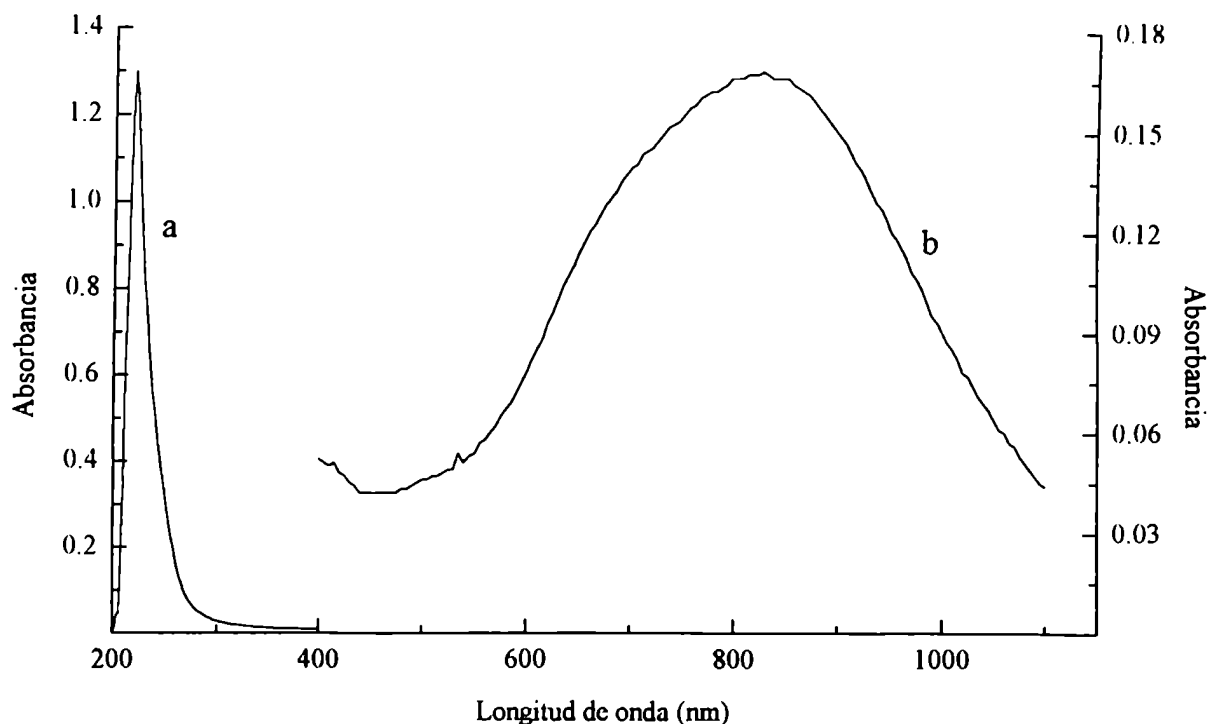


Figura 2.1 Espectro del ión $[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$ en solución acuosa. **a:** Región UV, cc. 6×10^{-6} M (escala izquierda) **b:** Región VIS-NIR, cc. 6×10^{-5} M (escala derecha).

Tabla 2.1 Energías de la banda de TI (E_{TI}) en los iones $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]$ y potenciales redox (E°) de las correspondientes cuplas $[M^{III,II}(CN)_6]^{3-/4-}$ y $[(NC)_5M^{III,II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^{1-/0}$ (M = Fe, Ru, Os)^a

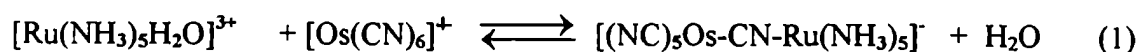
M^{II}	$E^\circ[M(CN)_6]^{3-/4-}$ (V)	$E^\circ[(NC)_5M-CN-Ru(NH_3)_5]^{1-/0}$ (V)	E_{TI} cm^{-1} (eV)
Fe	0.42	0,65	10200 ^b (1.265)
Ru	0.94		14600 ^c (1.810)
Os	0.63	0,84	12000 (1.488)

^avs. ENH; ref.⁵⁰ ^bref.¹⁹ ^cref.¹⁸

Para todos los compuestos de la serie $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^+$ ($M = Fe, Ru, Os$) los corrimientos en la energía para la TI están en correspondencia directa con los corrimientos en el potencial redox, E°_M en los respectivos hexacianometalatos y en los dímeros de Fe y Os medidos en este trabajo (Tabla 2.1). Más adelante se discuten estos cambios de E°_M .

2.3.2 Cinética y mecanismo de la reacción de formación

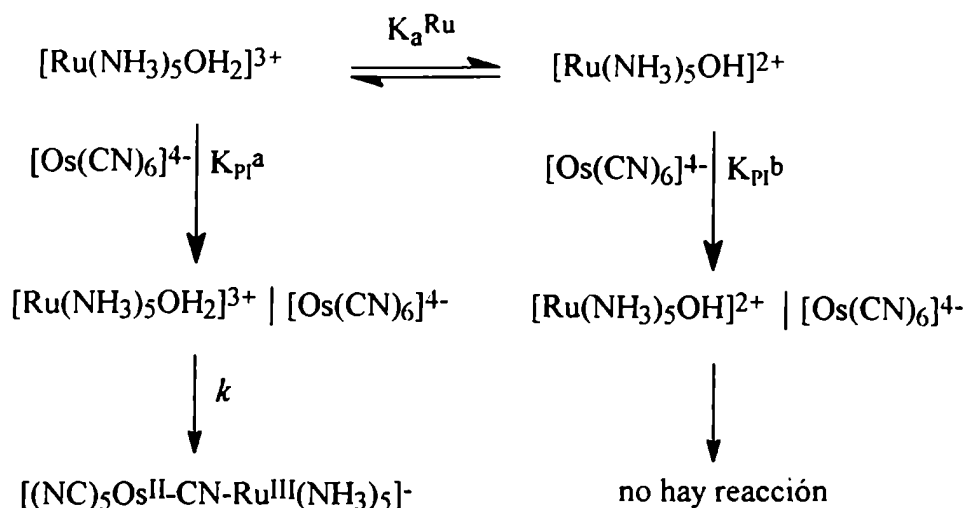
Al disolver $[Ru^{III}(NH_3)_5OSO_2CF_3](CF_3SO_3)_2$ en solución acuosa (pH 4-6), el anión triflato se disocia rápidamente (5 min.) y es reemplazado cuantitativamente por H_2O . En la mezcla de equilibrio pueden estar presentes tanto el $[Ru^{III}(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ como el $[Ru^{III}(NH_3)_5OH]^{2+}$, dado que el pK_a de la primera especie es 4,1.¹⁹ Si a esta solución se le agrega $[Os(CN)_6]^+$, aparece un color azul en un período de horas. Se propone la siguiente reacción:



(I)

Para cada corrida las trazas de absorbancia a 800 nm en función del tiempo (crecimiento de la banda de TI) muestran un comportamiento de primer orden hasta 2-3 vidas medias (Figura 2.2). La cinética de la reacción (1) fue estudiada en función de la $[H^+]$, obteniéndose un aumento en la velocidad de formación para mayor $[H^+]$ (Figura 2.3).

El comportamiento de saturación y la dependencia de la $[H^+]$ son consistentes con los resultados previos obtenidos para los análogos de Fe y Ru y permiten sostener el mecanismo propuesto en el Esquema 2.1, del cual se deriva la ec. (2).¹⁹



Esquema 2.1

$$k_{obs} = \frac{\left\{ \frac{kK_p^a [H^+] K_s^{Os} [Os(CN)_6^{4-}]}{[H^+] + K_s^{Os}} \right\}}{\left([H^+] + K_s^{Ru} \right) + \left\{ \frac{\left(K_p^a [H^+] + K_p^b K_s^{Ru} \right) K_s^{Os} [Os(CN)_6^{4-}]}{[H^+] + K_s^{Os}} \right\}} \quad (2)$$

Los valores de k_{obs} (s^{-1}) se ajustaron a la ec. (2) mediante un tratamiento de cuadrados mínimos no lineal, asignando valores a K_{PI}^b ($2,0 \times 10^2 M^{-1}$), K_{PI}^a ($2,1 \times 10^3 M^{-1}$),¹⁹ K_a^{Ru} ($7,9 \times 10^{-5} M^{-1}$)⁵¹ y K_s^{Os} ($1,58 \cdot 10^{-3} M^{-1}$).⁵² El valor obtenido fue $(6,5 \pm 0,5) \times 10^{-4} s^{-1}$, en cercana coincidencia con los obtenidos para los correspondientes complejos de valencia mixta de Fe y Ru, $(7,8 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ y $(6,9 \pm 0,7) \times 10^{-4} s^{-1}$ respectivamente.¹⁸⁻¹⁹ Esto es consistente con un mecanismo de intercambio de H_2O en los respectivos pares iónicos $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} \mid [M(CN)_6]^{4-}$ con $M = Fe, Ru, Os$, y coincide con la constante

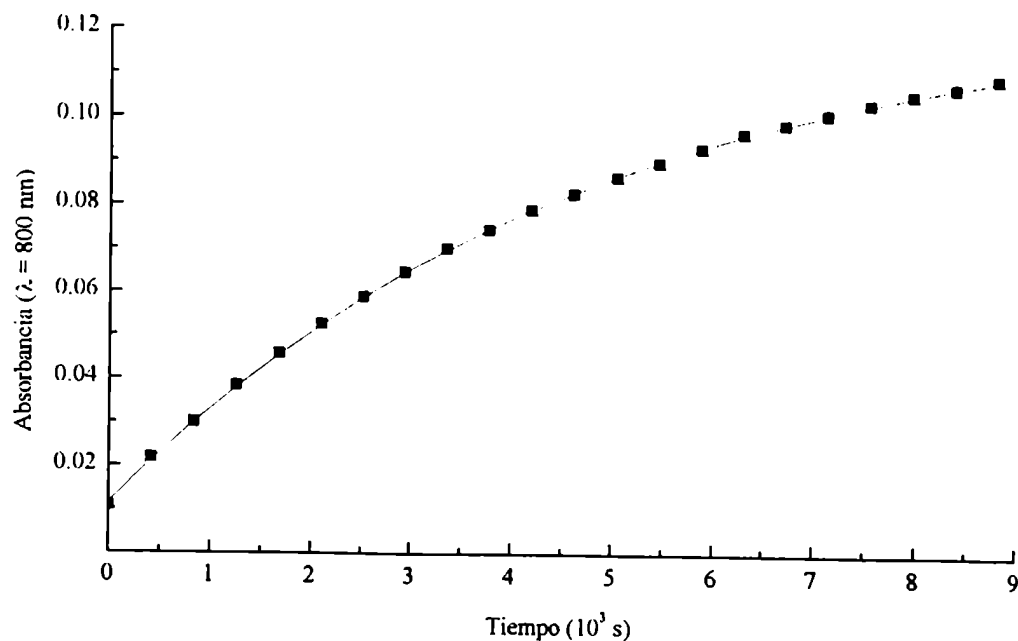


Figura 2.2 Absorbancia a $\lambda = 800$ nm vs tiempo para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} = 6 \times 10^{-5}$ M y $[\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}] = 3,6 \times 10^{-4}$ M a $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ M, $I = 0,1$ M (NaClO_4) y 25°C : ■ valores experimentales; — valores calculados para el ajuste a una cinética de primer orden con $k_{\text{obs}} = 2,11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

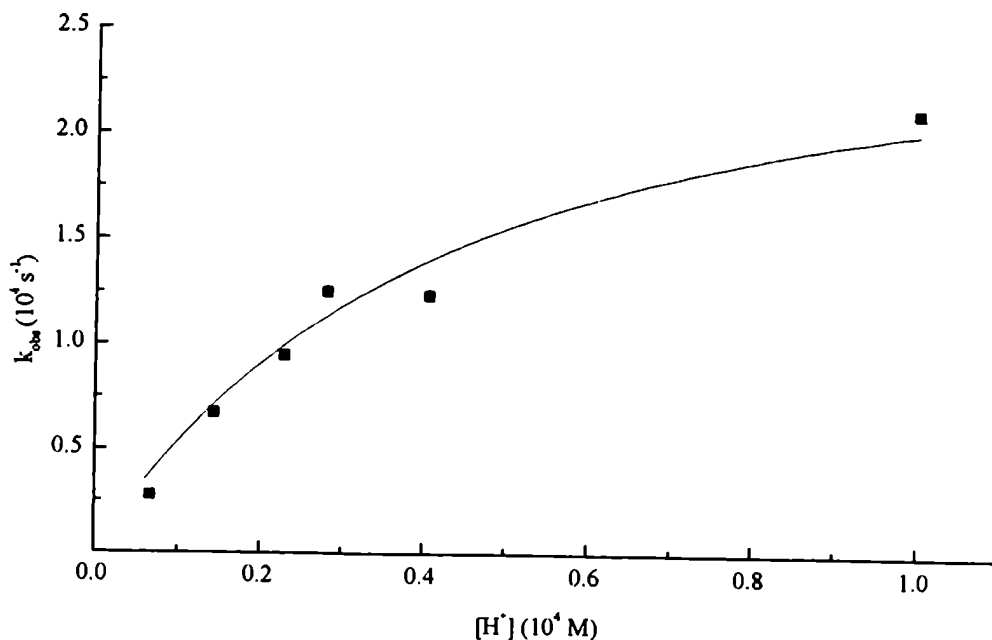
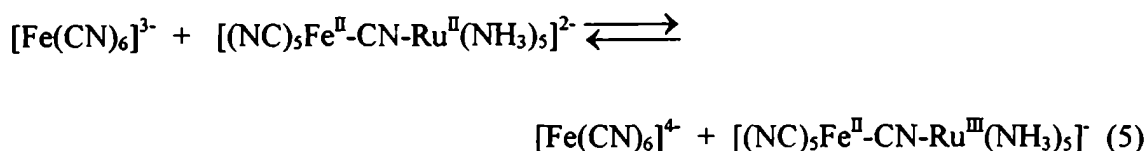
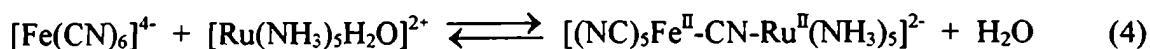
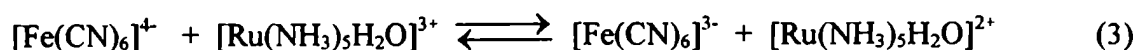


Figura 2.3 k_{obs} vs $[\text{H}^+]$: ■ valores experimentales; — valores calculados a partir de la ec. (2) y los parámetros dados en el texto. Todas las medidas fueron realizadas a 25°C , $I = 0,1$ M y $[\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}] = 3,6 \times 10^{-4}$ M.

de velocidad estimada en la reacción de intercambio de H₂O para el [Ru(NH₃)₅H₂O]³⁺, 5 x 10⁻⁴ s⁻¹.⁵³ Se comprueba que el [Ru(NH₃)₅OH]²⁺ no es reactivo frente a la sustitución (Esquema 2.1).

En la reacción de formación del análogo de Fe se propuso un paso catalítico alternativo,¹⁹ iniciado por la reacción rápida de esfera externa entre [Fe(CN)₆]⁴⁻ y [Ru(NH₃)₅H₂O]³⁺, en la que se forma [Ru(NH₃)₅H₂O]²⁺, lábil para la sustitución (ec. 3). A esto le sigue la formación del dímero totalmente reducido (ec. 4) y, luego, la oxidación de este último por el [Fe(CN)₆]³⁻ al compuesto de valencia mixta (ec. 5).



La existencia de este paso para el complejo de Fe se demostró con la disminución de la k_{obs} al agregar cantidades crecientes de [Fe(CN)₆]³⁻ (que inhibe la reacción 3).

En el caso del Os realizamos medidas en presencia de distintas concentraciones de [Os(CN)₆]³⁻, sin detectarse cambios en el valor de k_{obs} . Esta diferencia entre ambos metales se debe a que el potencial de la cupla [Os(CN)₆]^{3-,4-} es 0,2 V menos reductora que [Fe(CN)₆]^{3-,4-}, lo que minimiza la importancia del paso catalítico.⁵⁰ Por esta misma razón otra de las diferencias con la reacción del dímero de Fe es la influencia del O₂. En el caso del Fe la presencia del O₂ genera una banda a 420 nm (correspondiente al [Fe(CN)₆]³⁻) cuyo crecimiento continúa aún después de terminar el de la banda de TI.

Para el osmio no se encontró ninguna diferencia debida a la presencia de O_2 , tanto en la velocidad de reacción (1) como en la naturaleza de los productos.

2.3.3 Estudios electroquímicos

El grado de avance de la reacción de formación (1) y del compuesto análogo de Fe, así como el valor del potencial para los centros metálicos en el dímero, se midieron usando voltametría de onda cuadrada. En la Figura 2.4 se observa la desaparición de los picos de los monómeros $[\text{Os}(\text{CN})_6]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ y la aparición de los nuevos a 0,84 y 0,00 V respectivamente, para cada centro metálico. Los potenciales de las cuplas del dímero de Fe (no medidas anteriormente)¹⁹ muestran un corrimiento similar (Figura 2.5), apareciendo los nuevos picos a 0,65 y -0.06 V. El corrimiento hacia potenciales más positivos tanto para el sitio de Os(II) como para el de Fe(II) en los dímeros respecto de los monómeros es consistente con corrimientos similares medidos en dímeros relacionados conteniendo L = pz, 4,4'-bpy²³ (Tabla 2.2), y evidencia la estabilización de los orbitales del donador y la habilidad del CN^- para acoplar los dos centros metálicos.

En el sitio de Ru los corrimientos de potencial en los dímeros respecto a los monómeros tienen menor magnitud y sentido contrario. La disminución del valor del potencial puede explicarse teniendo en cuenta que, si bien el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ y el $\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ actúan como ácidos de Lewis por vía σ , hay un efecto de retrodonación de densidad electrónica vía π . Para compuestos puenteados por pirazina ($\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pzX}$), y tomando como base el valor de potencial del monómero $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz} = 0,52 \text{ V}$,²³ los valores de potencial cuando $\text{X} = \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ o $\text{X} = \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ son 0,35 y 0,49 V respectivamente,⁵⁴ lo que sustenta este análisis, dado que el $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ es un π dador

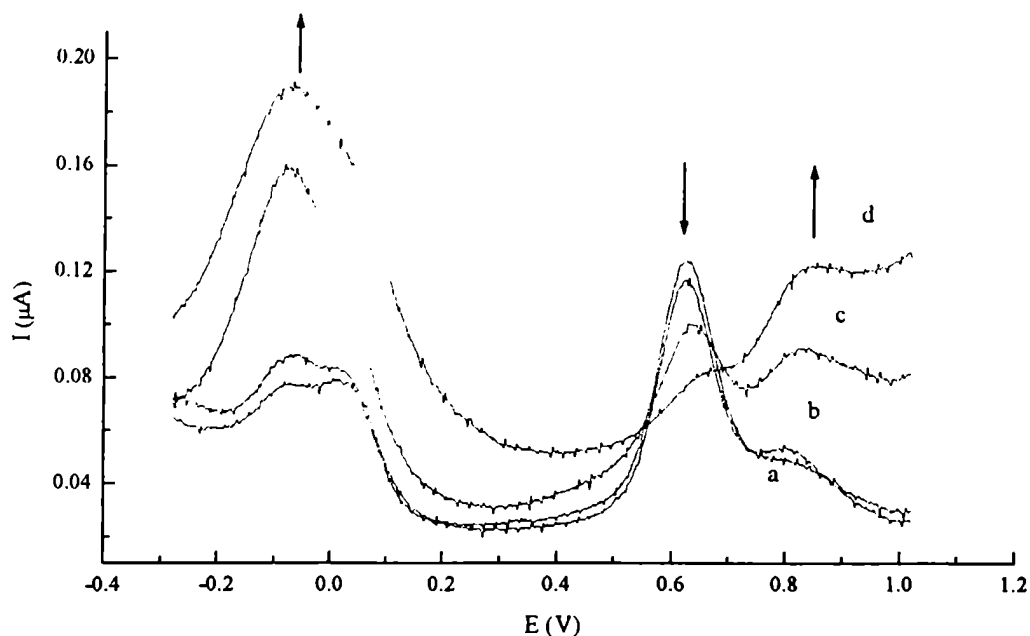


Figura 2.4 Voltametrías de onda cuadrada de una solución de $[Os(CN)_6]^{4-} = 6,5 \times 10^{-4}$ M y $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} = 4 \times 10^{-4}$ M a distintos tiempos de mezclado: a = 2 minutos, b = 4 minutos, c = 15 minutos, d = 30 minutos.

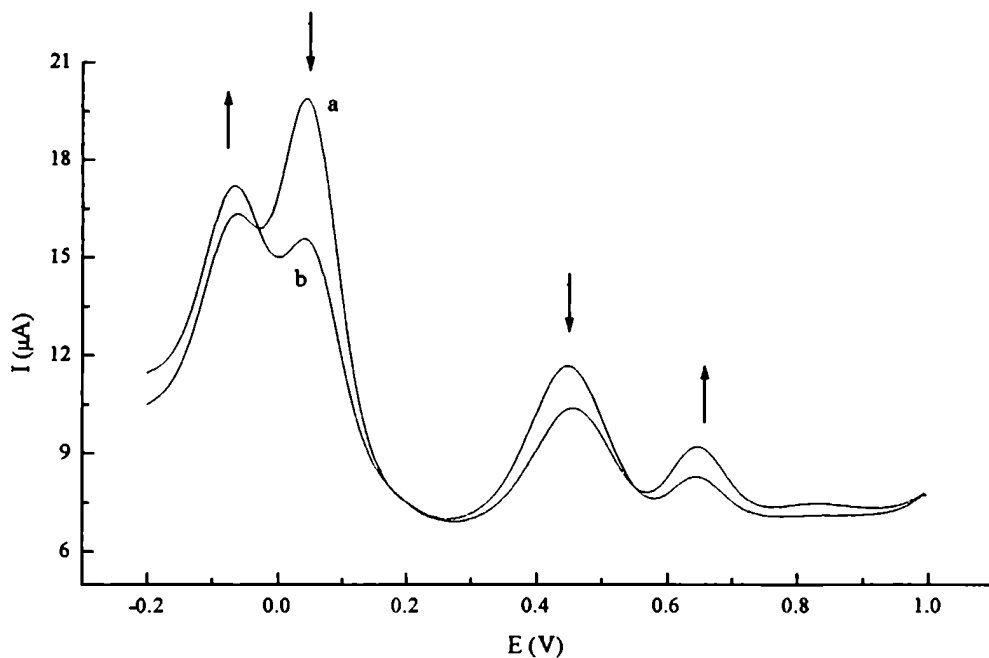


Figura 2.5 Voltametrías de onda cuadrada de una solución de $[Fe(CN)_6]^{4-} = 7,0 \times 10^{-4}$ M y $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} = 5 \times 10^{-4}$ M a distintos tiempos de mezclado: a = 5 minutos, b = 45 minutos.

Tabla 2.2 Potenciales de reducción del sitio M en complejos del tipo $[M^{III/II}(CN)_5L]^n$ y $[(CN)_5M^{III/II}LRu^{III}(NH_3)_5]^{(3-n)}$ con M = Fe, Os.

L	$E^\circ([M^{III/II}(CN)_5L]^{n-(n+1)-})$ (V)	$E^\circ([(CN)_5M^{III/II}LRu^{III}(NH_3)_5]^{(3-n)/(2-n)-})$ (V)	M
pz	0,55-0,66 ^a	0,72 ^a	Fe
bpy	0,46-0,5 ^a	0,64 ^a	Fe
CN ⁻	0,42	0,65	Fe
CN ⁻	0,63	0,84	Os

^aRef.²³

más fuerte que el $Fe^{II}(CN)_5^{3-}$. El efecto de disminución en el potencial se ve también en $Ru^{II,III}(edta)L$ cuando L varía de pz ($E^\circ = 0,24$ V) a $pzRu^{II}(edta)^{2-}$ ($E^\circ = 0,18$ V).⁵⁵

2.3.4 IR y Raman

Los espectros IR y Raman de la sal de potasio aportan una evidencia adicional de la estructura electrónica de (I). En el espectro de IR (Figura 2.6) aparecen tres bandas a 2040, 2081 y 2114 cm^{-1} claramente definidas en la región de los estiramientos C-N. La primera y más intensa es cercana al valor encontrado en el $K_4Os(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ⁵⁶ para el modo F_{1u} , 2032 cm^{-1} y puede asignarse al estiramiento de los modos de los cianuros ecuatoriales en el complejo binuclear (axialmente distorsionado). La segunda, un poco menos intensa, se asigna al estiramiento del CN^- axial. Estas dos bandas son características de la presencia del Os(II) en el complejo de valencia mixta.⁴⁹ La tercera y más débil, a 2114 cm^{-1} , puede asignarse al estiramiento del CN^- puente, por comparación de los resultados obtenidos en las experiencias de Raman resonante y resultados de compuestos análogos (ver Tabla 2.3). La razón por la que esta señal es tan débil en el IR no sólo se debe al peso estadístico (1:5), sino a que la oscilación del CN^- puente está asociada con un cambio más pequeño en el momento dipolar de transición (pero no en la polarizabilidad), comparada con las vibraciones de estiramiento de los cianuros terminales. Por último, el pico a 1298 cm^{-1} indica la coordinación del modo de balanceo de los grupos NH_3 unidos al centro de $Ru(III)$.²⁴

Los espectros de Raman del sólido muestran tres bandas a 2116, 2056 y 546 cm^{-1} , consistentes con los datos de IR. La banda de Raman de menor energía (546 cm^{-1}) es cercana a la medida en el espectro de IR y corresponde a una mezcla de los modos de estiramiento Os-C y deformación angular OsCN.

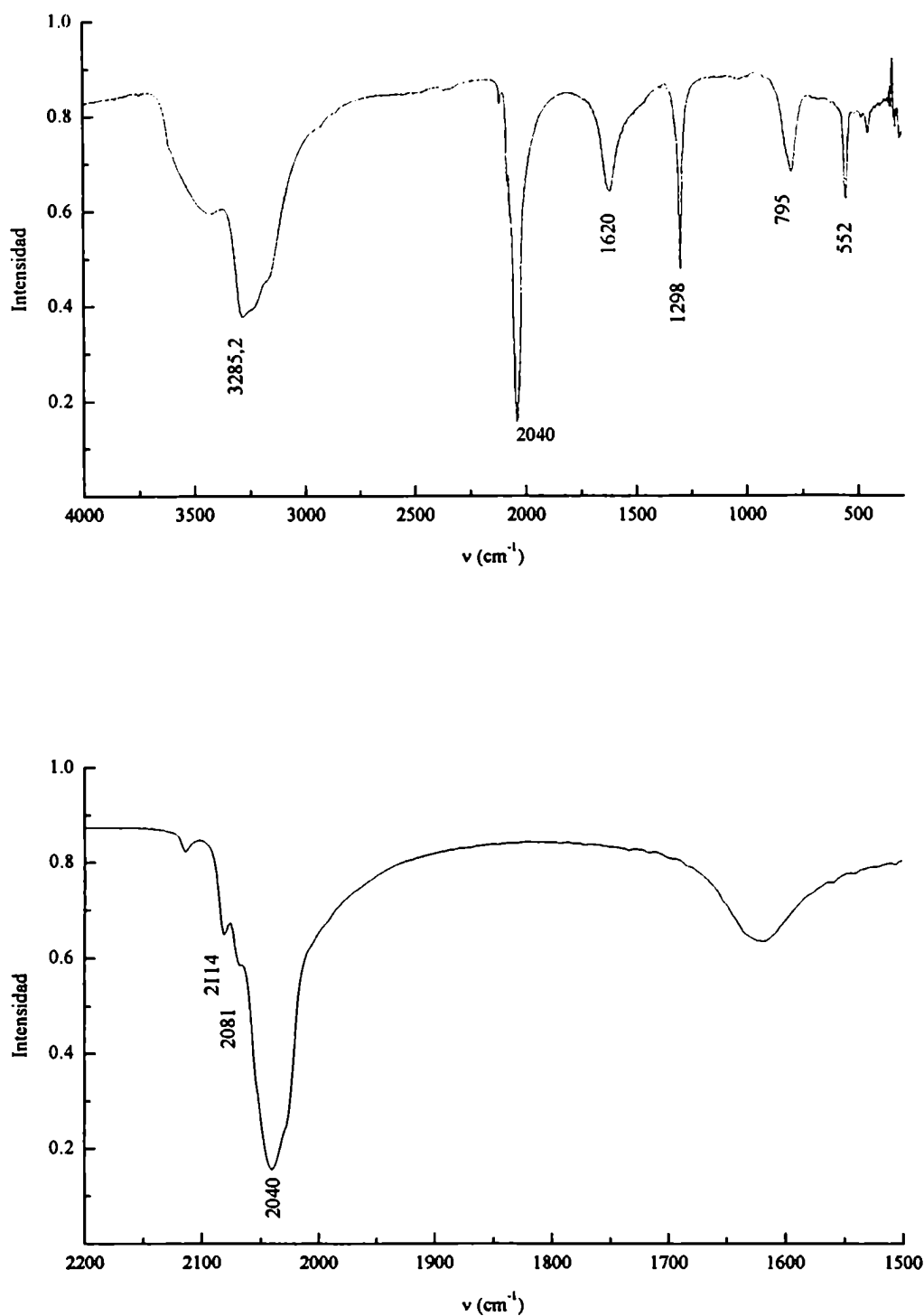


Figura 2.6 Espectro IR del $K[(NC)_5Os-NC-Ru(NH_3)_5]$ en pastilla de KBr. Arriba: Espectro completo, abajo: Zona de estiramiento de cianuros ampliada.

Tabla 2.3 Frecuencias de las bandas de Raman resonante y sus asignaciones para compuestos del tipo $[(NC)_5M^{II}-CN-M'^{III}(NH_3)_5]^+$

M = Fe M' = Ru^a		M = Ru M' = Ru^b	
($\lambda_{max_{\Gamma}}$ = 970 nm)		($\lambda_{max_{\Gamma}}$ = 684 nm)	
banda	asignación	banda	asignación
(cm⁻¹)		(cm⁻¹)	
2104	$\nu_{C\equiv N}$ pte.	2118	$\nu_{C\equiv N}$ pte.
2060	$\nu_{C\equiv N}$ term.	2077	$\nu_{C\equiv N}$ term.
544	ν_{M-C} term.	565	ν_{M-C} term. y
		539	ν_{M-C} pte δ_{M-CN}
M = Os M' = Ru^c		M = Fe M' = Os^d	
($\lambda_{max_{IV}}$ = 830 nm)		($\lambda_{max_{IV}}$ = 628 nm)	
banda	asignación	banda	asignación
(cm⁻¹)		(cm⁻¹)	
2130	$\nu_{C\equiv N}$ pte.	2103	$\nu_{C\equiv N}$ pte.
2040	$\nu_{C\equiv N}$ term.	2062	$\nu_{C\equiv N}$ term.
		2050	$\nu_{C\equiv N}$ axial

^a $\lambda_{exc} = 647,1$ nm, ⁵⁷ ^b $\lambda_{exc} = 514,5$ nm, ⁵⁸ ^c $\lambda_{exc} = 514,5$ nm, ^d $\lambda_{exc} = 501,7$ nm. ⁵⁹

En las experiencias de Raman resonante en solución se ven dos bandas en las zonas de estiramiento C-N centradas en 2130 y 2040 cm⁻¹, con una relación de intensidades de 3 a 1 (Figura 2.7). Estos resultados se obtuvieron con una $\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ nm (condiciones de post-resonancia). Ambas bandas desaparecen si se usa la línea de 457,9 nm. En la Tabla 2.3 se ven los resultados comparativos de experiencias Raman en condiciones de post-resonancia en complejos relacionados puenteados por CN⁻. Destacamos que las bandas de los modos $\nu(\text{CN})$ en los cianuros puente de todos estos compuestos aparecen a energías mayores que en los CN⁻ terminales.

El análisis de la dispersión Raman dependiente del tiempo intensificada por resonancia puede llevar a una descripción completa (modo a modo) de los cambios en la estructura vibracional que acompañan a la transferencia de carga y, por lo tanto, a una descripción completa de la barrera de activación vibracional a esta transferencia. Según Doorn y Hupp, la dispersión Raman intensificada bajo condiciones de post-resonancia se observa en los dos extremos del ion de valencia mixta.⁵⁸ Desafortunadamente, para nuestro compuesto, no pudo observarse el aumento asociado con los estiramientos y deformaciones angulares en el fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$.

Los valores calculados de las distorsiones absolutas ($|\Delta a|$), 0,060 y 0,017 Å para los estiramientos puente y terminal, respectivamente, están de acuerdo con los calculados para los análogos de Fe y Ru. Las contribuciones individuales a la energía de reorganización vibracional pueden calcularse a partir de estos datos (ver Apéndice I).

2.3.5 Análisis de la banda de transferencia de intervalencia-Modelo de Hush

Las características de la banda de TI del $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ junto a las de los dímeros de la serie se presentan en la Tabla 2.4. Mediante la aplicación de

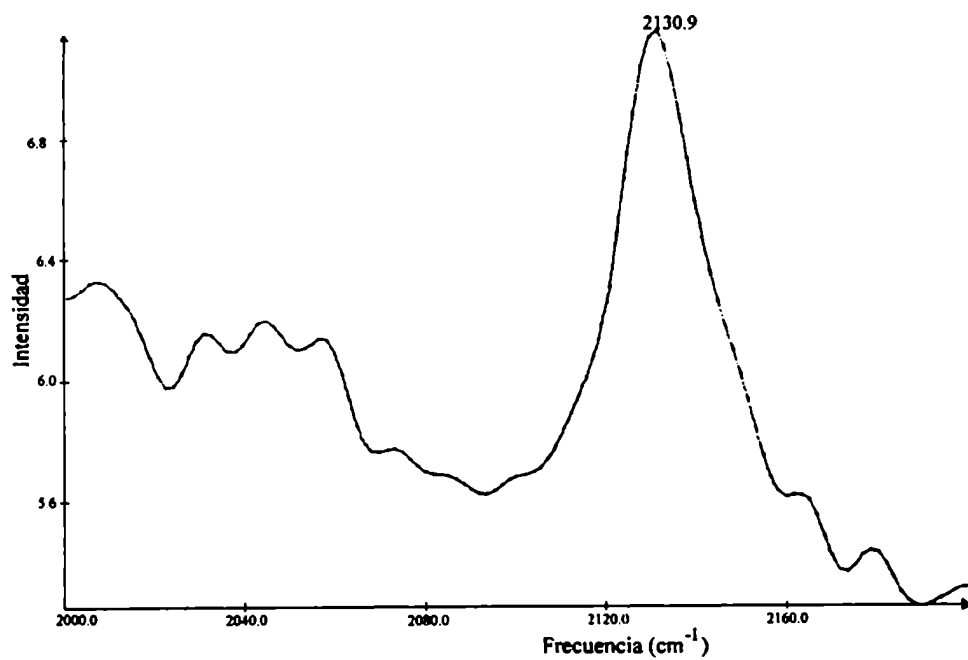


Figura 2.7 Espectro Raman de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ 10^{-4} M (en agua), $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$ nm.

Tabla 2.4 Datos correspondientes a las bandas de TI y parámetros calculados de acuerdo al modelo de Hush para los iones $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^+$ ($M^{II} = Fe, Ru, Os$).

M^{II}	Fe	Ru	Os
$\Delta\nu_{1/2 \text{ exp. (teor)}}^a \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	4100 (4560)	— (4676)	6700 ^c (4624)
$10^2 \times \alpha^2 \text{ exp(teor)}$	1,90 (2.10)	— (1,38)	2,36 (1,63)
$10^{-3} \times H_{ab, \text{exp(teor)}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1,4 (1,5)	— (1,9)	1,8 (1,6)
$\epsilon_{\text{max}} \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	3000	2800	3450
$\Delta E^\circ \text{ (cm}^{-1}\text{)}^b$	1210	5243	2742

^aCalculado usando $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = [2310(E_{\text{op}} - \Delta E^\circ)]^{1/2}$, ver Apéndice II. ^bCorresponde a la conversión de los $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^+$ en sus isómero electrónico, $[(NC)_5M^{III}-CN-Ru^{II}(NH_3)_5]^+$, obtenido a través de un ciclo termodinámico.⁶⁰ ^cCalculada a partir del pico más intenso obtenido por análisis gaussiano de la TI ($\lambda_{\text{max}} = 825 \text{ nm}$).

modelos teóricos⁷ se calcularon el parámetro de delocalización, α^2 , y el parámetro de acoplamiento electrónico, H_{ab} (ver Apéndice II). El valor de α^2 muestra que hay una cierta delocalización (ca. 2%) y que el acoplamiento asociado al CN^- puente es prácticamente constante en la serie de los compuestos relacionados. El valor de H_{ab} , 1800 cm^{-1} , es apreciablemente mayor que el encontrado para otros complejos relacionados ($2-7 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$).^{10,14,23} Esto es consistente con la longitud de un puente de CN^- , la capacidad de solapamiento de sus orbitales π^* (mecanismo de transferencia de electrón) así como de sus orbitales π (mecanismo de transferencia de hueco) y, probablemente, un solapamiento no despreciable $\pi\text{d}-\pi\text{d}$ entre los centros metálicos.

Merece un comentario la asimetría de la banda de TI (Figura 2.1b). Esta característica no se observa en los compuestos de Fe y Ru,¹⁸⁻¹⁹ pero sí en la serie $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^+$ sólo cuando $\text{M} = \text{Os}$.²⁹ La energía y la intensidad del hombro, comparado con el máximo de la banda, están relacionados en forma similar en ambos compuestos de Os. Asignamos este desdoblamiento al efecto de acoplamiento espín-orbital, asociado a la configuración d^5 en el estado excitado Os (III)-Ru(II). En otro dímero relacionado, $[(\text{bpy})\text{ClOs}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, se detectaron también dos bandas asociadas con la transición de intervalencia usando agua como solvente, aunque pudieron resolverse tres componentes usando nitrobenzeno como solvente.³⁴

2.4 Conclusiones

La síntesis del compuesto de Os al estado sólido permitió caracterizar adecuadamente la estructura electrónica de los complejos de la serie, evidenciando la presencia del puente de cianuro.

Los tres compuestos de la serie muestran bandas de intervalencia con valores de energía vinculados con los potenciales redox de los respectivos fragmentos $\text{M}(\text{CN})_5$. Para el compuesto de osmio la asimetría de la banda de TI revela la importancia de la contribución espín-orbital. Se comprueba además que el modo de estiramiento C-N (puente) contribuye predominantemente a la reorganización vibracional en el proceso de transferencia electrónica de intervalencia.

La información espectroscópica de intervalencia permite encuadrar a nuestros compuestos razonablemente dentro de lo previsto por el modelo Hush, que es válido para situaciones de acoplamiento *débil* entre los centros metálicos. En compuestos relacionados con pz, 4,4'-bpy, Im^- ,¹⁰ etc. como puentes, se han encontrado valores de H_{ab} entre 400 y 600 cm^{-1} . Los valores significativamente más altos de H_{ab} para los complejos puenteados por CN, *ca.* 1600 cm^{-1} , muestran que, aún dentro de la validez del modelo, el acoplamiento puede ser calificado como moderado. Por otra parte, los valores de H_{ab} no presentan diferencias significativas al variar el fragmento $\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$; esto puede atribuirse a la fuerte interacción σ - π entre los tres metales y los cianuros auxiliares, que minimiza las diferencias en el acoplamiento electrónico de la unidad $\text{M}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}$.

La medición de los potenciales redox de las cuplas $\text{M}^{\text{III/II}}$ en los compuestos binucleares, comparadas con los valores en los $[\text{M}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ muestran corrimientos del orden de +200 mV. Es probable que, además del efecto inductivo intramolecular asociado con la presencia del fragmento $\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5$, existan efectos intermoleculares de formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amino de una molécula con los cianuros de otra. Postulamos que este tipo de interacciones provocan la estabilización del

estado de oxidación M^{II} respecto del M^{III}, ya que estos corrimientos se ven también en los metales de otros compuestos del tipo M(CN)₅L al formar dímeros con el Ru^{III}(NH₃)₅ (pero no en el caso de los dímeros formados entre los hexacianos y el Ru^{III}(edta), como se verá en el Capítulo 3).

El paso limitante de la velocidad en el mecanismo de formación del compuesto de Os está dado por la ruptura de la unión Ru^{III}-OH₂, en concordancia con lo medido para los compuestos de Fe y Ru. En consecuencia, la velocidad de la reacción de formación no depende significativamente de las nucleofilidades de las especies M(CN)₆⁴⁺ (M = Fe, Ru, Os) que, por otra parte, se espera sean bastante parecidas entre sí. La ausencia del paso catalítico en el caso del osmio así como la estabilidad del complejo binuclear frente al oxígeno, se justifican por el bajo poder reductor del [Os^{II}(CN)₆]⁴⁺. Puede predecirse el mismo comportamiento para el compuesto de Ru, menos reductor aún.

Capítulo 3

**Síntesis, caracterización y estudio
de las especies en solución de los
complejos bi- y trinucleares
formados a partir de
[Ru^{III}(edta)H₂O]⁻ y [M^{II}(CN)₆]⁴⁻ con
M = Fe, Ru y Os**

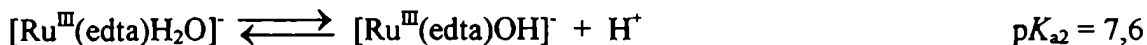
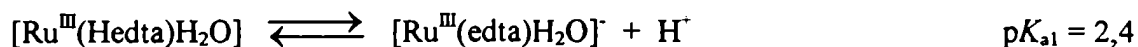


3.1 Introducción

Los primeros trabajos sobre complejos de $Ru^{III}(edta)L$ ($L = H_2O, Cl^-$) datan de la década del '60;⁶¹⁻⁶² luego éstos se extendieron a un grupo variado de ligandos, incluyendo heterociclos aromáticos.⁶³⁻⁶⁵

En el Capítulo anterior se analizaron las propiedades de complejos de valencia mixta formados a partir de $[M^II(CN)_6]^{4-}$ y $[Ru^{III}(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ con $M = Fe, Ru$ y Os ; ahora reemplazamos la unidad $[Ru^{III}(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ por $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$. En este Capítulo se describen las propiedades de la serie $[(edta)Ru-NC-M(CN)_5]^{5-}$ para los tres metales y se las compara con las de la serie presentada en el Capítulo anterior.

Los equilibrios de protonación relevantes para estas especies son:



Para la especie de $Ru^{III}(edta)$, a pH entre 4 y 6, y a 25°C, todas las evidencias disponibles indican que la forma dominante es el complejo pentadentado en el que el sexto lugar de coordinación está ocupado por una molécula de H_2O (o a mayor pH por un grupo OH^-). La dependencia de la velocidad con el pH indica que las reacciones de sustitución se producen preferencialmente a través de la especie $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$ (disminuyendo la velocidad a $pH < 4$ o $pH > 6$).⁶³ Las constantes de velocidad observadas para las reacciones de sustitución del $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$ varían entre 10 y $10^4 M^{-1} s^{-1}$ (a 25°C), mientras que para el $[Ru^{III}(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ los valores son menores que $5 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$.⁶⁶ Las reacciones de sustitución no sólo difieren en la magnitud de las constantes de velocidad sino también en el mecanismo. Para el $[Ru^{III}(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, y iones octaédricos en general, la sustitución es disociativa (como se vió en las reacciones del Capítulo 2).

Sin embargo, en el caso del [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻ se proponen mecanismos asociativos, evidenciados por la dependencia de la velocidad de sustitución con la identidad del ligando entrante L, y por los valores de los parámetros de activación.⁶³ El análisis de los datos permite postular que la activación asociativa en el [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻ se debe a la formación de una unión puente de hidrógeno entre el H del H₂O coordinada y el oxígeno del carboxilato libre, creándose así un sitio de ataque fácilmente accesible para el ligando entrante. La magnitud de este efecto es tan fuerte en el [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻, que su reactividad es aún mayor que la del [Ru^{II}(edta)H₂O]²⁻, invirtiéndose el orden normal.

El primer miembro de la serie de los compuestos formados entre [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻ y los [M^{II}(CN)₆]⁴⁻ fue caracterizado para M = Fe ([[(NC)₅Fe^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]⁵⁻) en 1993.²² Ahora describimos las síntesis para los análogos con M = Ru y Os y efectuamos la caracterización espectral y electroquímica de la serie completa de compuestos de valencia mixta, junto con la realización de estudios cinéticos de formación y disociación. Analizamos las distintas especies presentes en equilibrio (bi, tri y probablemente polinucleares) mediante estudios espectroscópicos, electroquímicos, Raman y Raman resonante.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Materiales

Los complejos K[Ru^{III}(Hedta)Cl].2H₂O y [Ru^{III}(Hedta)H₂O].3H₂O fueron sintetizados según técnicas de bibliografía.⁶¹⁻⁶² Por disolución de cualquiera de ellos en agua, a pH = 5-6, la especie predominante es el [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻, ya que el pK_a para la desprotonación del (Hedta) coordinado es 2,4.⁶³⁻⁶⁴ La sal de K₄[Os(CN)₆] fue obtenida

usando OsO_4 (Johnson-Matthey) como reactivo de partida,²⁰ el $K_4[Ru(CN)_6]$ (Johnson-Matthey) se usó como se recibió y el $K_4[Fe(CN)_6]$ fue recristalizado de agua y secado a $100^\circ C$ para tenerlo en forma anhidra. Los reactivos para mantener la fuerza iónica (KCl, Mallinckrodt) y para preparar las soluciones reguladoras (HAcO, NaAcO, Merck) fueron empleados sin purificación. Todas las soluciones se prepararon con agua destilada, posteriormente deionizada con un sistema Milli-Q.

3.2.2 Síntesis de los $K_5[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)].nH_2O$

Los complejos fueron preparados siguiendo la técnica descrita previamente para el compuesto de Fe, con ligeras modificaciones.²² Se preparó una solución acuosa de $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$ por disolución de $K[Ru^{III}(Hedta)Cl].2H_2O$ o $[Ru^{III}(Hedta)H_2O].3H_2O$ (0,5 mmol) y se ajustó el pH a 5,5 con KOH. A esta solución se le agregó, lentamente y con agitación, 0,5 mmol de $K_4[M(CN)_6]$ disueltos en la mínima cantidad de agua, se dejó agitando durante una hora y se precipitó con metanol.

3.2.3 Mediciones físicas

a) Análisis elemental

Los microanálisis (C, H, N) se realizaron en un analizador elemental Carlo Erba modelo EA 1108. Dado que los sólidos son muy higroscópicos, las muestras fueron secadas previamente en estufa de vacío a $40^\circ C$.

b) UV-VIS-NIR

Para los espectros UV-VIS-NIR en solución acuosa se utilizaron dos espectrofotómetros, un Hewlett-Packard 8452A con detector de arreglo de diodos (para $\lambda \leq 820$ nm) y un Shimadzu UV-3101 (para $\lambda \geq 800$ nm).

c) IR y Raman

Los espectros IR se midieron en un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier Nicolet 150P, en pastillas de KBr. Las experiencias de Raman resonante fueron realizadas por los Dres. Fabio D. Cukiernik y Olivier Poizat en el LASIR-CNRS, Thiais, Francia. Las mismas se llevaron a cabo en un espectrómetro Dilor RTI 30, equipado con un monocromador triple, y en un micro-Raman Dilor con detector CCD Wright refrigerado con N_2 líquido. Las medidas en solución acuosa se realizaron luego de la reacción entre las especies mononucleares a diferentes concentraciones. El pH se mantuvo en un valor de 5 con una solución reguladora de $AcOH / AcO^-$ y se usó CH_3CN (0,5 %) como referencia interna para la intensidad. Los espectros de polvo se realizaron en el espectrómetro XY, en la configuración micro.

d) Electroquímica

Las voltametrías cíclicas y de onda cuadrada en solución acuosa se realizaron en un potenciostato PAR model 273, usando KCl 0,1 M como electrolito soporte. Un electrodo de disco de carbón vítreo, un electrodo de $Ag/AgCl$ (en solución saturada de KCl) y una malla de platino fueron usados como electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo respectivamente.

3.2.4 Estudios en condiciones de equilibrio

Para el estudio de los equilibrios en solución, luego de la mezcla de los reactivos mononucleares, se emplearon preliminarmente dos métodos espectrofotométricos: el de variaciones continuas y el de relaciones molares.⁶⁷ Las condiciones de trabajo fueron: $pH = 5,5$, $I = 0,1$ M (KCl) y $T = 25,0^\circ C$. Una caracterización adecuada de las diferentes especies presentes en la solución de equilibrio se alcanzó usando el programa SPECFIT (provisto por Robert A. Binstead, de Spectrum Software Associates, Chapel Hill, NC,

Estados Unidos de América). Esta es una rutina de ajuste global que utiliza cuadrados mínimos tanto para estudios en equilibrio como cinéticos, basada en métodos de descomposición de análisis factorial. Así se propusieron distintos modelos eligiendo el que mejor se ajustaba a nuestros datos experimentales, se obtuvieron los espectros de las especies individuales presentes y los valores de las constantes de equilibrio involucradas. En los espectros usados para estos cálculos se usaron soluciones preparadas con concentraciones fijas de los $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, 3×10^{-4} M, y concentraciones variables de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$, 3×10^{-5} - 3×10^{-3} M. Para minimizar los errores en las muestras más diluidas se usaron celdas de mayor paso óptico (2 y 5 cm).

3.2.5 Cinética de formación y disociación

Los experimentos de cinética de sustitución se llevaron a cabo espectrofotométricamente. Para la reacción de formación de los compuestos de valencia mixta se usó un equipo de flujo detenido HI-TECH PQ/SF-5B interfaceado con un sistema de adquisición de datos desarrollado en nuestro laboratorio por el Lic. Vicente Povse. Las constantes de velocidad, k_{obs} , fueron medidas en condiciones de pseudo-primer orden, tanto en exceso de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ como de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$. La especie minoritaria se mantuvo en 10^{-4} M mientras que la concentración de la especie en exceso se varió entre $2,5 \times 10^{-3}$ y $12,5 \times 10^{-3}$ M. Todas las experiencias se realizaron a $\text{pH} = 5,5$ ($\text{AcOH} / \text{AcO}^- 10^{-2}$ M), $I = 0,5$ M (KCl) y $T = 25,0^\circ\text{C}$, siguiendo el aumento de absorbancia en el máximo de las bandas VIS/NIR de los complejos binucleares. Las constantes de formación, k_f ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$), se calcularon de la pendiente de los gráficos de k_{obs} vs la concentración del reactivo en exceso. Para obtener la constante cinética de disociación de los complejos de valencia mixta, k_d (s^{-1}), se usó un accesorio de mezclado rápido (Applied Photophysics RX 1000) unido al espectrofotómetro con detector de

arreglo de diodos. Los reactivos se mezclaron en condiciones equimolares, $[M^{II}(CN)_6]^{4-} = [Ru^{III}(edta)H_2O]^- = 2 \times 10^{-4} M$, obteniéndose los espectros completos a tiempos sucesivos. Los valores de k_f y k_d se calcularon usando SPECFIT. Los datos factorizados se ajustaron usando un modelo que tenía en cuenta tanto la formación de las especies bi y trinucleares como los espectros obtenidos de los experimentos en condiciones de equilibrio. La solución de las ecuaciones diferenciales se obtuvo mediante integración numérica (Bülirsh-Stoer) y el ajuste se realizó usando un proceso de iteración Marquardt.⁶⁸ Las constantes se estimaron teniendo en cuenta la dispersión en los valores obtenidos para los ajustes en un conjunto de experimentos.

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Caracterización espectral y electroquímica de los complejos de valencia mixta

Al mezclar una solución de cada uno de los iones $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$ (M = Fe, Ru u Os) con $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$ se observa una banda de absorción intensa entre 600 y 1000 nm, dependiendo de la identidad de M (Figura 3.1 y Tabla 3.1). Teniendo en cuenta que los espectros de los reactivos no absorben en esa zona, la evidencia previa con el complejo binuclear de hierro²² y los corrimientos espectrales observados al cambiar el ión $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$, se concluye que las especies de valencia mixta se forman de acuerdo a la ecuación (1).



Evidencias adicionales (ver más adelante) muestran que la solución de equilibrio contiene una mezcla del dímero y del trímero, el cual se forma de acuerdo a la ecuación (2).

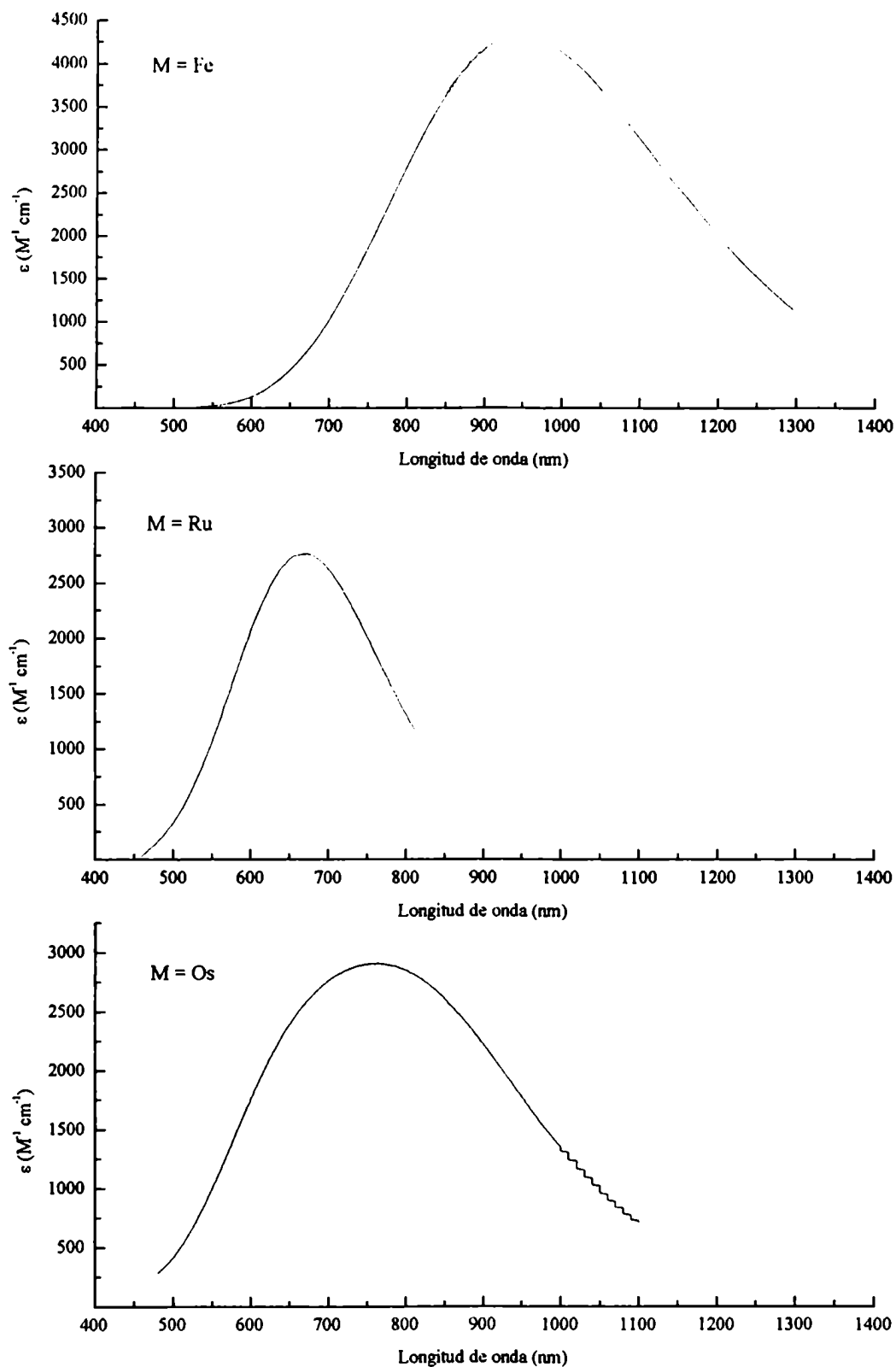


Figura 3.1 Espectros de los $[(NC)_5M^II-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ en solución acuosa.

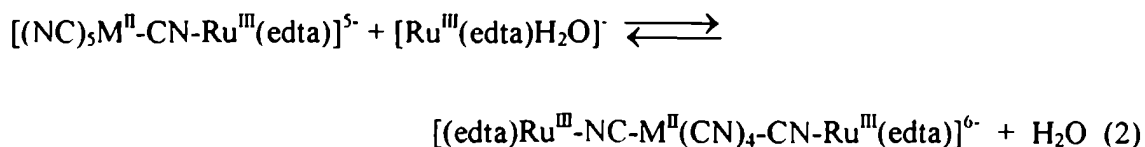
Tabla 3.1 Parámetros de la banda de TI y constantes de equilibrio de formación para los compuestos $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ y $[(edta)Ru^{III}-NC-M^{II}(CN)_4-CN-Ru^{III}(edta)]^{6-}$

M	λ_{max}/nm ($\epsilon/10^{-3} dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)		$K_{eq.1}^a / 10^{-3} dm^3 mol^{-1}$	$K_{eq.2}^b / 10^{-3} dm^3 mol^{-1}$	
	exp.	calc.			
		esp. diméricas	esp. triméricas		
Fe	940 (2,7) ^c	969±10(3,20±0,35) ^d	801±7(2,60±0,3) ^e	1,4±0,2	2,30±0,25
Ru	674 (2,8) ^c	678±6(2,70±0,3) ^d	615±5(2,50±0,25) ^e	1,5±0,2	3,00±0,30
Os	762 (2,9) ^c	792±8(3,40±0,34) ^d	693±4(3,70±0,40) ^e	1,6±0,2	2,80±0,30

^a Corresponde a la ec. (1). ^b Corresponde a la ec. (2). ^c Soluciones en equilibrio obtenidas por disolución de los sólidos diméricos. ^d Obtenidas por análisis factorial realizado sobre un conjunto de soluciones, $I = 0,1 dm^{-3} mol$ (KCl), $pH = 5,5$; $T = 25,0 ^\circ C$ para los $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$. Método de cálculo: Specfit. ^e Obtenido como en ^d para los $[(edta)Ru^{III}-NC-M^{II}(CN)_4-CN-Ru^{III}(edta)]^{6-}$.

Tabla 3.2 Resultados de los microanálisis realizados sobre los sólidos $K_5[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)].nH_2O$ para $M = Fe, Ru$ y Os .

compuesto	% C (calc.)	% N (calc.)	% H (calc.)
$K_5[(NC)_5Fe^{II}-CN-Ru^{III}(edta)].4H_2O$	21,99 (22,1)	13,21 (12,89)	2,31 (2,32)
$K_5[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(edta)].6H_2O$	20,39(20,23)	11,74(11,79)	2,42(2,55)
$K_5[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(edta)].5H_2O$	18,94(18,77)	10,95(10,95)	2,31(2,17)



El método de relaciones molares se aplicó al compuesto con M = Ru. El gráfico de la absorbancia en función de la relación $r = [\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- / [\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}]$ muestra tres regiones con distinta pendiente (Figura 3.2.a). Las dos primeras rectas se cruzan para un valor de $r \approx 1$, mientras que el segundo punto de cruce se produce en $r = 2$. Por otro lado, el método de variaciones continuas muestra un máximo achatado para $r' = [\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}] : \{[\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}] + [\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-\} = 0,3-0,5 : 1$ (Figura 3.2.b). Ambos métodos indican la formación de especies bi y trinucleares pero no son adecuados para obtener información cuantitativa en presencia de equilibrios acoplados. Por lo tanto se usaron métodos de análisis factorial para los compuestos de los tres metales. Las constantes de equilibrio para las ecuaciones (1) y (2) así obtenidas se presentan en la Tabla 3.1, que también contiene los resultados espectrales. Del análisis anterior se deduce que la especie binuclear predomina a valores pequeños de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- / [\text{M}(\text{CN})_6^{4-}]$ (ca. = 0,1 : 1) mientras que a valores mayores (ca. = 10 : 1) se favorece la formación de especies trinucleares. También, para una dada relación $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- / [\text{M}(\text{CN})_6^{4-}]$, las soluciones de mayor concentración favorecen aún más la formación de trímeros. Los espectros electrónicos resultantes del ajuste son consistentes con esta explicación. Las especies trinucleares que contienen como especie central al $[\text{M}(\text{CN})_6^{4-}]$ muestran una absorción de intervalencia corrida hacia mayores energías en comparación con el ión binuclear (columnas 3 y 4 de Tabla 3.1, Figura 3.3). La coordinación del $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})$ a los cianuros terminales induce la estabilización del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) centrado en el M(II) y, por lo tanto, la transición de transferencia de

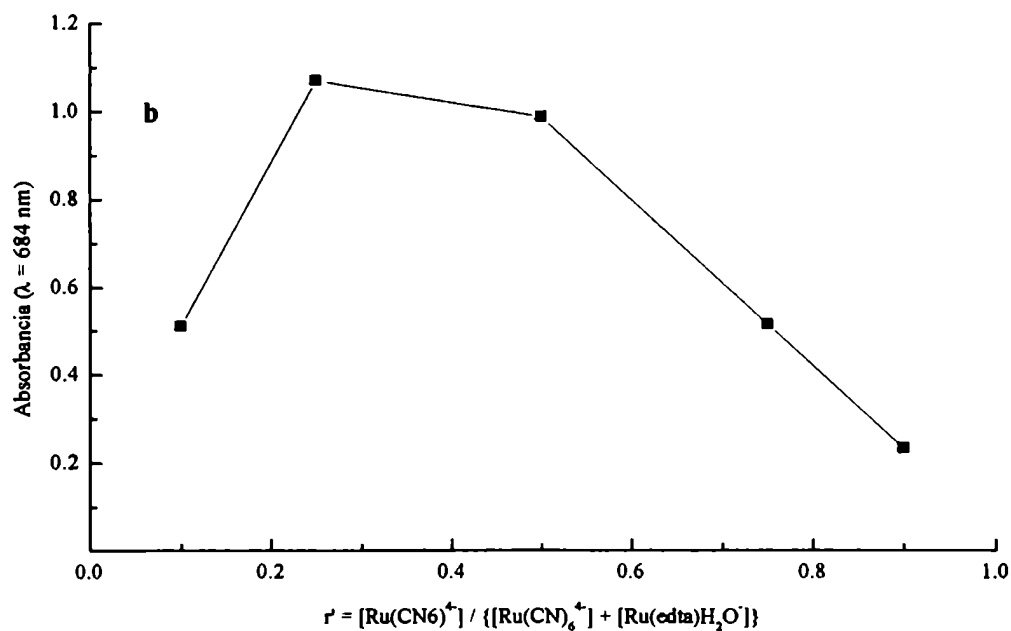
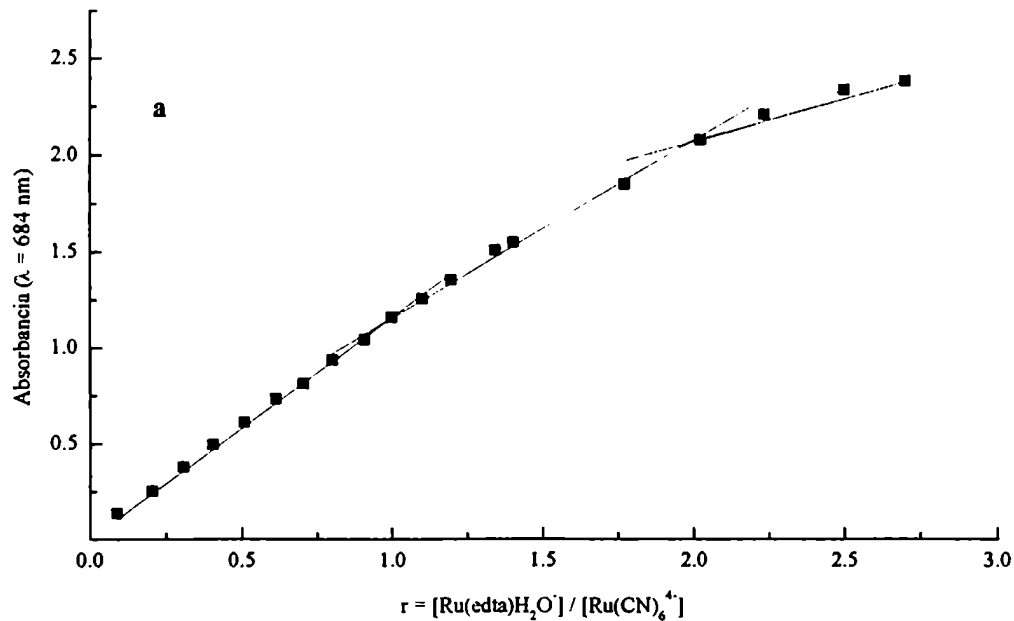


Figura 3.2 Absorbancia a $\lambda = 684 \text{ nm}$ vs. r o r' ; **a:** $r = [\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}] / [\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}]$ (método de las relaciones molares), **b:** $r' = [\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}] / \{[\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}] + [\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]\}$ (método de las variaciones continuas).

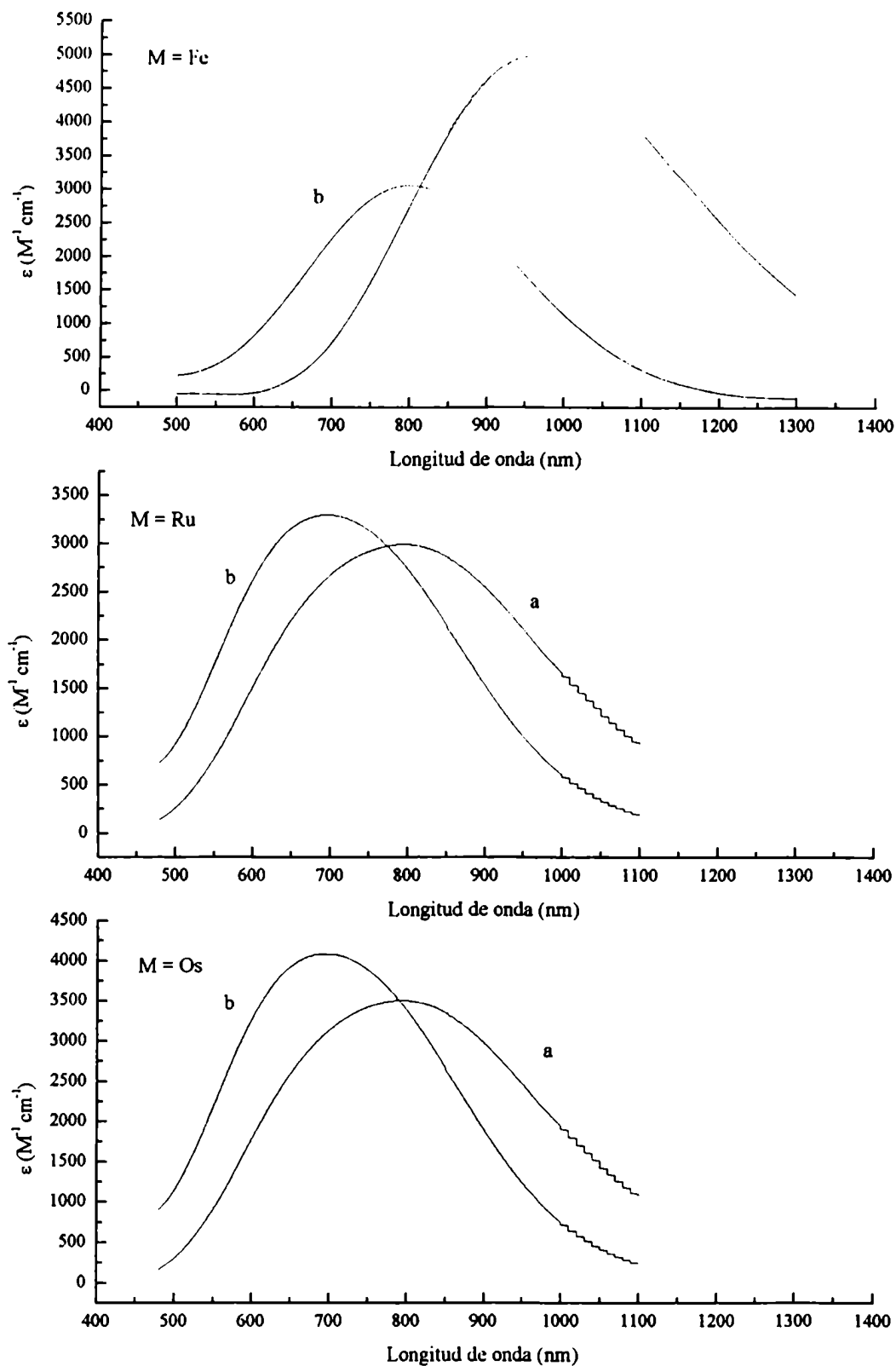


Figura 3.3 Espectros calculados para las especies diméricas, $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ (a) y triméricas, $[(edta)Ru^{III}-NC-Ru^{II}(CN)_4-CN-Ru^{III}(edta)]^{6-}$ (b).

carga se corre a mayor energía, como se observa en el caso de la protonación de los cianuros.⁵⁴

De los datos analíticos obtenidos con los compuestos preparados al estado sólido (Tabla 3.2) se infiere que contienen predominantemente las correspondientes especies binucleares. La Tabla 3.1 (columna 2) muestra que los máximos de absorción obtenidos por la disolución de los sólidos en solución acuosa son similares a los calculados por análisis factorial para las especies binucleares. Sin embargo, el corrimiento no despreciable de los máximos sugiere que una fracción de especie trinuclear existe en la mezcla de equilibrio.

En los espectros de IR de los sólidos (Figura 3.4) aparece un grupo de bandas características de la especie $Ru^{III}(edta)$ en la región entre 600 y 1600 cm^{-1} así como bandas asociadas con el H_2O (3440 y 1610 cm^{-1} , esta última está relacionada también con los grupos carboxilato). En la región de estiramiento C-N los picos más intensos se encuentran a 2060 , 2068 y 2060 cm^{-1} para los compuestos de Fe, Ru y Os respectivamente (Tabla 3.3). En cada caso estos valores están corridos a energías mayores, *ca.* 30 cm^{-1} , comparados con las sales de potasio correspondientes a las especies mononucleares.⁵⁶ Esto es consistente con la capacidad para sustraer densidad electrónica de la especie $Ru^{III}(edta)$, lo que puede provocar una disminución de la densidad electrónica en los orbitales π^* de los cianuros (este mismo efecto se observa cuando el monómero de Fe se une a una especie tipo ácido de Lewis como en el $K_4Fe(CN)_6 \cdot 6BF_3$).⁶⁹ Finalmente, un hombro muy débil a 2100 cm^{-1} para los tres compuestos binucleares sugiere la presencia del estiramiento del cianuro puente.

Los resultados de las experiencias de Raman resonante (Tabla 3.4) confirman la propuesta anterior. Para el caso de $M = Ru$, mezclas equimolares de $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$ y $[Ru^{II}(CN)_6]^{4-}$ muestran una tercera banda a 2112 cm^{-1} (Figura 3.5), aparte de las de 2067

Tabla 3.3 Frecuencias de vibración de los CN⁻ en los espectros de IR para los $K_4[M^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ y $K_5[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)] \cdot nH_2O$, $M = Fe, Ru$ y Os .

Compuesto	ν_{CN} (cm ⁻¹)
$K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$	2033, 2021 ^a
$K_4[Ru^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$	2042, 2027 ^a
$K_4[Os^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$	2032 ^a
$K_5[(NC)_5Fe^{II}-CN-Ru^{III}(edta)] \cdot 4H_2O$	aprox. 2100 (pte.), 2060 (term.)
$K_5[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(edta)] \cdot 6H_2O$	aprox. 2100 (pte.), 2068 (term.)
$K_5[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(edta)] \cdot 5H_2O$	aprox. 2100 (pte.), 2060 (term.)

^aTomados de ref.⁵⁶

Tabla 3.4 Frecuencias de vibración de los CN⁻ en los espectros Raman para los $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$, $M = Fe, Ru$ y Os .

Compuesto	ν_{CN} (cm ⁻¹)
$[(NC)_5Fe^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$	2103 ^a (pte.), 2092 (ax.), 2056 (ec.)
$[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$	2112 ^a (pte.), 2108 ^b (ax.), 2067 ^b (ec.)
$[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$	2122 ^a (pte.), 2114 (ax.), 2063 (ec.)

^aPicos intensificados con $\lambda_{exc} = 632,8$ nm ^bPicos observados también en el espectro Raman del monómero $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$.

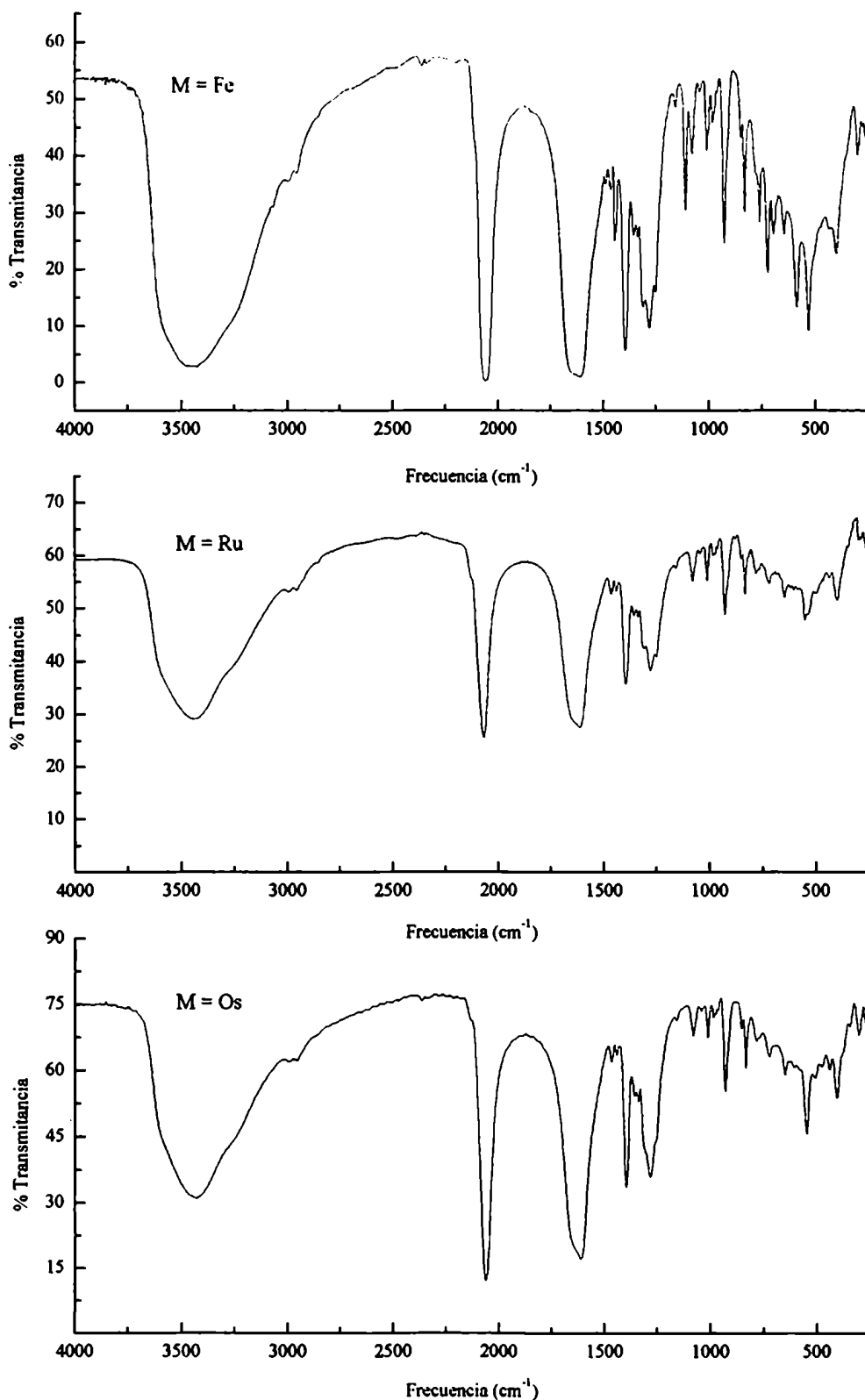


Figura 3.4 Espectros IR de los $K_5[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]$ en pastillas de KBr.

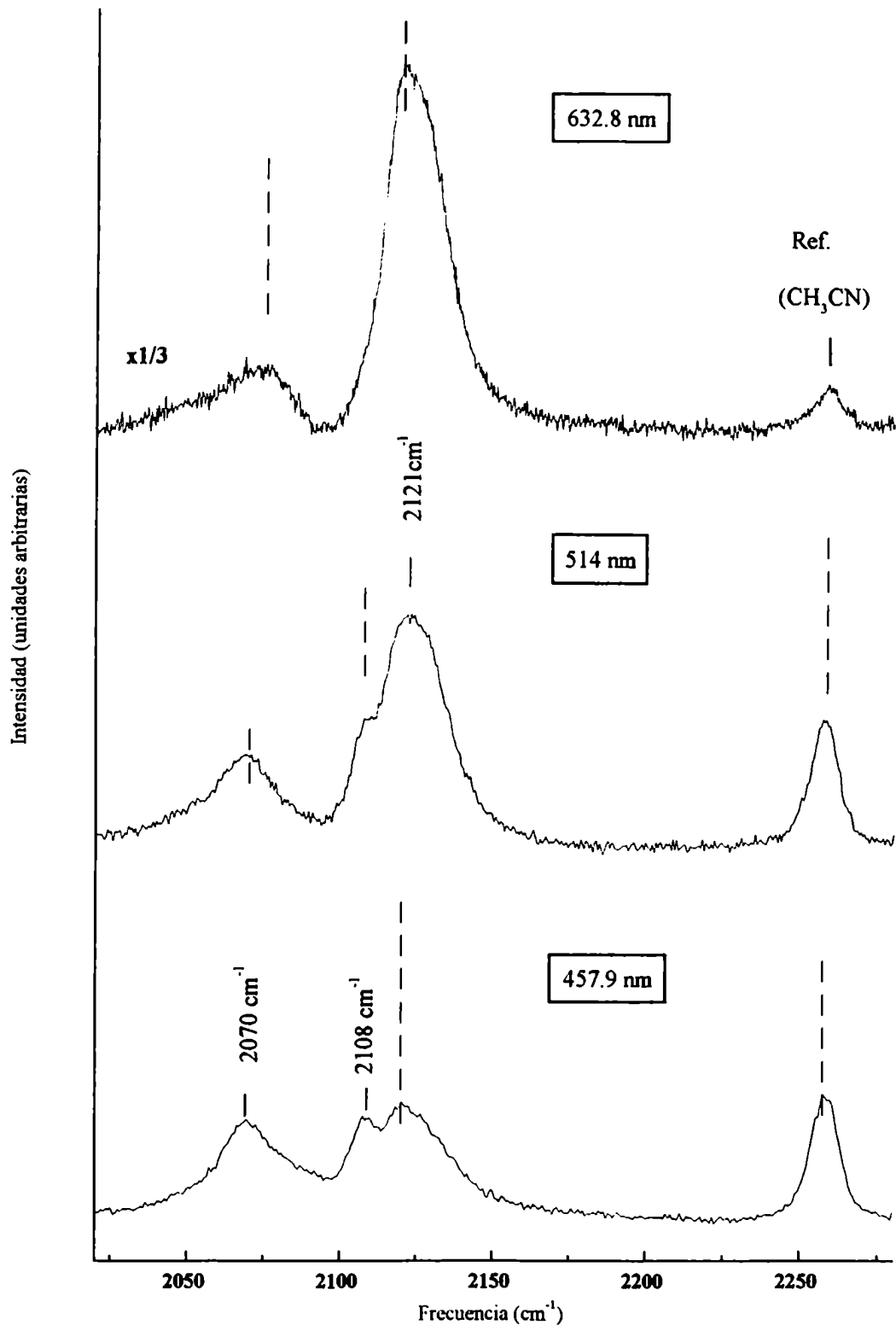


Figura 3.5 Espectros Raman del $[(NC)_5Ru^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ en solución acuosa, a tres longitudes de onda de excitación diferentes.

y 2108 cm^{-1} que se observan también en el espectro del $[Ru^{II}(CN)_6]^{4-}$ (el $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$ es silencioso en esta región espectral). La banda de 2112 cm^{-1} es intensificada por resonancia al emplear $\lambda_{exc} = 632,8\text{ nm}$; este efecto no se observa con longitudes de onda de $457,9$ y $514,5\text{ nm}$. Este es el comportamiento esperado para la frecuencia de estiramiento del cianuro puente (ν_{CN}^{pte}) en un dímero en el cual la banda de transferencia de carga metal-metal está en 678 nm . En forma consistente, las bandas a 2067 y 2108 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los cianuros terminales no muestran este efecto de resonancia. Para el compuesto de rutenio los ensayos realizados con muestras sólidas en polvo mostraron el mismo comportamiento. Para los compuestos de Fe y Os se obtuvieron resultados similares (Tabla 3.4). Valores de frecuencia más altos para los cianuros axiales respecto de los ecuatoriales fueron encontrados en varias especies del tipo $[M^{II}(CN)_5L]^{n-}$ cuando L es un aceptor más fuerte que el cianuro.^{21,70} Un aumento de la frecuencia de estiramiento ν_{CN}^{pte} comparado con ν_{CN}^{eq} y ν_{CN}^{ax} se observó también para los compuestos analizados en el Capítulo 2 (Tabla 2.3, pag. 29). El mismo aumento fue encontrado para compuestos del tipo “Azul de Prusia”⁷¹ y para los $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$ adsorbidos sobre superficies de TiO_2 (donde se forman unidades $M^{II}-CN-Ti^{IV}$).⁷² De la misma manera que las frecuencias de los CN terminales aumentan en los dímeros respecto de los monómeros en los espectros de IR, el corrimiento mayor en el caso del CN puente puede atribuirse a que la disminución de la densidad electrónica en el orbital π^* sea mayor sobre el puente que sobre el axial y el ecuatorial. Sin embargo, corrimientos en sentido contrario encontrados para otros fragmentos donores, como el $[NC-Ru^{II}(bpy)-CN]$ cuando el cianuro se une a una especie tipo ácido de Lewis, $M^{III}L'_n$, dan lugar a otras interpretaciones.⁷³⁻⁷⁴ Algunos autores se basan fundamentalmente en el análisis de dos factores: el acoplamiento cinemático y la magnitud de la retrodonación π desde el metal unido al extremo de C. El primero se define simplemente como una

restricción mecánica al movimiento del CN⁻ por la presencia del segundo centro metálico y corre la $\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$ a mayores frecuencias. En el análisis de la magnitud de la retrodonación π , los autores sugieren que ésta aumentará si la coordinación del segundo metal implica una disminución de la densidad electrónica sobre el CN⁻. Este aumento debilita la unión y, en consecuencia, la $\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$ se corre a menores energías. Dentro de los compuestos analizados, en el [NCRu^{II}(bpy)CN] la unión al Ru^{III}(NH₃)₅³⁺ lleva a una disminución de la $\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$ mientras que en el [(phen)(CO)₃Re^ICN] el corrimiento es en sentido contrario. Los autores concluyen que la dirección final del corrimiento dependerá del peso relativo de los dos efectos mencionados inicialmente. Cabe destacar que la controversia respecto del aumento o la disminución de la densidad electrónica en el orbital π^* está planteada entre compuestos no completamente homogéneos entre sí y, por lo tanto, la variación de este factor no puede generalizarse. Una manera de avanzar en este problema sería realizar un cálculo teórico de las poblaciones de Mülliken en los distintos grupos de compuestos cianurados.

Como se vio anteriormente, cantidades no despreciables de la especie trimérica pueden estar presentes en equilibrio junto con la dimérica. Para evaluar si nuestros espectros estaban o no afectados por la presencia de trímeros se compararon espectros Raman de soluciones en un intervalo amplio de valores de $R = [\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- / [\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}]$. Las soluciones que contenían tanto al dímero como el monómero como especies predominantes ($R < 1$) confirman que el espectro presentado en la Figura 3.5 corresponde a la especie dimérica. La frecuencia $\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$ comienza a correrse a valores mayores para $R > 1,5$ llegando a 2149 cm⁻¹ para $R = 8$. Este corrimiento es continuo con R , como se ve en la Figura 3.6, sugiriendo que no sólo trímeros sino oligómeros superiores pueden formarse si la concentración de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ es suficientemente

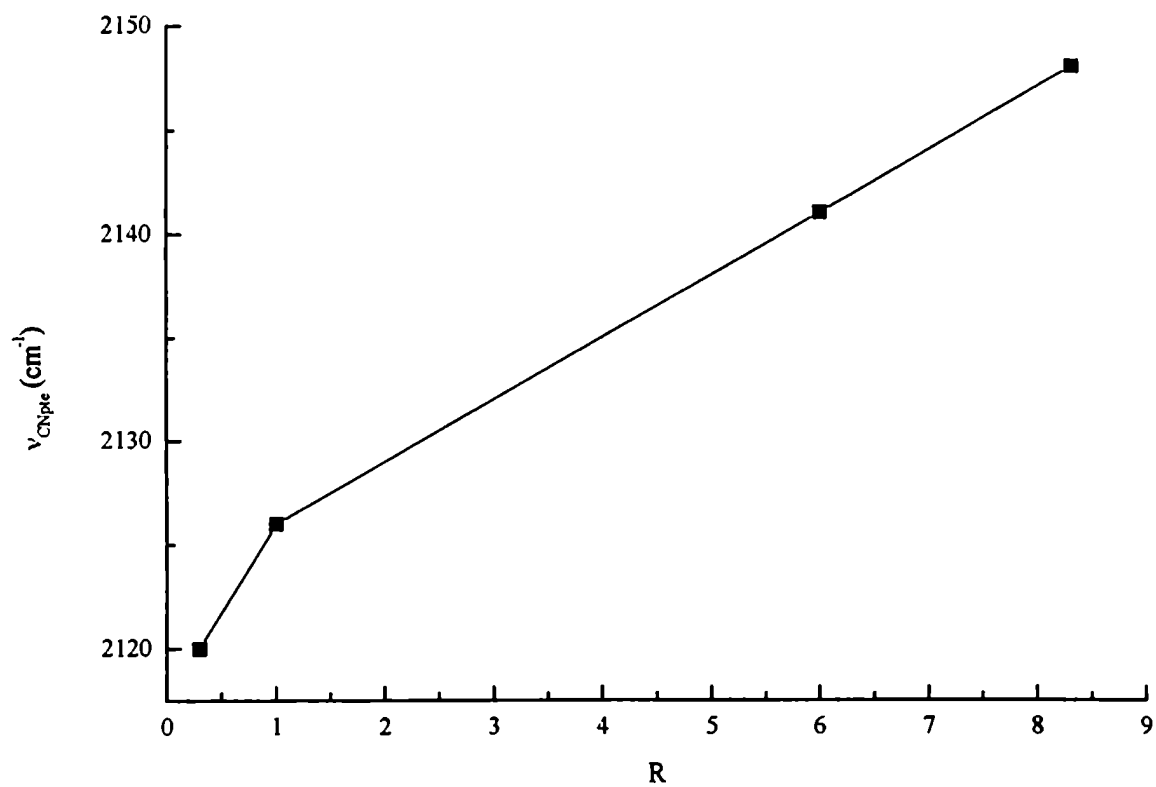
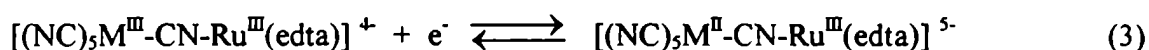


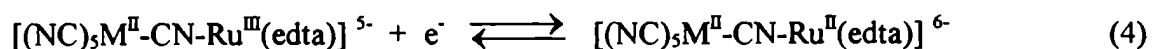
Figura 3.6 Variación de la $\nu_{\text{CN}}^{\text{pc}}$ en los espectros Raman en función de R (R = $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- / [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$).

alta: a mayor número de unidades de $Ru^{III}(edta)$ coordinadas al $[Ru(CN)_6]^{4-}$ central, existe menor densidad electrónica en cada uno de los cianuros puente. Esta conclusión se ve reforzada por los siguientes resultados electroquímicos.

Las voltametrías cíclicas muestran dos ondas reversibles bien definidas para los tres complejos binucleares (Figura 3.7). Asignamos los picos con mayor valor de potencial al proceso de reducción en el centro M (Tabla 3.5, ecuación 3)



Los valores están corridos hacia valores positivos en *ca.* 30 mV comparados con los valores para las cuplas correspondientes $[M^{III}(CN)_6]^{3/4-}$, como se espera por la presencia del fragmento $Ru^{III}edta$, atractor de electrones.⁵² El corrimiento es pequeño comparado con los valores de *ca.* 250 mV obtenidos para $[(NC)_5M^{III}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^-$ $M = Fe$ y Os (Capítulo 2). En estos últimos compuestos los grandes corrimientos en los potenciales redox de las cuplas $M^{III}(CN)_5$ pueden relacionarse a las fuertes interacciones *intermoleculares* entre los cianuros y los ligandos amina, que están ausentes cuando el $Ru^{III}(NH_3)_5$ se reemplaza por el $Ru^{III}(edta)$. Por otro lado, los valores para la reducción en el fragmento $Ru^{III}(edta)$ (ec. 4) están muy poco influenciados por la unión metal-cianuro, mostrando un valor de potencial similar al obtenido para el complejo mononuclear $[Ru^{III}(edta)H_2O]^{-2-}$ *ca.* 0,0 V (Tabla 3.5).



Cuando las medidas se realizan bajo condiciones en las que la formación de las especies tri y polinucleares es significativa, las ondas asociadas con las cupla M(II)-M(III) muestran un desplazamiento continuo hacia potenciales positivos (*ca.* 250 mV,

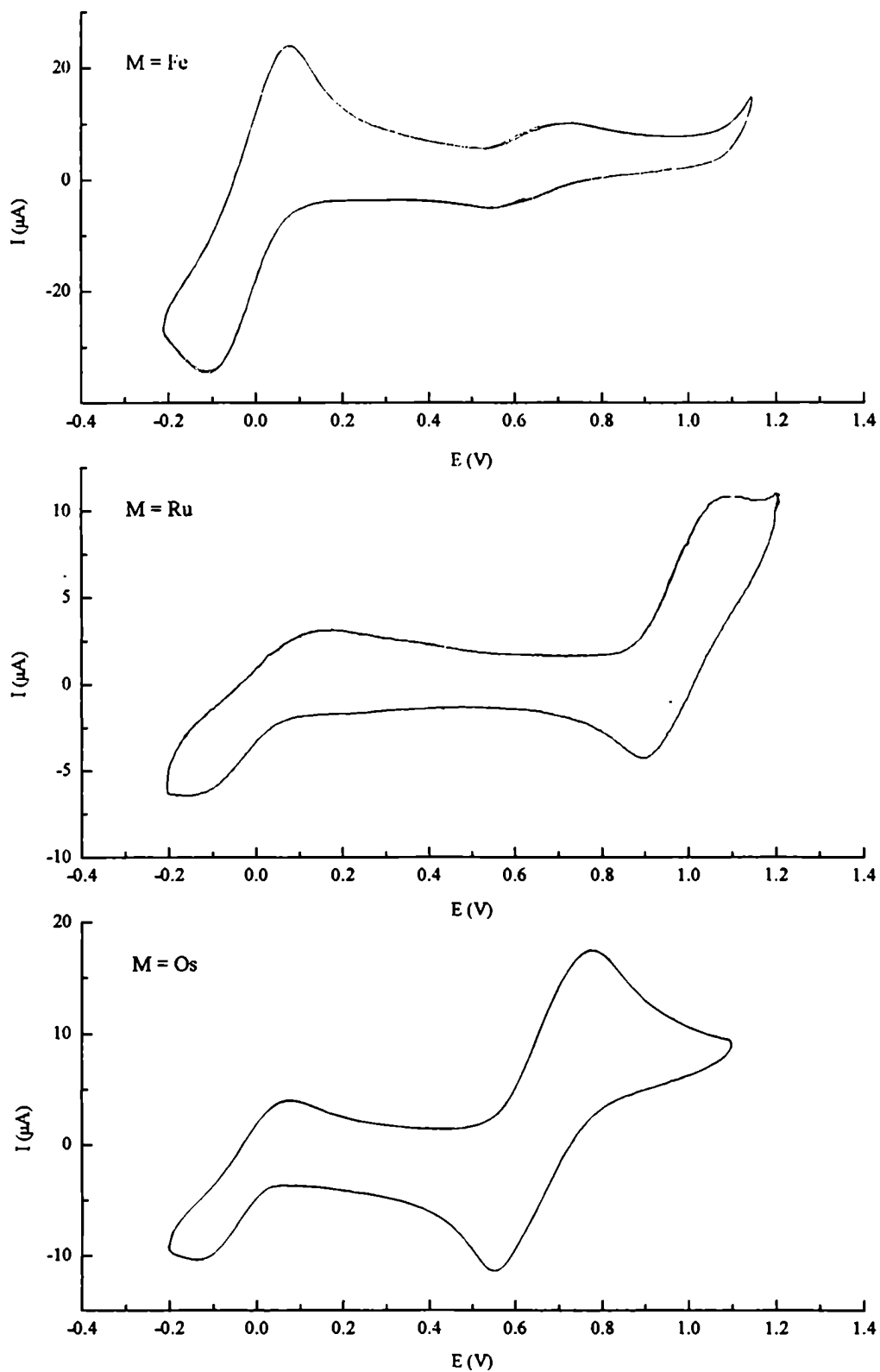


Figura 3.7 Voltametrías cíclicas de los $[(CN)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ en solución acuosa, $I = 0,1 M (KCl)$.

Tabla 3.5 Resultados electroquímicos y ópticos para $[(NC)_5M^II-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ y parámetros teóricos derivados de la banda de TI (Modelo de Hush).^a

	M = Fe	M = Ru	M = Os
$E^\circ(M^{III/II})$ (V)	0,43	0,97	0,67
$E^\circ(Ru^{III/II}(edta))$ (V)	-0,08	0,00	-0,01
ΔE°_{calc} ^b (cm ⁻¹)	1935	6452	3952
$\bar{\nu}_{max}$ (cm ⁻¹)	10320	14881	12626
$\Delta\bar{\nu}_{1/2,exp(teor)}$ (cm ⁻¹)	4434 (4400) ^c	5172 (4412) ^c	6892 (4800) ^c
$10^2 \times \alpha^2,exp$ (teor) ^d	2,2±0,3 (2,1)	1,5±0,2 (1,2)	2,3±0,2 (1,5) ^c
$10^{-3} \times H_{ab,exp(teor)}$ (cm ⁻¹)	1,51±0,02 (1,51)	1,80±0,02 (1,66)	1,90±0,02 (1,54) ^c

^aTodos los potenciales vs ENH, $I = 0,1$ M (KCl), $T = 25,0$ °C. ^bCorresponde a la conversión de $[(NC)_5M^II-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ en su isómero electrónico, $[(NC)_5M^{III}-CN-Ru^{II}(edta)]^{5-}$, obtenido a través de un ciclo termodinámico.⁶⁰ ^cCalculado usando $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = [2310(E_{op} - \Delta E^\circ)]^{1/2}$, ver Apéndice II. ^dCalculado a partir de los espectros obtenidos por análisis factorial. Se supuso que el valor de la distancia entre los centros metálicos es el mismo que en $[(NC)_5M^II-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^-$ (para $M = Fe$; se realizaron las correcciones apropiadas para los compuestos de Ru y Os).¹⁹ ^eValor ligeramente sobreestimado, calculado en base a $\Delta\bar{\nu}_{1/2,exp}$ sin corregir por desdoblamiento gaussiano.

$$E^\circ([Ru(edta)H_2O]^{-1:2}) = 0,010 \text{ V.}^{63}$$

Figura 3.8). Este corrimiento está de acuerdo con los cambios observados en los espectros electrónicos y Raman cuando otro fragmento Ru^{III}(edta) se une al cianuro.

3.3.2 Tratamiento teórico de la banda de intervalencia

La Tabla 3.5 muestra los parámetros obtenidos al aplicar el modelo de Hush a los datos de las bandas de intervalencia (ver Apéndice II) para los tres complejos binucleares asimétricos. Los resultados para $\Delta\bar{\nu}_{1,2}$, α^2 y H_{ab} son consistentes con los obtenidos para otros complejos puenteados por cianuro, mostrando un comportamiento de valencia localizada, con un acoplamiento *débil a moderado* entre los centros.^{19,29,75} También hay que tener en cuenta que el CN⁻ puede establecer interacciones específicas con el solvente⁷⁶ y que, dado el grado de acoplamiento, no son completamente válidas las suposiciones involucradas en el modelo de Hush para un complejo de clase II (ver Apéndice II). Para el complejo de Os, H_{ab} puede estar algo sobreestimado, pues el ancho de banda es mayor que en Ru y Fe (presumiblemente por efecto espin-orbital). Aún sin la corrección el orden de magnitud del acoplamiento es igual para los tres metales.

Además de las asignaciones Raman previamente realizadas, para los compuestos con M = Fe y Ru se obtuvieron perfiles de excitación (desde 200 hasta 2200 cm⁻¹) con $\lambda_{exc} = 632,8$ y 514,5 nm, encontrándose no sólo la intensificación de los modos del puente sino también la de modos asignados a ambos extremos de la molécula. A diferencia del compuesto de osmio analizado en el Capítulo 2, la alta solubilidad de los [(NC)₅M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]⁵⁻ permitió obtener señales adecuadas e identificar los picos intensificados en condiciones de post-resonancia ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm), lo que permitió un análisis Raman dependiente del tiempo.⁷⁷ Los valores calculados para las distorsiones absolutas, $|\Delta a|$ y las contribuciones individuales a las energías de reorganización vibracional (χ_i) para los

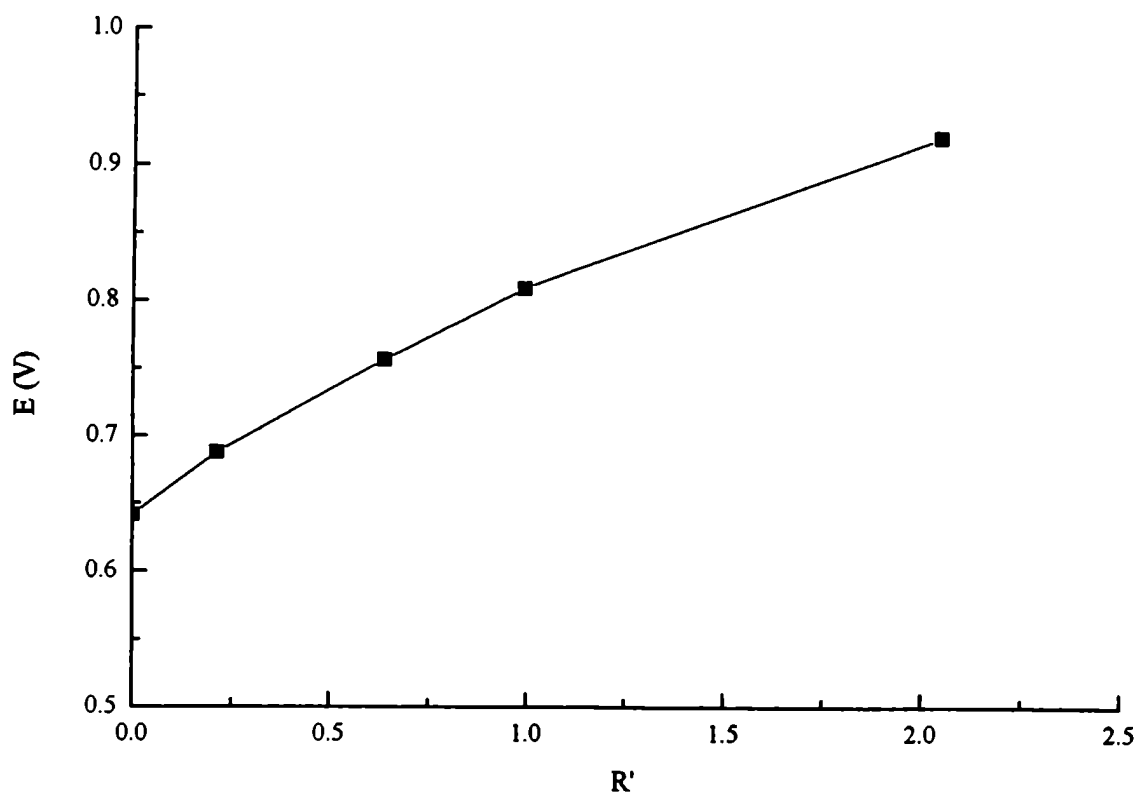


Figura 3.8 Variación del potencial de la cupla $[(NC)_5Os^{III}-CN-Ru^{III}(edta)]^{4/5-}$ con R' ($R' = [Ru(edta)H_2O] / [Os(CN)_6^{4-}]$).

modos puente, axial y ecuatorial fueron también calculadas. Los resultados, que se agrupan en la Tabla 3.6, indican que un 25±5% de la energía total de reorganización proviene de la contribución asociada al CN⁻ puente. Aunque los valores de Δ basados en mediciones Raman pueden tener un error de hasta el 20%, los valores obtenidos muestran tendencias similares a las encontradas para los dímeros [(NC)₅M^{II}-CN-Ru^{III}(NH₃)₅]⁻ con M = Fe y Ru que se informan en la literatura⁵⁷⁻⁵⁸ (los cálculos se detallan en el Apéndice I).

3.3.3 Cinética de formación y disociación de complejos binucleares

La ley de velocidad para la formación de los complejos de valencia mixta se ve en la ec. (5). Trabajando en condiciones de pseudo-primer orden, tanto en exceso de [M(CN)₆]⁴⁻ o de [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻, los valores de k_{obs} se obtuvieron a través de un ajuste de cuadrados mínimos hasta 2-3 vidas medias.

$$v = d(\text{M-CN-Ru})/dt = k [\text{M}(\text{CN})_6^{4-}] [(\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O})^-] \quad (5)$$

Para tiempos mayores se observaron desviaciones de la ley de velocidad, lo que sugiere la formación de especies polinucleares (Figura 3.9). La Tabla 3.7 muestra las constantes de velocidad de segundo orden (ec. 1) para los tres complejos binucleares. El valor para el complejo de hierro es el mismo que el informado previamente,²² similar al de rutenio y ligeramente menor al de osmio. Comparando las constantes de velocidad de formación encontradas para una gran variedad de ligandos unidos al [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻,⁶³ se ve que los cambios entre los ligandos hexacianurados no son significativos. Las velocidades de sustitución en el [Ru^{III}(edta)H₂O]⁻ han sido discutidas en términos de mecanismos asociativos, en vista de la alta discriminación observada para los diferentes ligandos así como por los valores de los parámetros de activación.⁶³ Es esperable que la

Tabla 3.6 Parámetros estructurales y de transferencia de carga de Franck-Condon para $[(NC)_5M-CN-Ru(edta)]^{5-}$ a partir de sus espectros Raman ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm).

M	banda (cm ⁻¹)	$ \Delta a ^a$ (Å)	χ_i^b (cm ⁻¹)	asignación	χ_v^c (cm ⁻¹)
Fe	2103	0,036	580	ν_{CN}^{ptc}	3006
	2092	0,034	489	ν_{CN}^{ax}	
	2056	0,012	240	ν_{CN}^{eq}	
Ru	2112	9,056	1410	ν_{CN}^{ptc}	4700
	2108	0,038	631	ν_{CN}^{ax}	
	2067	0,017	482	ν_{CN}^{eq}	

^aDistorsiones absolutas. ^bContribuciones individuales a la energía de reorganización vibracional. ^cEnergía de reorganización vibracional total.

Tabla 3.7 Cinética de formación y disociación de los $[(NC)_5M^II-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$

M	$k_f/M^{-1} s^{-1}$			$k_d/10^3 s^{-1}$
Fe	99±5 ^a	18±2 ^b	-	-
Ru	86±4 ^a	17±2 ^b	11±4 ^c	8±3 ^c
Os	120±6 ^a	24±2 ^b	10±4 ^c	8±3 ^c

^aVer parte experimental, $I = 0.5$ M. ^bValores calculados a $I = 0.1$ M, obtenidos por extrapolación.²² ^cObtenidos por análisis factorial, después de mezclar los reactivos mononucleares en condiciones equimolares, $I = 0.1$ M.

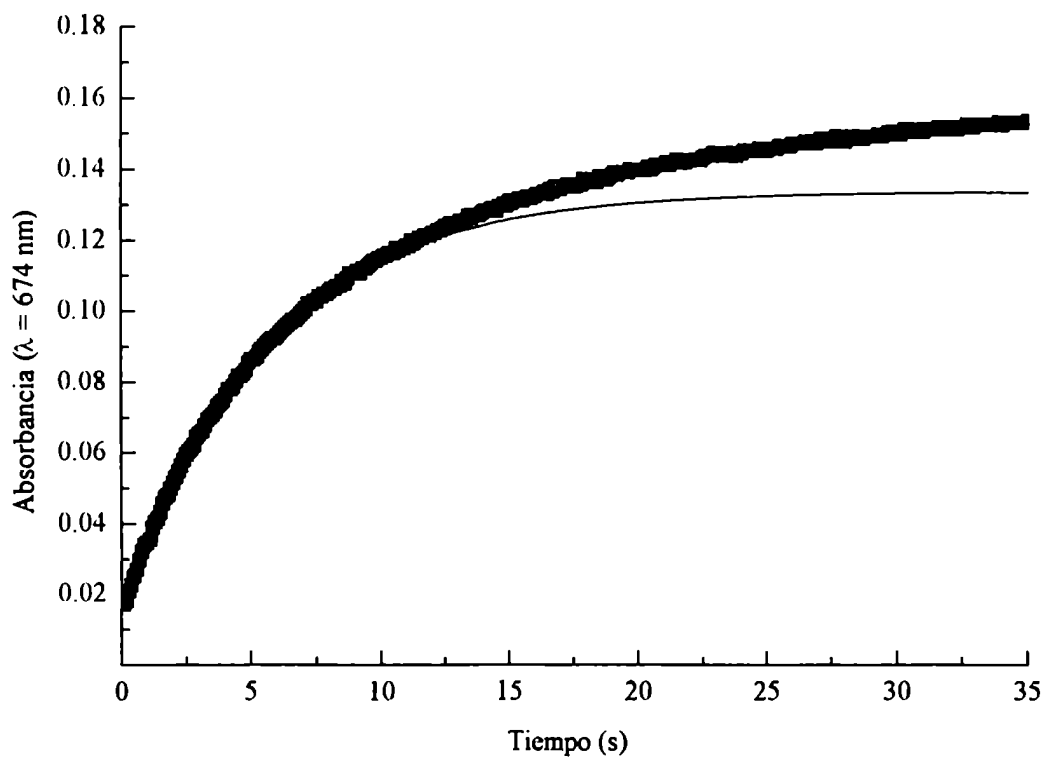


Figura 3.9 Absorbancia a $\lambda = 674$ nm vs tiempo para la reacción entre $[Ru(edta)H_2O]^- = 2,5 \times 10^{-3}$ M y $[Ru(CN)_6]^{4-} = 2,5 \times 10^{-4}$ M, $I = 0,5$ M (KCl), $T = 25,0^\circ C$: ■ valores experimentales; — valores calculados para el ajuste a una cinética de primer orden.

nucleofilicidad de los ligandos depende tanto de la basicidad como de la polarizabilidad. A medida que el pK_a de las especies hexacianuradas disminuye, en el sentido $Fe (2,5) > Ru (ca. 2,0) \geq Os (1,9)$ ($I = 1 M$),⁷⁵ los valores similares para Fe y Ru pueden ser consecuencia de una compensación entre la menor basicidad y la mayor polarizabilidad de este último metal. Para el complejo de osmio, la influencia de la polarizabilidad es determinante para el mayor valor de velocidad de formación, que produce una unión más covalente. Los valores de k_f son razonablemente similares a los encontrados con CH_3CN ,⁶³ $30 M^{-1} s^{-1}$ ($I = 0,2 M$). Los valores de las constantes de disociación, k_d , (Tabla 3.7) no difieren significativamente para los complejos de Ru y Os (el valor para Fe no pudo medirse porque no se contó con instrumental adecuado para obtener espectros sucesivos en la zona del NIR). Al usar estos valores de k_f y k_d para calcular K_{eq} para la reacción (1), se obtienen valores similares comparados a los obtenidos a través de las mediciones de equilibrio (Tabla 3.1). Los valores de k_d para otros complejos del tipo $[Ru(edta)L]^n$ comprenden un intervalo entre $ca. 10^{-5}$ a $3,2 s^{-1}$.⁶³ Los valores de k_d para la ruptura de la unión $Ru^{III}(edta)-NC$ para los complejos binucleares es significativamente menor que la encontrada para $[Ru^{III}(edta)(CH_3CN)]$, $3,2 s^{-1}$, probablemente debido a la mayor basicidad de los ligandos hexacianurados, que genera uniones más fuertemente covalentes con la especie $[Ru^{III}(edta)]^-$.

3.4 Conclusiones

Hemos sintetizado al estado sólido los tres compuestos binucleares de la serie $K_5[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)] \cdot nH_2O$, determinando su composición y estructura mediante análisis elementales y estudios espectroscópicos. Con las medidas de Raman resonante realizadas tanto en estado sólido como en solución, confirmamos la presencia del cianuro

como ligando puente. Los perfiles de excitación en condiciones de post-resonancia permitieron calcular también la mayor contribución a la energía de reorganización vibracional para la transferencia de carga del modo asignado al puente respecto de los modos axial y ecuatorial. También, la identificación de modos correspondientes a uniones ubicadas en ambos extremos de la molécula involucradas en el proceso de transferencia de intervalencia, muestra que la transferencia electrónica no puede considerarse simplemente como metal-metal sino fragmento a fragmento.

Los resultados electroquímicos muestran un corrimiento muy pequeño del potencial para la cupla $M^{III/II}$ en los dímeros respecto de los monómeros. Esto contrasta con los corrimientos de aproximadamente 250 mV que analizamos en el Capítulo 2 para los $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^{1-0}$. Todo indica que el efecto intramolecular es pequeño en magnitud, siendo que ahora no existe la posibilidad de unión tipo puente de hidrógeno entre el grupo (edta) y los cianuros, a diferencia de lo analizado antes.

Diferentes evidencias experimentales, como el corrimiento de los potenciales de reducción hacia valores más positivos para la cupla $M^{III/II}$, el corrimiento de la ν_{CN}^{pte} hacia mayores frecuencias y la aparición de un segundo proceso a tiempos largos en la cinética de formación, indican la formación de más de una especie a medida que se aumenta la concentración de $[Ru^{III}(edta)H_2O]^-$. Se caracterizaron en solución tanto especies diméricas como triméricas, según las condiciones, obteniéndose los espectros de cada una de ellas y los valores de sus constantes de equilibrio. El aumento lineal tanto del valor del potencial como de la ν_{CN}^{pte} al crecer $[Ru^{III}(edta)H_2O]^- / [M(CN)_6]^{4-}$ sugieren la formación de oligómeros superiores.

Para los tres compuestos de la serie, al igual que para los compuestos de la serie del Capítulo 2, el parámetro de acoplamiento electrónico, H_{ab} , indica un acoplamiento moderado y no presenta diferencias significativas al variar el M (Tabla 3.5). En este caso es también la presencia de la unidad $M(CN)_5$ lo que produce una fuerte interacción σ - π entre los tres metales y los CN^- auxiliares, minimizándose las diferencias dentro de la unidad M^{II} -CN- Ru^{III} .

Los estudios cinéticos de formación confirmaron que ésta se produce a través de un mecanismo asociativo, como se había encontrado previamente para el compuesto de hierro. Tanto el mecanismo como la magnitud de las constantes de formación (del orden de $100 M^{-1} s^{-1}$) difieren de los encontrados para la serie de los $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^+$ analizada en el Capítulo 2 (mecanismo de tipo disociativo, con constante de formación del orden de $5 \times 10^{-4} s^{-1}$). Hemos calculado también las constantes de disociación, k_d , para los $[(NC)_5M^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]^{5-}$ con $M = Ru$ y Os obteniéndose valores del orden de $10^{-3} s^{-1}$. Dado que la unión CN- Ru^{III} es la que se rompe, y por comparación con otros L- Ru^{III} (3,2; 0,5; 0,7 y $2 s^{-1}$ para L = acetonitrilo, tiocianato, isonicotinamida y pirazina respectivamente),⁶³ el bajo valor de la constante sugiere una interacción covalente fuerte, probablemente asociada con el solapamiento π entre el cianuro puente y los orbitales del $Ru(III)$, que suplementa a la unión σ entre los mismos átomos.

Capítulo 4

**Oxidación intramolecular asistida
en la reacción del complejo
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$
frente al $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$**

4.1 Introducción

Los estudios tradicionales en complejos binucleares, que comenzaron con la síntesis del μ -pirazinadecaamindirutenio (II,III) (Creutz y Taube, 1969)⁶ pusieron énfasis en los aspectos sintéticos, termodinámicos, estructurales y espectroscópicos, no así en los mecanismos de transferencia de electrones con reactivos redox externos.

Recientemente Haim y otros²⁶ realizaron estudios sistemáticos del comportamiento dinámico en solución de complejos binucleares, tanto simétricos como asimétricos, con el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como oxidante externo.

Entre los complejos asimétricos podemos mencionar a los del tipo $[(\text{edta})\text{Ru}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^+$ y $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n(n+1)}$ con $\text{L} = \text{pz}$ (pirazina),²³ μ -1,2-bis(4-piridil)etano (bpa),²⁴ imidazolato (Im^-)²⁷ y cianopiridina (CNpy).²⁸ En estos compuestos interesa conocer el mecanismo de oxidaciones sucesivas desde el estado totalmente reducido (II,II) hasta el totalmente oxidado (III,III). Los puntos cruciales de esta búsqueda mecanística son saber a qué centro metálico ataca el oxidante, si el control es cinético o termodinámico y cuál es el rol del ligando puente. Tanto para el $[(\text{edta})\text{Ru}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^+$ como para los $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n(n+1)}$ con $\text{L} = \text{bpa}$, Im^- y CNpy se encontró que las dos etapas de oxidación se pueden explicar en base a consideraciones mecanísticas similares. Un ataque del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ al centro de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$ opera aún en los compuestos de valencia mixta donde este estado de oxidación del Ru no es el del isómero electrónico más estable. Sin embargo, para el caso de $\text{L} = \text{pz}$ en el compuesto de valencia mixta la oxidación hasta el estado (III,III) no pudo ser estudiada.²³

El compuesto de valencia mixta con $L = CN^-$, $[(NC)_5Fe^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^-$, fue caracterizado en 1988,¹⁹ pero no se conocía el mecanismo de su reacción de oxidación. Teniendo en cuenta las falencias para el compuesto con $L = pz$ se consideró oportuno incluir en este trabajo de tesis el estudio de la oxidación con $S_2O_8^{2-}$ del compuesto puentado por CN^- . Esto permitió poner a prueba los mecanismos aceptados hasta el momento en un número limitado de sistemas, así como indagar acerca del rol del CN^- en el mecanismo de oxidación. Todos los ligandos puentes estudiados anteriormente son poco ($L = pz, Im^-, CNpy$) o nada ($L = bpa$) comunicantes, mientras que el CN^- , como vimos, establece un acoplamiento moderado entre los centros metálicos.

4.2 Parte experimental

4.2.1 Materiales y síntesis

El $K_4[Fe(CN)_6]$ y el $K_2S_2O_8$ (ambos Merck) fueron recristalizados de agua. El primero fue secado a $100^\circ C$ hasta deshidratación completa. El $[Ru(NH_3)_5(OSO_2CF_3)](CF_3SO_3)_2$ fue sintetizado según técnicas descriptas en la literatura.⁴⁵

El dímero se formó por reacción equimolar de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ con $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ en condiciones anaeróbicas, con burbujeo de Ar, y en solución reguladora de HAc/NaAc de $pH = 4.75$. El $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ se obtuvo por acuación del triflato de rutenio.¹⁹

4.2.2 Estudios cinéticos

Para los estudios cinéticos de oxidación del dímero se usó un equipo de flujo detenido HI-TECH PQ/SF-53 interfaceado con una plaqueta de adquisición de datos ajustando en cada corrida la longitud de onda correspondiente (800, 530 o 420 nm). Para

los estudios cinéticos preliminares y los realizados con el monómero se usó un accesorio de flujo detenido Applied Photophysics RX 1000 acoplado a un espectrofotómetro con arreglo de diodos HP 8452A y siguiendo el crecimiento de la banda a 420 nm. Todas las corridas cinéticas se realizaron en condiciones anaeróbicas y de pseudo-primer orden. Las concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ usadas fueron $1.5\text{-}15 \times 10^{-3}$ M y las del dímero o monómero *ca.* 5×10^{-5} M, la fuerza iónica se mantuvo en 0,1 M (NaClO_4), el pH fue ajustado a 4,75 (HAc/NaAc) y la temperatura se mantuvo en $25,0^\circ\text{C}$.

4.2.3 Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos (voltametrías de onda cuadrada) se realizaron en un potenciostato PAR modelo 273A, usando soluciones acuosas 5×10^{-3} M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ al que se le fueron agregando alícuotas de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ (preparado por acuatización del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OSO}_2\text{CF}_3)^{2+}$) hasta llegar a una relación equimolar. Se utilizó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. La fuerza iónica se ajustó con KNO_3 en 0,1 M. Los valores de potencial están referidos a la escala del ENH.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Estudios cinéticos

El espectro del dímero $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ ($[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}]$) muestra un máximo de absorbancia a $\lambda = 980$ nm ($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), que corresponde a una TI.¹⁹ Esta banda está ausente en ambos monómeros, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$. Al agregar un exceso de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se observa el crecimiento de una banda a $\lambda = 420$, de un

hombro a 530 nm y una disminución de la banda de intervalencia (Figura 4.1). La absorción a 420 nm que se observa en el producto corresponde a la transición del tipo L → M (LMCT), desde los CN al Fe^{III}, como en el Fe(CN)₆³⁻, mientras que la banda a 530 nm sugiere una transición similar desde el CN puente al centro de Ru^{III}. Como el límite superior de detección del equipo utilizado es 820 nm se tomó el valor de λ = 800 nm para registrar la disminución de la banda correspondiente a la TI. Al oxidarse completamente desaparece la TI, siendo la estequiometría de la reacción:



Los resultados de las medidas de la oxidación del dímero a 800, 530 y 420 nm se agrupan en la Tabla 4.1. Se encuentra un comportamiento de pseudo-primer orden, siendo $-d[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}] / dt = k_{\text{obs}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}]$. Al graficar k_{obs} vs $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ se obtiene un comportamiento lineal con ordenada al origen cero y pendiente k_{ox} , de modo que $k_{\text{obs}} = k_{\text{ox}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ siendo $k_{\text{ox}} = (4,0 \pm 0,4) \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, coincidente para las tres longitudes de onda.

La cinética y el mecanismo de oxidación para el monómero $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ han sido informados anteriormente por varios autores⁷⁸ y la ecuación de velocidad tiene la forma $v = k_{\text{ox}}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. En este trabajo se realizaron dichos ensayos en las mismas condiciones de pH, fuerza iónica y concentración que en el dímero y la constante obtenida fue $k_{\text{ox}} = 0,14 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor es importante, como se verá más adelante, para dilucidar si el ataque del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sobre el $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}]$ se produce sobre el Fe^{II} o bien si predomina un ataque al Ru, sobre el isómero electrónico inestable, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}]$.

Tabla 4.1. Valores de k_{obs} para la reacción entre $[Ru^{III}-Fe^{II}]$ y $S_2O_8^{2-}$. En todas las corridas cinéticas se trabajó en condiciones anaeróbicas, $[Ru^{III}-Fe^{II}]$ ca. 5×10^{-5} M, $I = 0,1$ M ($NaClO_4$), $pH = 4,75$ ($HAc/NaAc$), $T = 25,0^\circ C$

$[S_2O_8^{2-}] (10^3 \text{ M})$	$k_{obs.} (10^2 \text{ s}^{-1})$ $\lambda = 800 \text{ nm}$	$k_{obs.} (10^2 \text{ s}^{-1})$ $\lambda = 530 \text{ nm}$	$k_{obs.} (10^2 \text{ s}^{-1})$ $\lambda = 420 \text{ nm}$
1,5	0,71	0,78	0,79
4,0	2,10	2,00	2,08
7,5	3,03	3,19	3,70
15	6,09	5,70	5,90

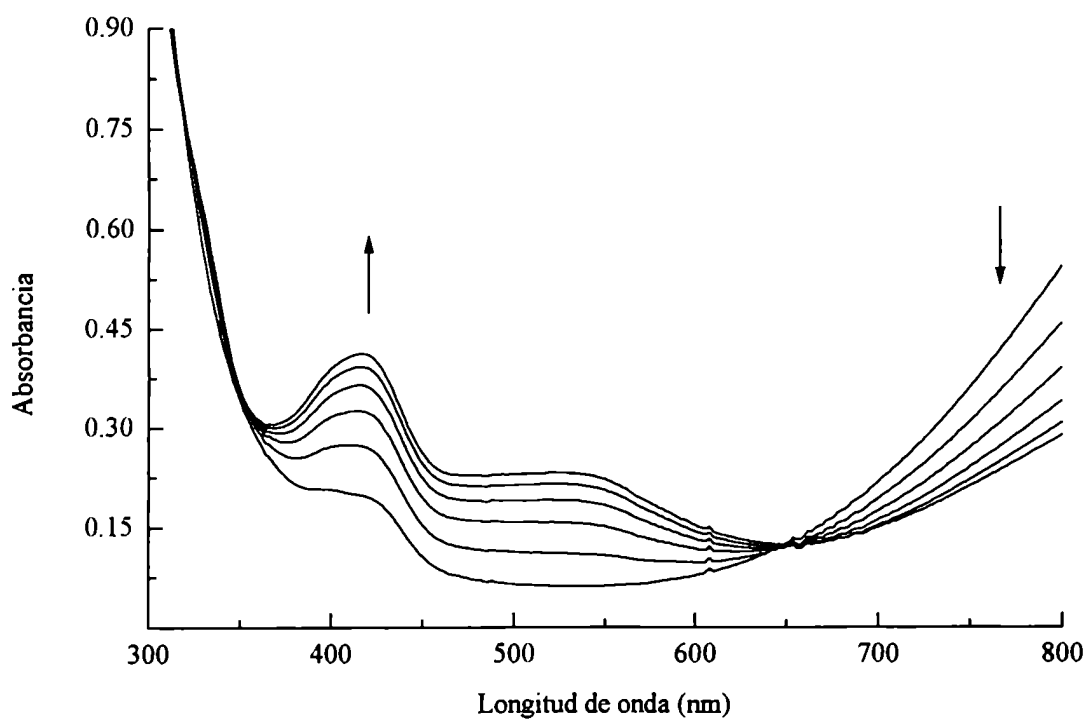
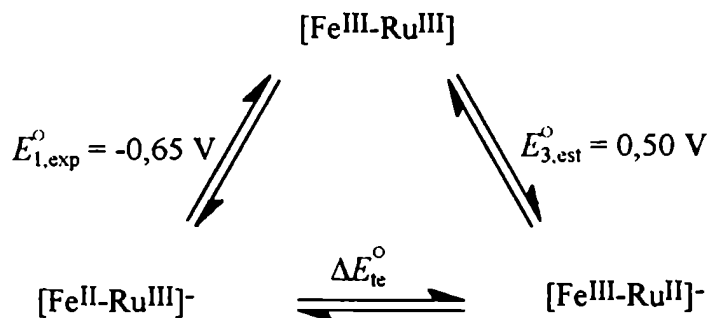


Figura 4.1 Espectros sucesivos de la oxidación del $[Ru^{III}-Fe^{II}]$ a $[Ru^{III}-Fe^{III}]$ con $S_2O_8^{2-}$

4.3.2 Electroquímica

Los potenciales de reducción de los precursores que forman el dímero son E° ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+/3+}$) = 0,00 V y E° ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) = 0,42 V. Si bien el isómero termodinámicamente más estable estaba identificado como el $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}]^{19}$ no se conocían los potenciales en el compuesto binuclear. Como se mencionó en el Capítulo 2 (pag. 24), los potenciales medidos para el dímero fueron: E° ($[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}]$) = 0,65 V y E° ($[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}]^-$) = -0,06 V vs. ENH (ver Figura 2.5, pag. 25).

Estos datos permiten armar el siguiente ciclo termodinámico:



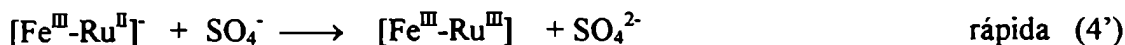
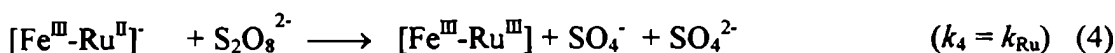
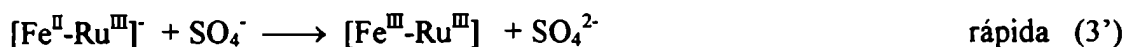
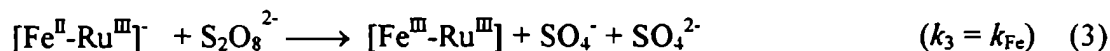
Esquema 4.1

donde la estimación del valor de E_3° es crucial, ya que afecta tanto al valor de $\Delta E_{\text{te}}^\circ$ como el de la constante cinética (se verá el cálculo detallado más adelante). Para realizar la estimación se analizaron varios factores. Por un lado, considerando que el cianuro interactúa fuertemente con el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ cuando está unido a través del átomo de N, se tomaron como referencia los valores de los potenciales para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{NCCH}_3]^{3+/2+}$, 0.43 V y para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{NCCH}=\text{CH}_2]^{3+/2+}$, 0.51 V.⁷⁹ Por otro, se tuvo en cuenta la variación en el potencial de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+/2+}$, 0.52 V al formarse el

$[(NH_3)_3RupzFe(CN)_5]^{1-0}$, 0.64 V.²³ Con estos datos se tomó un valor promedio de 0,5 V, con el que se pudo calcular el valor de $\Delta E^{\circ}_{te} = -0,15$ V.

4.3.3 Mecanismo de oxidación con $S_2O_8^{2-}$

Volviendo a la oxidación del dímero de valencia mixta con $S_2O_8^{2-}$ y, en base a trabajos realizados con compuestos análogos,²⁷⁻²⁸ se propone un mecanismo de reacción que considera el ataque a ambos centros metálicos:



Según la ley de velocidad para la desaparición de $[Fe^{II}-Ru^{III}]^-$,

$$\frac{-d[Fe^{II}-Ru^{III}]}{dt} = k_{obs}[Fe^{II}-Ru^{III}]$$

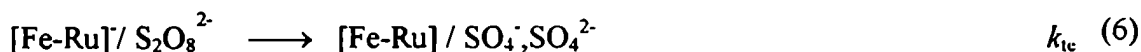
y aplicando la aproximación de estado estacionario se obtiene para k_{obs} la siguiente expresión:

$$k_{\text{obs}} = \frac{2k_2k_4[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{(k_2 + 2k_4[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}])} + 2k_3[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (5)$$

Si la $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ es suficientemente baja, la velocidad observada será igual a $(2K_{\text{isom}}k_4 + 2k_3)[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, donde $K_{\text{isom}} = K_{\text{te}} = k_2 / k_{-2}$. A valores altos de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, será igual a $k_2 + 2k_3[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. De los resultados experimentales se concluye que la ec. (5) tiene la forma:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{ox}} = 2 K_{\text{isom}} k_4 + 2k_3. \quad (5')$$

Suponiendo además que se forma un par iónico entre los reactivos (para ambos isómeros):



El valor de la k_{te} para la ec. (6) puede extraerse de los datos cinéticos haciendo las correcciones correspondientes a la formación del par iónico (estas correcciones se detallan en el Apéndice III). La relación entre el cambio de energía libre, ΔG°_{12} y la energía libre de activación, ΔG^*_{12} de la reacción de transferencia electrónica de esfera externa para la ec. (6) está dada por:⁸⁰

$$\Delta G^*_{12} = (\Delta G^*_{11} + \Delta G^*_{22} + \Delta G^\circ_{12}) / 2 \quad (\text{Si } (\Delta G^\circ_{12})^2 \ll 8 (\Delta G^*_{11} + \Delta G^*_{22}))$$

donde el subíndice 12 se refiere las reacciones cruzadas y el 11 o 22 a las autointercambio (por ejemplo, el 11 puede referirse al peroxidisulfato y el 22 tanto al ataque al Fe^{II} como al Ru^{II}, según el metal que se esté analizando). Las energías libres están relacionadas con la constante de transferencia electrónica según la siguiente ecuación:

$$k_{\text{te}} = \kappa \nu_n \exp(-\Delta G^*_{12} / RT) \quad (7)$$

donde κ es el factor electrónico (vale 1 para reacciones adiabáticas) y ν_n es la frecuencia de vibración nuclear, tomada como $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.⁸ Como $\Delta G^\circ_{12} = -nF(E^\circ_{11} - E^\circ_{22})$, un

gráfico de $\ln k_{ic}$ vs E°_{22} (potencial de la cupla del metal atacado en el complejo binuclear), debería ser lineal con una pendiente de $-19,4$ ($-nF/2RT$).

4.3.3.1 Análisis del ataque al Fe^{II}

Si suponemos a priori que $K_{isom}k_4 \ll k_3$, o sea que el $S_2O_8^{2-}$ ataca rápidamente al Fe^{II} y no al Ru, y si tomamos E°_{22} como el potencial de la cupla de Fe en el complejo binuclear, $E^{\circ}_{22(Fe)} = 0.65$ V, la relación lineal que proviene de la ec. (7) puede escribirse:

$$k_{ic(Fe)} = \kappa v_a \exp \left[\frac{-(\Delta G^*_{11} + \Delta G^*_{22} + \Delta G^0_{12})}{2RT} \right]$$

y aplicando \ln a ambos miembros (considerando que $\Delta G^0_{12} = -nF(E^{\circ}_{11} - E^{\circ}_{22})$),

$$\ln(k_{ic(Fe)}) = \ln(\kappa v_a) - \frac{(\Delta G^*_{11} - nFE^0_{11})}{2RT} - \frac{\Delta G^*_{22(Fe)}}{2RT} - \frac{nFE^0_{22(Fe)}}{2RT} \quad (8)$$

En la Figura 4.2 se grafica esta relación para una serie de compuestos del tipo $[Fe(CN)_5L]^n$ (ver Tabla 4.2)⁸¹ incluyendo al $[Fe(CN)_6]^{4+}$ (suponiendo que las energías de reorganización para los miembros de la serie, $\Delta G^*_{22(Fe)}$, son insensibles al L).⁸⁰ La pendiente obtenida para la ecuación (8), usando los datos experimentales es, $-19,40$. La ecuación graficada en la Figura 4.2 predice para el dímero un valor de $k_3 = k_{Fe} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ usando $E^{\circ}_{([FeIII,II-RuIII]),corr} = 0,62$ V. Este número es 2 órdenes de magnitud menor que el medido efectivamente para el dímero (ver punto 6 en el gráfico), y, por lo tanto, sugiere que el ataque no se produce sobre el centro de Fe.

4.3.3.2 Análisis del ataque al Ru^{II}

Consideremos ahora la ec. (5') completa: $k_{obs} = k_{ox} = 2 K_{isom} k_4 + 2k_3$. El primer problema es calcular el valor de K_{isom} . Como resultado de plantear el ciclo termodinámico se obtuvo que $\Delta E^{\circ}_{ic} = -0,15$ V, con lo que se pueden calcular $K_{isom} = 2,9 \times 10^{-3}$ ($K_{isom} =$

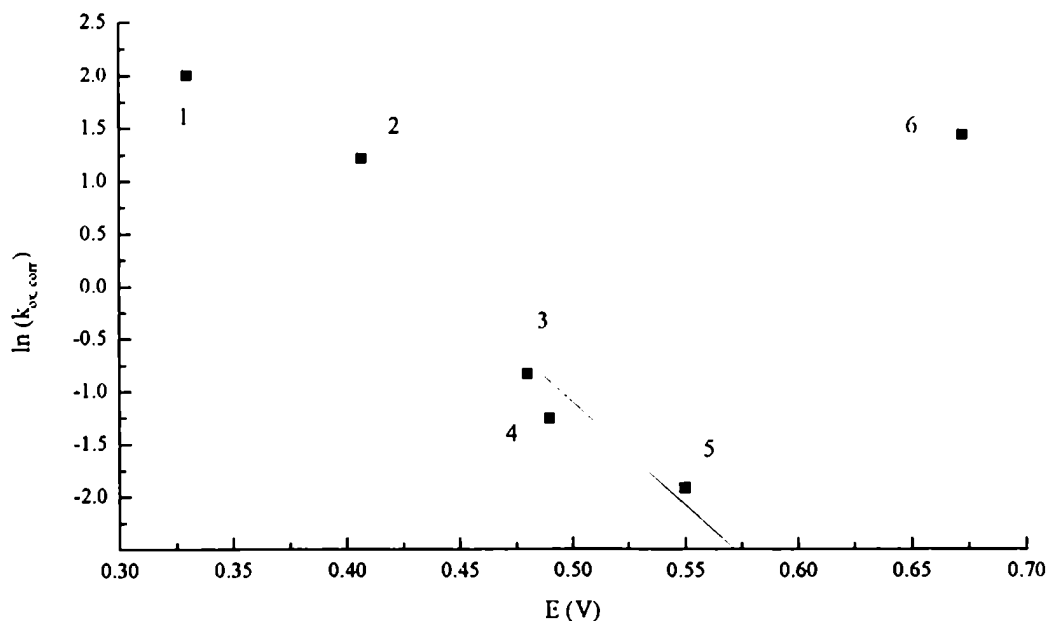


Figura 4.2 $\ln k_{\text{ox,corr}}$ vs $E_{\text{Fe,corr}}^{\circ}$ para las reacciones $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{\text{n-}} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Los números asignados a los diferentes L son los correspondientes a la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Valores de constantes de velocidad en la reacción con peroxidisulfato y potenciales redox (experimentales y corregidos) para el sitio de Fe en la serie $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{\text{n-}}$.

n°	L	$k_{\text{ox}} / 2_{\text{exp}}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{ox}} / 2_{\text{corr}}$ (s^{-1})	$E_{\text{Fe exp}}^{\circ}$ (V)	$E_{\text{Fe corr}}^{\circ}$ ^a (V)
1	4-ampy ^b	1,45	7,31	0,33	0,33
2	CN ⁻	$8,7 \times 10^{-2}$	3,32	0,42	0,41
3	py ^b	$9,0 \times 10^{-2}$	0,43	0,48	0,48
4	4,4'-bpy ^b	$5,6 \times 10^{-2}$	0,28	0,49	0,49
5	pz ^b	$2,9 \times 10^{-2}$	0,15	0,55	0,55
6	CN-Ru ^{III} (NH ₃) ₅ ²⁺	2	4,10	0,65	0,67

^aLas correcciones se realizaron considerando los valores de K_{PI} para la formación y disociación de los complejos precursor y sucesor respectivamente (los cálculos se detallan en el Apéndice III). ^bDatos tomados de la ref.⁸¹

$\exp(nF/RT \Delta E^\circ_{\text{ic}})$ y, por lo tanto, $k_4 = k_{\text{Ru}} = 683 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (teniendo en cuenta el valor anteriormente estimado de k_3). Planteando entonces la ec. (7) para el Ru, se obtiene:

$$\ln(k_{\text{ic}(\text{Ru})}) = \ln(\kappa \nu_n) - \frac{(\Delta G^*_{11} - nFE^\circ_{11})}{2RT} - \frac{\Delta G^*_{22(\text{Ru})}}{2RT} - \frac{nFE^\circ_{22(\text{Ru})}}{2RT} \quad (9)$$

Donde $E^\circ_{22(\text{Ru})}$ es el potencial de la cupla de Ru en el complejo. En la Figura 4.3 se grafica esta relación para una serie de compuestos del tipo $[\text{X}_5\text{M-L-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$, suponiendo aquí también que las energías de reorganización para los miembros de la serie ($\Delta G^*_{22(\text{Ru})}$) son insensibles al X_5ML (ver Tabla 4.3).^{28,80,82-83} Se ve que el valor de $k_{\text{Ru}} = 683 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ se alinea muy bien en la recta de Marcus, que presenta una pendiente de -18,0, y el $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}-\text{L-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ se ajusta al modelo planteado. Sin embargo, la ordenada al origen es, en energía, significativamente mayor que la encontrada para los compuestos de hierro.

4.3.3.3 Magnitud de la interacción específica

Según las ec. (8) y (9), la expresión general de la ordenada al origen tiene tres términos y está dada por:

$$\ln(\kappa \nu_n) - \left(\frac{\Delta G^*_{11} - nFE^\circ_{11}}{2RT} \right) - \frac{\Delta G^*_{22}}{2RT} \quad (10)$$

donde el subíndice 1 se refiere al peroxidisulfato y el 2 al centro metálico oxidado por éste.

El primer término de la ec. (10) es similar para ambos metales ya que ν_n se estima como kT/h y $\kappa = 1$ para reacciones adiabáticas.⁸⁰ El segundo término es igual para ambos metales, ya que sólo tiene en cuenta propiedades del peroxidisulfato y, por último,

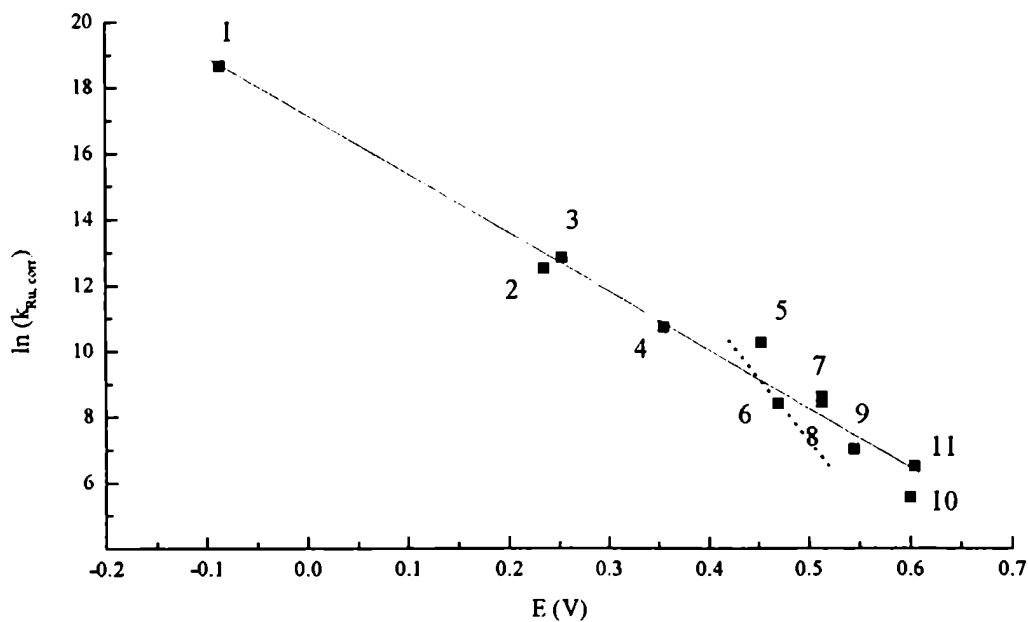


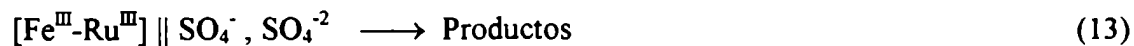
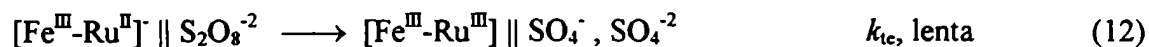
Figura 4.3 Valores de $\ln k_{Ru,corr}$ vs $E^{\circ}_{Ru,corr}$ para la transferencia electrónica “intramolecular” en los pares iónicos $[X_5M-L-Ru^{II}(NH_3)_5]^{n+} // S_2O_8^{2-}$. Los números asignados a los diferentes $[X_5M-L]^{n+}$ son los correspondientes a la Tabla 4.3. La línea punteada muestra los valores que tomaría el $\ln k_{Ru,corr}$ para $E^{\circ}_{Ru,corr} = E^{\circ}_{Ru,corr} \pm 0,05$ V; evidenciando que la incerteza de la estimación no afecta significativamente el valor de k_{Ru} .

Tabla 4.3 Valores de constantes de velocidad en la reacción con peroxidisulfato (k_{Ru}) y potenciales redox (experimentales y corregidos) para el sitio de Ru en la serie $[X_5M-L-Ru^{II}(NH_3)_5]^{n+}$.²⁷

n°	$[X_5M-L]^{n-}$	$k_{Ru, exp.}$ ($M^{-1} s^{-1}$)	$k_{Ru, corr.}$ (s^{-1})	$E^{\circ}_{Ru, exp.}$ (V)	$E^{\circ}_{Ru, corr.}$ (V)
1	$(NC)_5Fe^{III}-Im^{3-}$	$1,71 \times 10^7$	$1,25 \times 10^8$	-0.050	-0.087
2	$(NC)_5Fe^{III}-bpa^{2-}$	$1,50 \times 10^5$	$2,62 \times 10^5$	0.290	0.235
3	$(NC)_5Fe^{II}-bpa^{3-}$	$5,00 \times 10^4$	$3,66 \times 10^5$	0.290	0.253
4	$(edta)Ru^{II}-pz^{2-}$	$2,50 \times 10^4$	$4,37 \times 10^5$	0.410	0.355
5	$(NC)_5Fe^{II}-pz^{3-}$	$3,79 \times 10^3$	$2,77 \times 10^4$	0.490	0.453
6	^a $(NC)_5Fe^{III}-CN^{3-}$	$6,83 \times 10^2$	$4,88 \times 10^3$	0.500	0.470
7	$(NC)_5Fe^{II}-3pyCN^{3-}$	$7,20 \times 10^2$	$5,30 \times 10^3$	0.550	0.513
8	$(NC)_5Fe^{II}-4pyCN^{3-}$	$6,20 \times 10^2$	$4,54 \times 10^3$	0.550	0.513
9	$(NC)_5Fe^{III}-3pyCN^{2-}$	$6,30 \times 10^2$	$1,10 \times 10^3$	0.600	0.545
10	$(NC)_5Co^{III}pz^{2-}$	$1,40 \times 10^2$	$2,50 \times 10^2$	0.655	0.600
11	$(NC)_5Fe^{III}-4pyCN^{2-}$	$3,70 \times 10^2$	$6,50 \times 10^2$	0.660	0.605

^aValor estimado a partir del Esquema 4.1.

comparando los valores de $\Delta G^*_{22(\text{Ru})} \approx (13,6 \pm 0,9)$ kcal/mol y $\Delta G^*_{22(\text{Fe})} \approx (13,1 \pm 0,1)$ kcal/mol,⁸⁴ se encuentra que en el tercer término no hay diferencias significativas. Entonces, suponiendo la formación de un complejo precursor entre los reactivos y, en contraste con el mecanismo generalmente aceptado que considera sólo interacciones iónicas entre ellos, se define K_{CP} , que considera también las interacciones específicas entre las especies que reaccionan (ec. 11).



Entonces, el proceso químico relacionado con K_{CP} involucra dos contribuciones energéticas que están asociadas a las interacciones electrostáticas y a las específicas. En consecuencia, $K_{CP} = K_{PI} \times K_{IE}$ donde K_{PI} es la constante de formación del par iónico y K_{IE} la asociada a las interacciones específicas. El valor de la k de transferencia electrónica para la ec. (12) (de igual manera que para la ecuación 6) puede extraerse de los datos cinéticos. A partir del mecanismo anterior se puede reescribir la expresión para el caso del ataque al centro de Ru teniendo en cuenta la existencia de un proceso de interacción específica:

$$k_{te(\text{Ru})} = k_{te(\text{PI})} K_{IE} = \kappa \nu_n \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{12}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{IE}}{RT}\right)$$

y

$$\ln(k_{te(\text{Ru})}) = \ln(k_{te(\text{PI})}) + \ln(K_{IE})$$

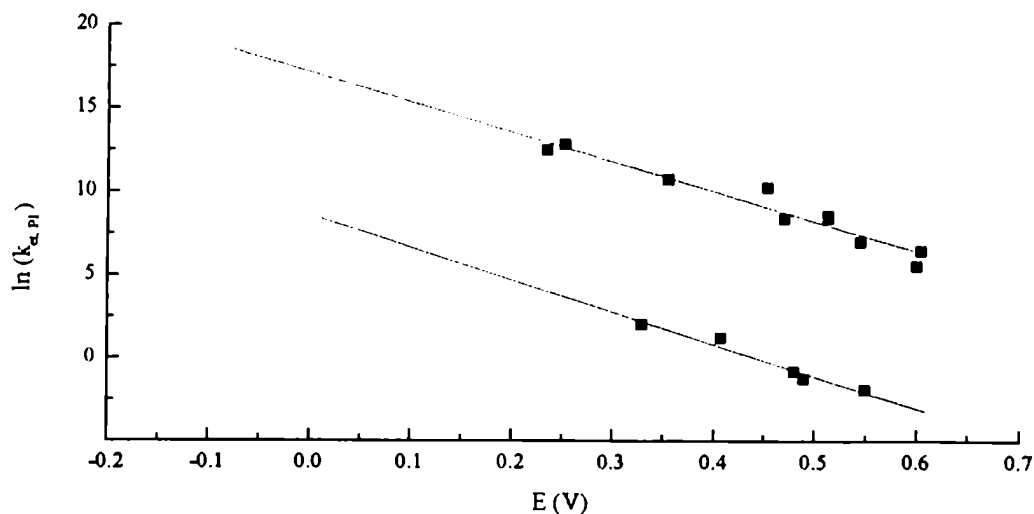


Figura 4.4 $\ln k_{\alpha,PI}$ vs E_{Ru}^0 (recta superior) y vs E_{Fe}^0 (recta inferior) para la transferencia electrónica “intramolecular” en los pares iónicos $[X_5M-L-Ru^{II}(NH_3)_5]^{n+} // S_2O_8^{2-}$ y $Fe(CN)_5L^{n-} // S_2O_8^{2-}$ respectivamente.

Tabla 4.4 Parámetros de acoplamiento electrónico, constantes de isomerización y constantes cinéticas para $[(NC)_5Fe^{II}-L-Ru^{III}(NH_3)_5]^{n, 27}$

L	K_{isom}	α^2	H_{ab} (cm^{-1})	$k_{Ru,exp}$ ($M^{-1} s^{-1}$)	$k_{Ru,corr}$ (s^{-1})
^a CN ⁻	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$	1500	$6,83 \times 10^2$	$4,88 \times 10^3$
pz	$4,4 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-3}$	600		
bpa	$2,9 \times 10^{-3}$			$1,50 \times 10^5$	$2,62 \times 10^5$
Im ⁻	$1,2 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-3}$	756	$1,71 \times 10^7$	$1,25 \times 10^8$
3-CNpy				$6,30 \times 10^2$	$1,10 \times 10^3$
4-CNpy	0,13	$1,5 \times 10^{-3}$	410	$3,70 \times 10^2$	$6,50 \times 10^2$

^aMedido en este trabajo.

Restando ahora miembro a miembro las ecuaciones (14) y (8) se obtiene una diferencia que tiene en cuenta sólo las interacciones específicas, ya que el efecto de par iónico fue corregido para cada punto en ambas series de compuestos (en la Figura 4.4 se grafican en una misma escala las rectas de las Figuras 4.2 y 4.3, lo que permite visualizar la diferencia calculada entre las ordenadas al origen):

$$[\ln(k_{\text{ic(Ru)}})-\ln(k_{\text{ic(Fe)}})]RT = -\Delta G^{\circ}_{\text{IE}} = (5 \pm 0.5) \text{ kcal/mol}$$

Este resultado muestra que el valor de la energía de interacción específica es del orden del de una unión puente de hidrógeno y permite calcular la constante asociada, $K_{\text{IE}} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. El valor de K_{PI} para $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^- // \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ calculado⁸⁰ es de $0,14 \text{ M}^{-1}$ y, por lo tanto, K_{CP} vale 630 M^{-2} (ver Apéndice III).

4.4 Conclusiones

El compuesto binuclear estudiado, $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ se comporta frente a la oxidación con peroxidisulfato como los $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^n$ estudiados anteriormente; el ataque se produce al centro de Ru^{II} , aunque éste está presente en el isómero electrónico termodinámicamente menos estable (oxidación asistida). El ataque está determinado, en primer lugar, por los valores de potencial ($E^{\circ}([\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III,II}}]) = 0,65 \text{ V}$ y $E^{\circ}([\text{Ru}^{\text{II,III}}-\text{Fe}^{\text{III}}]) = 0,50 \text{ V}$) y, además, por las interacciones específicas que se producen entre los hidrógenos de los grupos aminos unidos al centro de Ru y el oxidante.

Los $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^n$ para los que se encontró válido el mecanismo de oxidación asistida presentan distinto grado de comunicación electrónica entre sus centros metálicos, según la identidad del L. Sin embargo, el mecanismo opera

independientemente de la magnitud del acoplamiento electrónico e independientemente de la concentración de equilibrio para el $[\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{II}}]$, dada por el valor de la K_{ic} . El valor de las constantes cinéticas de reacción es también independiente de la relación de equilibrio de los isómeros. En la Tabla 4.4 se agrupan los valores de los parámetros mencionados para los distintos $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^n$.

No se ha encontrado hasta el momento ningún sistema binuclear del tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{III}}]$ en el cual se evidencie un ataque directo al centro de Fe^{II} . Para que esto fuera posible el valor de potencial del hierro debería ser muy bajo y, a la vez, el del Ru debería ser suficientemente mayor, de manera que pudieran compensarse los efectos de las interacciones específicas. Es por ello que todos los ejemplos conocidos de ataque del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ al Fe^{II} corresponden a compuestos mononucleares (Figura 4.2, Tabla 4.2).

Las interacciones específicas encontradas para el caso del ataque al Ru pueden adjudicarse a los H de los grupos NH_3 unidos al Ru^{II} ya que la magnitud de la interacción (5 kcal/mol) es del orden de las uniones puente de H. Esta explicación coincide con el comportamiento que muestran las aminas coordinadas en sus interacciones con solventes donores.⁸⁵ En el caso de los cianuros, que son especies donoras en sí mismas, existen interacciones específicas con solventes *aceptores*⁷⁶ y no deberían estar involucrados preferencialmente en las interacciones con el peroxidisulfato. Esto nos conduce a una conclusión de carácter más general: en los mecanismos de transferencia electrónica que involucran complejos precursores (tratamiento de Marcus-Sutin),⁸⁶ debe prestarse especial atención a las características de los reactivos, pues el enfoque que tiene en cuenta sólo las interacciones electrostáticas puede resultar inadecuado e insuficiente. Las

interacciones no sólo tienen que ver con las cargas sino con la presencia de centros donores y aceptores en los complejos, es decir, con el grado de carácter covalente.

Capítulo 5

**Control de la reactividad
electrofílica del “NO”**

en complejos del tipo



con M = Fe, Ru y Os

5.1 Introducción

El diseño de sistemas moleculares cuya reactividad en una parte de la molécula pueda controlarse a través de cambios reversibles en otra parte distante de la misma presenta un desafío interesante ya que muchos sistemas biológicos muestran estas características funcionales a través de mecanismos complejos y muchas veces no del todo conocidos.

Ejemplos de estos sistemas diseñados recientemente incluyen al ligando 1,1'-bis(difenilfosfina)cobaltoceno (dppc), que unido a complejos metálicos carbonílicos como en $[Re(CO)_{4-n}(CH_3CN)_n dppc]^{2+}$ ($n = 0, 1, 2$) o en $[fac-Re(CO)_3(NCO)dppc]^{+/0}$, controla la velocidad de reacción del "CO" frente al ataque nucleofílico de moléculas como N_3^- , $(CH_3)_3NO$, etc., según el estado de oxidación del cobalto en el dppc.⁸⁷

En este Capítulo se describe la caracterización y el estudio de la reactividad para la serie $[(NH_3)_5Ru^{II/III}-NC-M^I(CN)_4NO]^{0/+}$, ($M = Fe, Ru, Os$ y que abreviaremos como $[Ru^{II/III}-NC-M^I NO]^{0/+}$), en la cual la reactividad del "NO" coordinado depende del estado de oxidación del centro de Ru.

El estudio de los factores que controlan la reactividad del "NO" es relevante, porque esta molécula pequeña actúa en diversos procesos fisiológicos como la relajación del músculo liso, neurotransmisión, regulación inmune, erección penéana, etc. En la bioquímica de algunos de estos procesos, para generar respuestas funcionales, se produce la formación de complejos Fe-nitrosilo en especies relacionadas con las hemoproteínas.⁴³ Estos complejos de hierro tienen una estructura electrónica similar a los

sintetizados en este trabajo, que por ello se convierten en buenos modelos de sistemas con interés biológico.

El CN^- como ligando puente presenta potencialmente las características necesarias para que el estado de oxidación de uno de los centros metálicos en un complejo binuclear pueda ejercer influencia en la reactividad en otra parte de la molécula. En efecto, es importante para esto que exista un alto grado de comunicación entre el sitio reactivo y el sitio redox. Dada la experiencia existente en nuestro grupo en el estudio del "NO" coordinado en compuestos cianurados del tipo $\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ con M = Fe, Ru y Os, estos fueron unos de los fragmentos elegidos. A estos fragmentos debía coordinarse un centro metálico con reactividad redox reversible. Se eligió al $\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5^{3+/2+}$ porque presenta esta última propiedad, porque el monómero reducido ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$) es un compuesto lábil para el intercambio de H_2O y por ende adecuado para iniciar la síntesis, y por su utilización en otros compuestos binucleares estudiados en este trabajo.

5.2 Parte experimental

5.2.1 Materiales

El $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OSO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ y el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ fueron sintetizados según técnicas de bibliografía.⁴⁵⁻⁴⁶ El $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]$ y el $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$ se sintetizaron con una ligera modificación a la técnica descrita en la ref. 20. El $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck) y el ácido ascórbico (Mallinkrodt) se recrystalizaron antes de usar. El $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (Merck), el HAc (Merck), el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Mallinkrodt), el NaNO_2 (Mallinkrodt) y el NaOH (Merck) se utilizaron

como se recibieron. Todos los experimentos se realizaron con agua destilada y posteriormente deionizada con un sistema Milli-Q.

5.2.2 Obtención de los dímeros en solución

El dímero se forma a partir de la mezcla de $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ con los respectivos $[M(CN)_5NO]^{2-}$. El $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ se obtuvo por dos caminos, a partir de la acuatión y posterior reducción con amalgama de Zn en atmósfera de Ar del $[Ru(NH_3)_5(OSO_2CF_3)](CF_3SO_3)_2$, o bien por reducción con amalgama de Zn en atmósfera de Ar del $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ a $[Ru(NH_3)_5Cl]^+$, que se acuatiza rápidamente para dar el producto deseado. La solución del complejo reducido se ajusta a pH entre 4,5 y 5,5 (HAc/Ac⁻ 0,1 M) y, en estas condiciones, y manteniendo el burbujeo de Ar, se lo hace reaccionar con los $[M(CN)_5NO]^{2-}$.

Un ensayo comparativo complementario para poder discriminar entre complejos de esfera interna o externa se realizó preparando una solución acuosa de $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ que se redujo con Zn(Hg) a $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ realizándose luego una mezcla equimolar con $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, en las mismas condiciones en las que se trabajó anteriormente. Se tiene en cuenta que el $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ es suficientemente inerte para la pérdida del NH₃ en la escala de tiempo del experimento de mezcla. En todos los casos las soluciones de los $[M(CN)_5NO]^{2-}$ se mantuvieron protegidas de la luz.

5.2.3 Estudios en condiciones de equilibrio

Los estudios del equilibrio se realizaron formando los dímeros $[Ru^II-NC-M^I NO]$ como se explicó anteriormente y usando una celda de 4 cm de paso óptico para poder

trabajar en bajas concentraciones ya que los compuestos con M = Fe y Ru son muy poco solubles en agua. En todos los casos se prepararon mezclas manteniendo constante la suma total de moles de los monómeros y variando la relación entre ellos, siendo la concentración máxima para cada monómero de 3×10^{-5} M. Todas las soluciones se termostataron a 25,0°C.

5.2.4 Oxidación con $S_2O_8^{2-}$

Las experiencias de oxidación con $K_2S_2O_8$ se realizaron preparando el dímero 1 a 1 en la misma forma que en los estudios de equilibrio, usando también una celda de 4 cm de paso óptico. Al dímero inicialmente formado se le agregan alícuotas de solución de $S_2O_8^{2-}$. Se comprobó la reversibilidad de esta reacción con el agregado de ácido ascórbico en exceso a los compuestos oxidados.

5.2.5 Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos (voltametrías de onda cuadrada) se realizaron en un potencióstato PAR modelo 273A, usando soluciones acuosas 6×10^{-3} M de los $M(CN)_5NO^{2-}$ a las que luego se le fueron agregando alícuotas de $Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}$ (hasta una concentración aproximada de $2,5 \times 10^{-3}$ M). Se utilizó un electrodo de gota colgante de mercurio o de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. La fuerza iónica se ajustó con la solución reguladora a un valor de 0,1 M.

5.2.6 Obtención de $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$, $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ y $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ al estado sólido

Dentro de la serie estudiada sólo los compuestos con M = Os pudieron obtenerse y purificarse en estado sólido, porque los otros no son lo suficientemente estables. El sólido de $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ se obtuvo por mezcla equimolar de los monómeros respectivos (0,5 mmoles en 2 ml de solución acuosa de pH = 4,75) en atmósfera de argón, se filtró, se redisolvió en agua y se pasó por una columna de sephadex G-25. Las fracciones con $\lambda_{max} = 538$ nm se llevaron a sequedad en rotavap.

Para obtener el $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ se tomó una fracción de la solución purificada de la síntesis anterior, se calculó su concentración espectrofotométricamente, y se la trató con una cantidad equimolar de $K_2S_2O_8$. Se llevó a sequedad en rotavap, se redisolvió y se pasó nuevamente por columna. La fracción con $\lambda_{max} = 295$ nm se llevó a sequedad en rotavap.

La obtención del $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ se logró tomando una fracción de la solución purificada de la síntesis anterior a la que se trató con exceso de NaOH. Al sólido así obtenido se lo lavó con varias porciones de H_2O fría y se lo dejó secar en un desecador.

5.2.7 Estudios de IR y Raman resonante para los compuestos con M = Os

Los espectros IR se midieron en un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier Nicolet 150P. Las muestras sólidas se midieron en pastillas de KBr y para las muestras en solución se usó una celda de transmisión para líquidos, con ventanas de CaF_2 y espaciador de teflon de 15 μ .

Las experiencias de Raman y Raman resonante fueron realizadas por quien escribe en el Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR-CNRS), Thiais, Francia. Las mismas se llevaron a cabo en un espectrómetro micro-Raman Dilor con detector CCD Wright refrigerado con N_2 líquido. Las medidas en solución acuosa se realizaron primero para los monómeros en una concentración 10^{-2} M (en atmósfera de Ar para el $Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}$) y luego para los dímeros en una concentración 5×10^{-3} M. El pH se mantuvo en un valor de 4,5 con buffer de HAc / Ac⁻ 0,1 M y se usó CH_3CN (1 %) como referencia interna para la intensidad. Como fuentes de excitación se usaron láseres de 457,94; 514,53 y 632,82 nm.

5.2.8 Cinética de adición de OH^-

Los estudios de adición de OH^- se realizaron solamente para los compuestos de osmio y en condiciones de segundo orden manteniendo constante la $[OH^-]$ y en presencia de $NaNO_2$ (10^{-2} M). Las concentraciones usadas tanto para $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ como para $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ fueron 1×10^{-4} M. Para mantener constante la $[OH^-]$ se utilizaron soluciones reguladoras de $9,8 \leq pH \leq 10,35$ (bórax, 0,5 M) controlando el valor del pH antes y después de cada corrida cinética. En todos los experimentos la temperatura se mantuvo en $25,0^\circ C$, con burbujeo de argón y fuerza iónica 0,5 M.

Para la caracterización espectroscópica y los estudios cinéticos se utilizó un espectrofotómetro con arreglo de diodos HP 8452A.

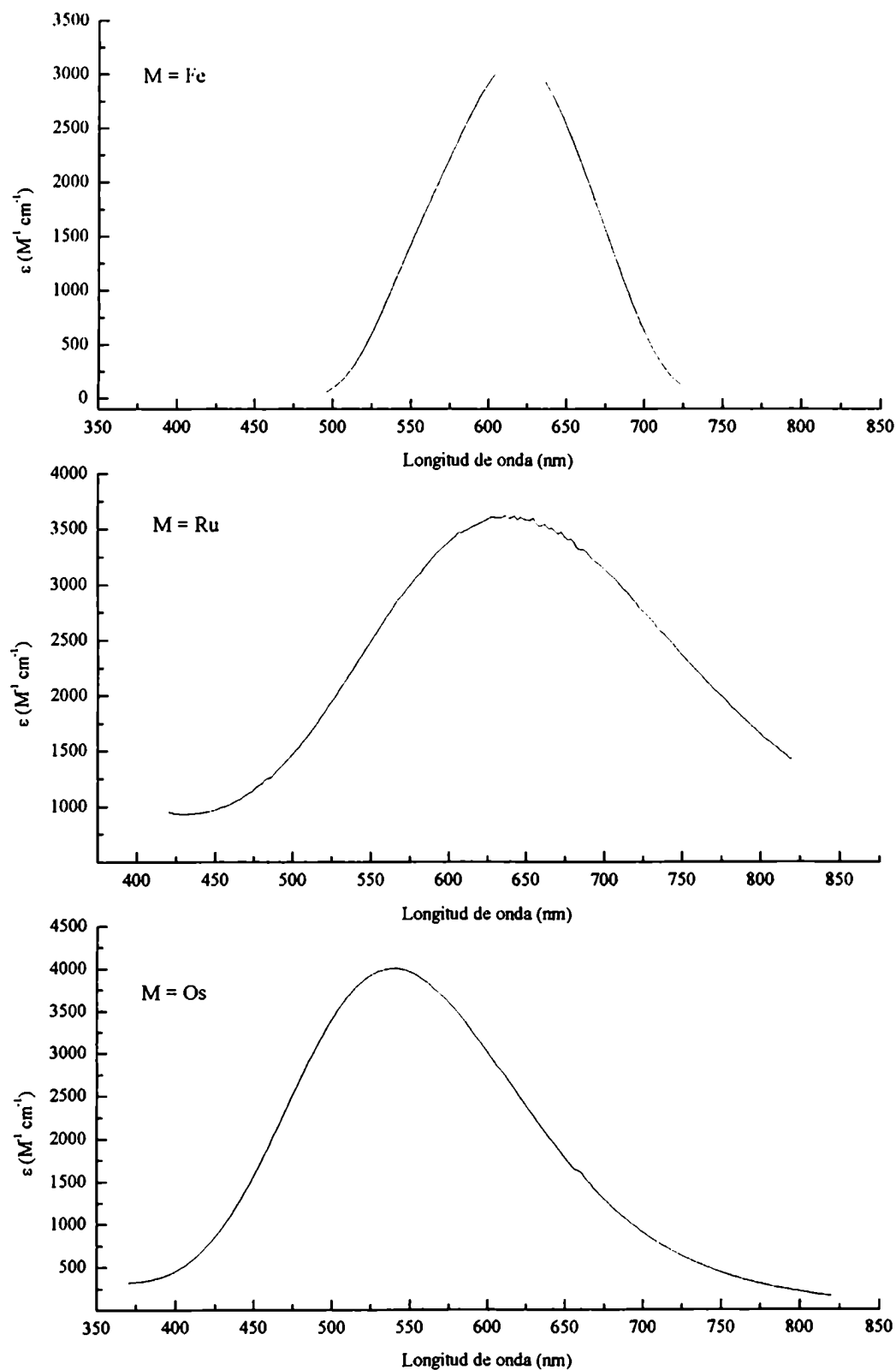


Figura 5.1 Espectros en la zona del visible de los $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ en solución acuosa.

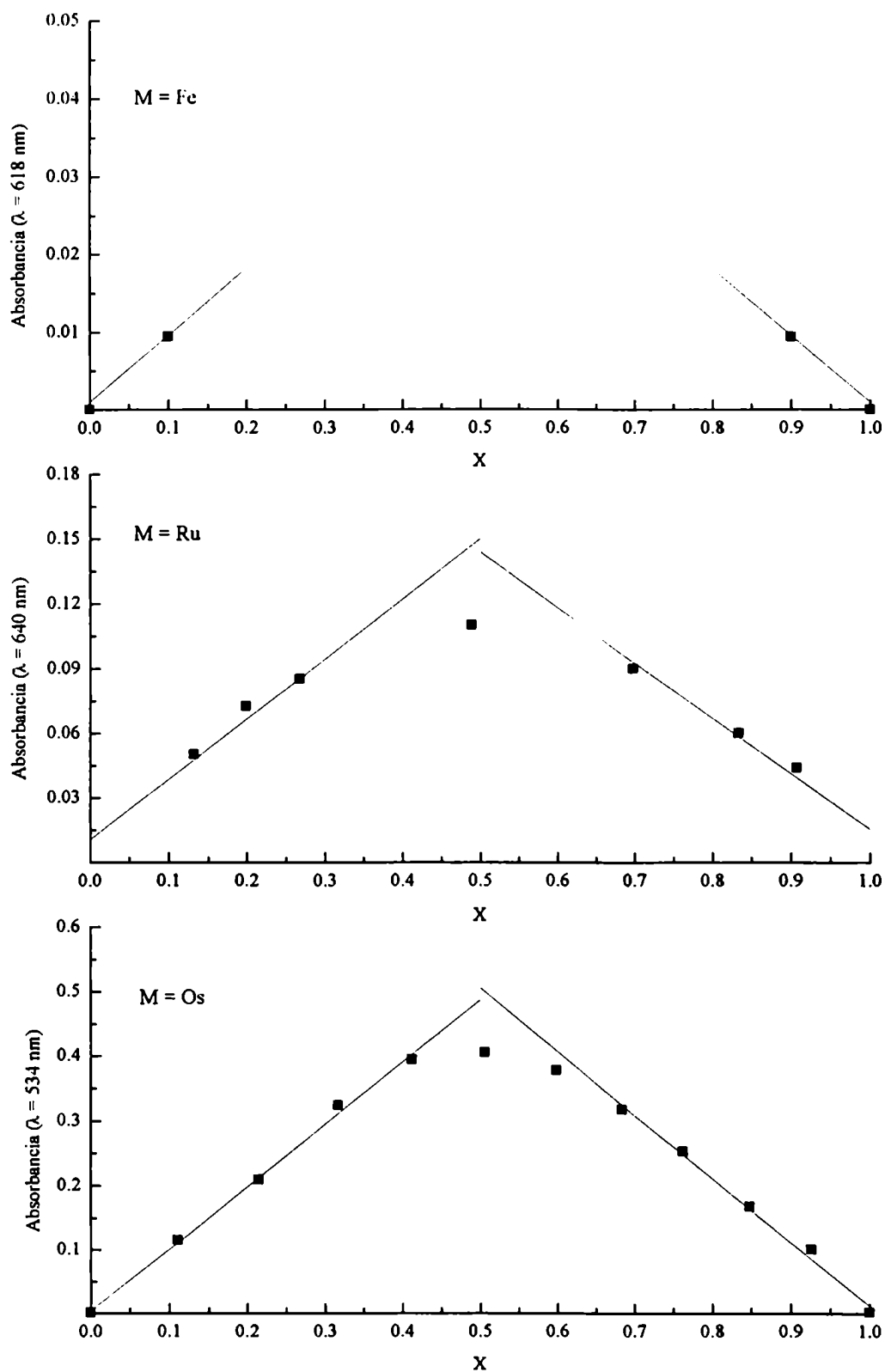
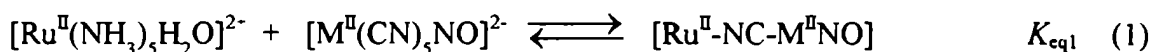


Figura 5.2 Absorbancia a λ fija vs X ($X = [Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}] / \{[Ru(NH_3)_5H_2O^{2+}] + [M(CN)_5NO^{2-}]\}$).

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Caracterización de los $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCM}^{\text{II}}\text{NO}]$ en solución

Se lograron ajustar las condiciones óptimas, que se detallan en la parte experimental, para generar los $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}\text{NO}]$ en solución. El ajuste de la fuerza iónica se realizó con la concentración de la solución reguladora (0,1 M) porque el electrolito utilizado inicialmente, NaClO_4 , desestabiliza los compuestos. Los espectros UV-VIS para los tres metales se ven en la Figura 5.1 y se postula la siguiente reacción de formación:



Las bandas a $\lambda = 618$ nm (Fe), 640 nm (Ru) y 538 nm (Os), que no aparecen en los $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ni en el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, se asignan a una transferencia de carga del Ru(II) a un orbital delocalizado asociado con el grupo $\text{NC}-\text{M}(\text{CN})_4\text{NO}$. Esta nueva banda se origina en la formación del compuesto mencionado (esfera interna); no se trata de un par iónico (esfera externa) entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ y $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, pues al preparar la mezcla de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (en las mismas condiciones) no se observó formación de ninguna banda en la zona UV-VIS.

A partir de los espectros de mezclas de distintas proporciones de los monómeros, en condiciones de equilibrio, y empleando el método espectroscópico de relación molar,⁶⁷ se construyó la Figura 5.2 para los distintos M. La intersección de las rectas que pasan por los primeros puntos de cada extremo se da para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}] / ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}] + [\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]) = 0,5$, lo que indica que la estequiometría del compuesto según la ec. (1) es correcta. Estos datos permiten estimar también el

Tabla 5.1 Características espectroscópicas y constantes de formación estimadas para los $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

M	λ_{max} (nm)	ϵ_{est} ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	K_{eq1} ($10^{-6} \times \text{M}^{-1}$)
Fe	618	3200	$5,0 \pm 0,5$
Ru	640	3600	$1,5 \pm 0,2$
Os	538	4000	$5,0 \pm 0,5$

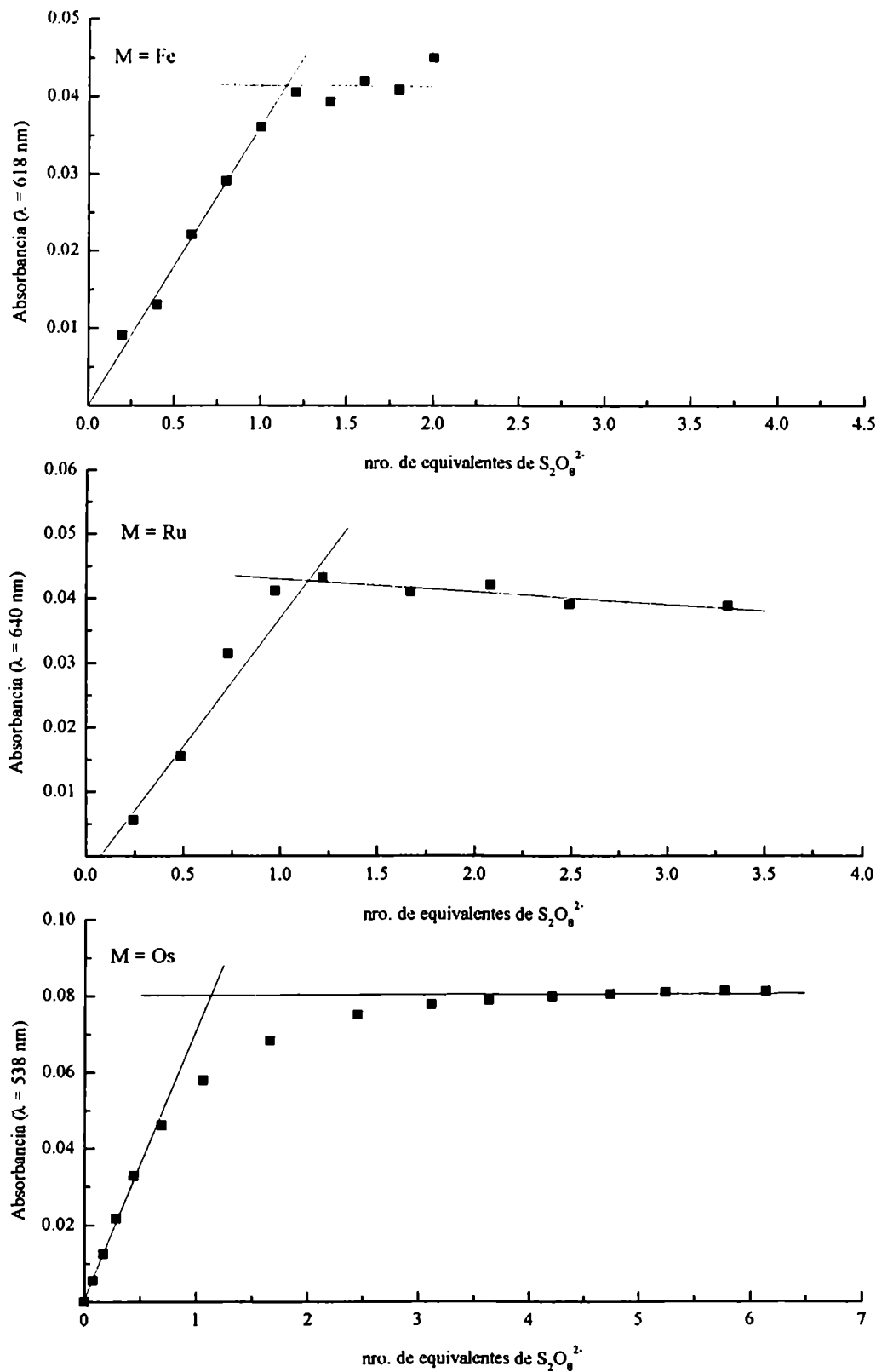


Figura 5.3 Variación de la absorbancia a λ fija en función del número de equivalentes de $S_2O_8^{2-}$ agregados a los $[(NH_3)_5Ru^{II}NC-M^I(CN)_4NO]$.

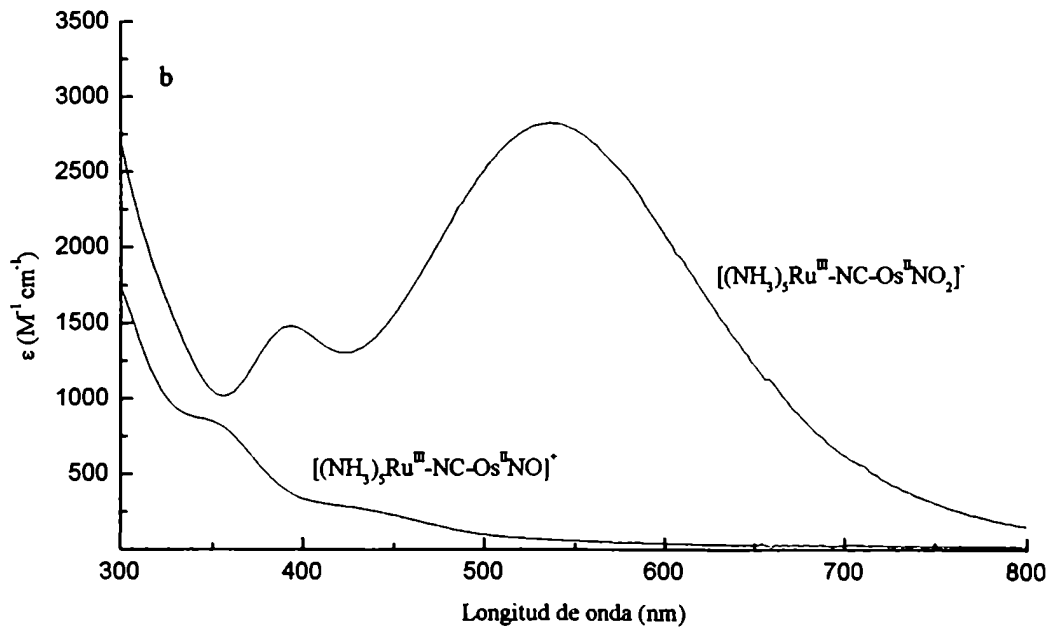
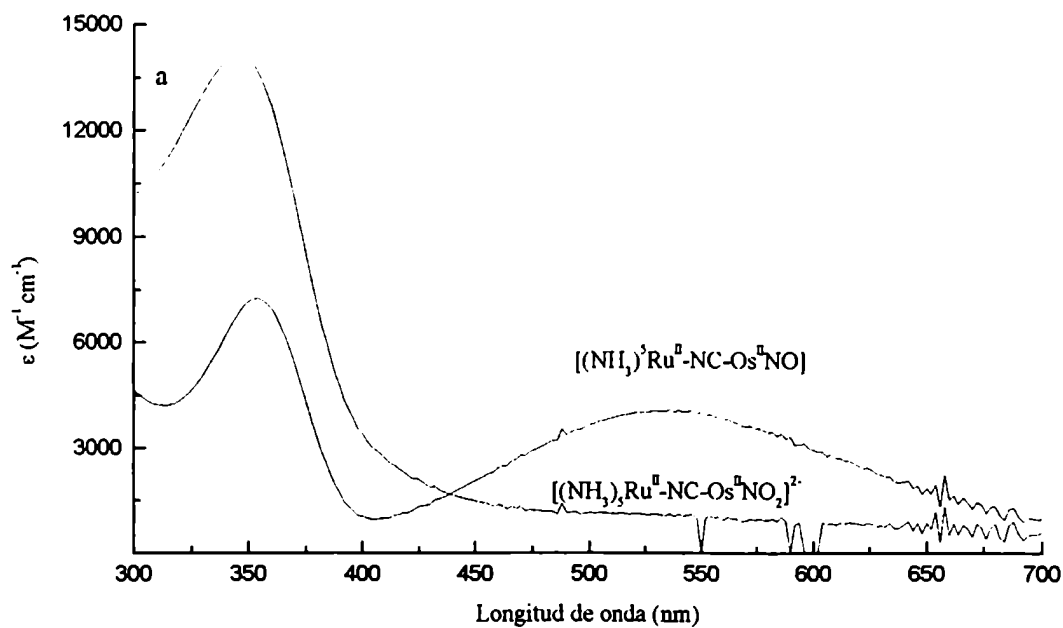
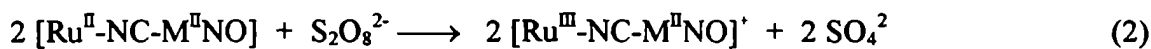


Figura 5.4 Espectros UV-Visible en solución acuosa de $[(NH_3)_5Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ y $[(NH_3)_5Ru^{II}-NC-Os^{II}NO_2]^{2-}$ en presencia de NaNO₂ (a) y de $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^{+}$ y $[(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^{-}$ (b).

coeficiente de absorción molar para el producto y la K_{eq1} (Tabla 5.1). Los resultados obtenidos indican que para los tres metales la formación del producto es cuantitativa.

5.3.2 Formación de los $[Ru^{III}-NC-M^II NO]^+$ en solución por oxidación con $S_2O_8^{2-}$

Los ensayos de oxidación con $S_2O_8^{2-}$ en cantidades crecientes muestra la disminución de las bandas de 618, 640 y 538 nm hasta su desaparición para un equivalente de oxidante. Los resultados de estas experiencias se ven en las Figuras 5.3 y 5.4, y muestran que la reacción de oxidación es la siguiente:



En todos los casos se encontró que la reacción es reversible si los $[Ru^{III}-NC-M^II NO]^+$ son tratados con ácido ascórbico en exceso.

5.3.3 Estudios electroquímicos

Los resultados obtenidos en las voltametrías de onda cuadrada realizadas en los $[M(CN)_5NO]^{2-}$ y el $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ separadamente coincidieron con los informados en la bibliografía.^{79,88-90} Luego de agregar $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ a los distintos $[M(CN)_5NO]^{2-}$, los voltagramas mostraron dos nuevos picos. El primero, aproximadamente a 0,28 V (respecto de ENH) para los tres compuestos, se atribuye a la cupla $Ru^{III/II}$ (ec. 3) mientras que el segundo, en todos los casos muy cercano al del respectivo $[M(CN)_5NO]^{2-/3-}$, se atribuye a la cupla NO^+/NO (ec. 4), aunque el sistema $Ru-NC-M-NO$ está en realidad altamente acoplado.



Los voltagramas se ven en la Figura 5.5 y los valores de potencial medido para los 3 metales se agrupan en la Tabla 5.2. Estos muestran que, al formarse el dímero, el

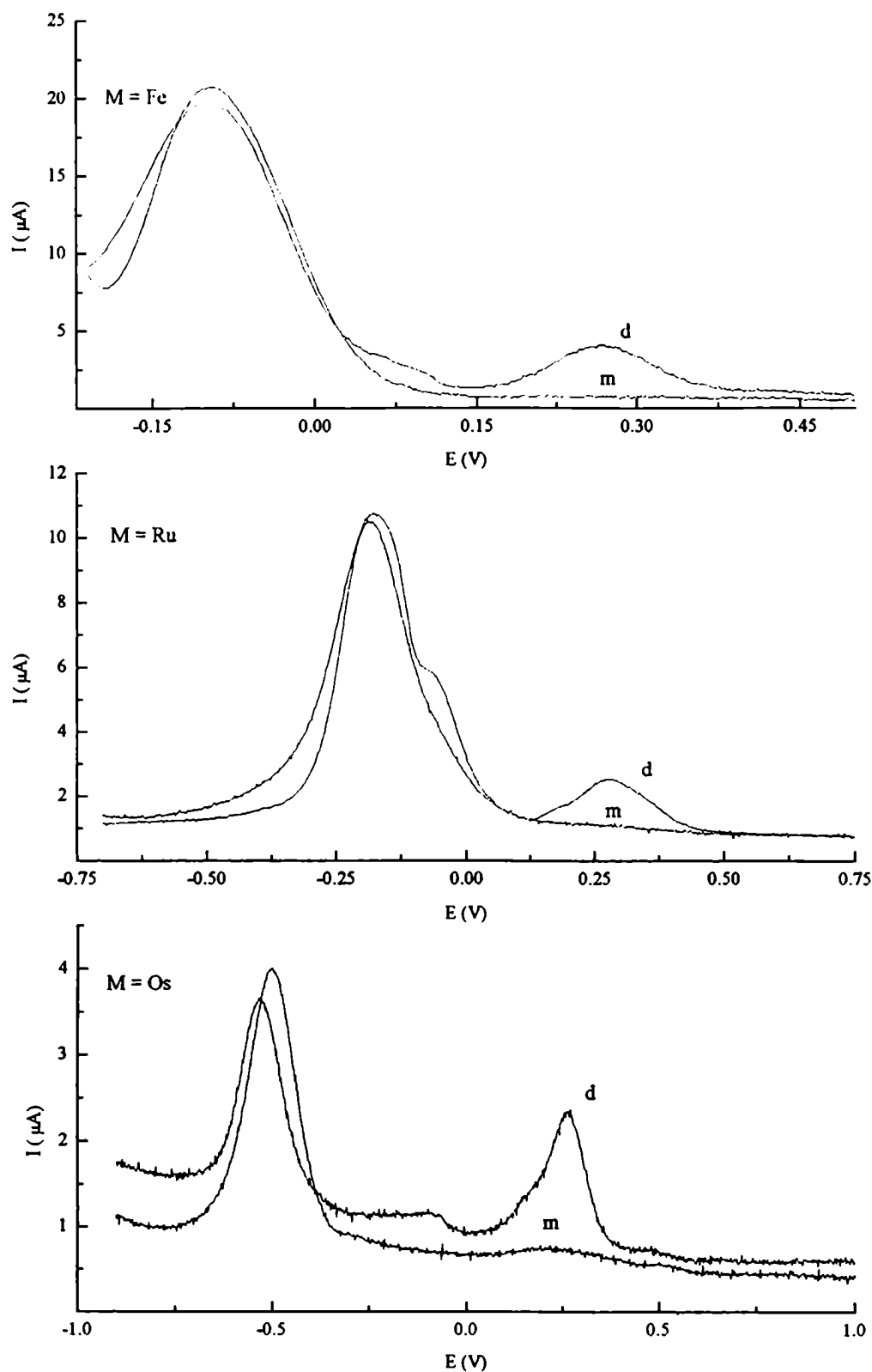


Figura 5.5 Voltametrías de onda cuadrada para los $[M(CN)_5NO]^{2-}$ (m) y $[(NH_3)_3Ru-NC-M(CN)_4NO]$ (d).

Tabla 5.2 Potenciales de reducción (vs. ENH) para los monómeros $[M^II(CN)_5NO]^{2-3-}$ (E°_{mon}) y para los dímeros $[(NH_3)_5Ru^{III/II}-NC-M^II(CN)_5NO]^{+0}$ ($E^\circ_{dim,RuIII/II}$), $[(NH_3)_5Ru^II-NC-M^II(CN)_5NO]^{0/1-}$ ($E^\circ_{dim,NO+/NO}$).

M	$E^\circ_{mon,NO+/NO}$ (V)	$E^\circ_{dim,RuIII/II}$ (V)	$E^\circ_{dim,NO+/NO}$ (V)
Fe	-0,10	0,27	-0,11
Ru	-0,18	0,28	-0,18
Os	-0,49	0,28	-0,52

Tabla 5.3 Frecuencias de vibración de los espectros IR para el monómero y dímeros con M = Os.

Compuesto	ν_{CN} (cm ⁻¹)	ν_{NO} (cm ⁻¹)	otras (cm ⁻¹)
$[Os(CN)_5NO]^{2-}$	2143 (2145)*	1883 (1894)*	-----
$[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$	2131 (2138)*	1873 (1884)*	-----
$[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^-$	2183, pte. 2141, term. (2140)*	1896 (1906)*	-----
$[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$	2116, pte. 2039, term.	-----	1447 866

*Los valores informados entre paréntesis corresponden a experiencias realizadas en solución acuosa.

potencial de la cupla $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+/2+}$ se corre hacia potenciales más positivos. Esto es una consecuencia de la mayor estabilización relativa del estado de oxidación II en el Ru al formarse el dímero, por efecto de retrodonación π (se verá más adelante que los resultados de los experimentos de IR y Raman respaldan esta afirmación). El potencial medido explica también la mayor estabilidad al aire de los compuestos diméricos comparada con el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. El pequeño corrimiento a potenciales más negativos medido para la cupla NO^+/NO sugiere una compensación de efectos: la reducción de densidad electrónica asociada con la coordinación del CN^- al fragmento $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$ es ligeramente superada por la devolución asociada a la retrodonación π del Ru(II) al NO^+ .

5.3.4 Estudios de IR para los compuestos de osmio

Los resultados más significativos de los espectros de IR para los compuestos de osmio se agrupan en la Tabla 5.3. Se analizan las frecuencias de vibración de los CN, ν_{CN} y del NO, ν_{NO} , porque son las que mejor reflejan los efectos de formación de los dímeros. En el complejo reducido, $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]$, la unión del Ru^{II} ejerce dos efectos sobre el NO; por un lado la coordinación σ a través del NC puente y por otro la retrodonación π . En este compuesto la ν_{NO} se corre a valores menores (10 cm^{-1}) comparados con el monómero, lo que indica que el efecto de retrodonación es el predominante, en concordancia con la interpretación de los resultados electroquímicos. Por la misma razón, la frecuencia de vibración de los CN^- es también menor en el dímero respecto al monómero.

Por el contrario, en el $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]^+$ se encuentra que tanto las ν_{CN} como la ν_{NO} se corren a valores mayores que las del monómero. Este corrimiento es coherente

con el análisis anterior ya que en este caso, al estar el Ru en estado de oxidación III, el efecto inductivo es mayor, no hay efecto de retrodonación y, por lo tanto, la densidad electrónica disminuye tanto en los CN^- como en el NO^+ . Para este compuesto las señales debidas a las vibraciones de CN^- son dos (CN^- puente y CN^- ecuatorial) y las asignaciones se realizaron teniendo en cuenta la discusión del Capítulo 3.

Por último, para el $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ la ν_{NO} desaparece, las ν_{CN} disminuyen y aparecen dos nuevas bandas. La disminución de las ν_{CN} se explica por la presencia del grupo NO_2^- que no ejerce un efecto tan aceptor como el NO^+ . Las nuevas bandas, a 1447 y 866 cm^{-1} , se asignan a $\nu_{asim., NO_2}$ y δ_{ONO} , respectivamente, en acuerdo con valores de la bibliografía para compuestos con $-NO_2$ coordinado.⁹⁰

5.3.5 Estudios de Raman y Raman resonante para los compuestos de osmio

Con esta técnica pudieron estudiarse el $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ y el $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ (y sus monómeros respectivos). La baja solubilidad del $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ no permitió su estudio en solución. Los valores de frecuencias de vibración para los CN^- y NO^+ de los compuestos estudiados se agrupan en la Tabla 5.4. Para el compuesto $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ ($\lambda_{max} = 538\text{ nm}$) y sus respectivos monómeros, se realizó un perfil de excitación entre 2200 y 400 cm^{-1} usando $\lambda_{exc} = 457, 94; 514,53$ y $632,82\text{ nm}$. El $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ no presenta ninguna señal entre 2200 y 1700 cm^{-1} . Para el $[Os(CN)_5NO]^{2-}$ se encontró $\nu_{CN} = 2170\text{ cm}^{-1}$ con un hombro a 2154 cm^{-1} ; este patrón es similar al que presenta el $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ ($\nu_{CN} = 2162\text{ cm}^{-1}$ con un hombro en 2150 cm^{-1}).⁹¹ No mostró cambios en la intensidad respecto de la referencia para ninguna longitud de onda de excitación y no se detectó ninguna señal en la zona de vibración del NO^+ (2000 a 1800 cm^{-1}). Tampoco se detectaron bandas asignadas a la vibración NO^+ en los espectros

Tabla 5.4 Frecuencias de vibración de los espectros Raman en solución para el monómero y dímeros con $M = Os$ usando $\lambda_{exc} = 457, ; 514, y 632, nm$.

Compuesto	$\nu_{CN} (cm^{-1})$	$\nu_{NO}(cm^{-1})$	Intensidades según la λ_{exc}
$[Os(CN)_5NO]^{2-}$	2170	-----	sin cambios
$[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$	2160 (ax.) 2138 (ec.) 2120 (pte.)	1880	las bandas de 2120 y 1880 cm^{-1} se exaltan con $\lambda_{exc} = 514, nm$
$[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$	2190 (pte.) 2164 (term.)	1895	sin cambios

Raman de los $M_2[Fe(CN)_5NO]$, M = Rb, Cs;⁹² sólo para monocristales de $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ se encuentra informada una banda en 1947 cm^{-1} , de muy baja intensidad.^{91,93}

El $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ muestra tres bandas para los CN^- , 2160 , 2138 y 2120 cm^{-1} aproximadamente y, significativamente, una señal a 1880 cm^{-1} que atribuimos al estiramiento N-O. Las bandas de 2120 y 1880 cm^{-1} se intensificaron por resonancia respecto de las demás al usar una $\lambda_{exc} = 514,53\text{ nm}$, así como la de 1257 cm^{-1} (asignada a δ del NH_3 unido al Ru^{II}).⁶⁶ Este efecto de resonancia es el esperado para un dímero cuya transición electrónica en el visible (asignada a $Ru(II) \rightarrow NC-Os(CN)_4NO$) está en 538 nm , en forma análoga que para el compuesto de Ru estudiado con esta técnica en el Capítulo 3. El $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ no mostraba desdoblamiento de los CN^- en IR pero sí el Raman. Asignamos la $\nu_{CN_{puente}}$ a la banda intensificada por resonancia (2120 cm^{-1}) teniendo en cuenta el efecto de retrodonación del centro de Ru^{II} (que aumenta la densidad electrónica y por lo tanto disminuye la frecuencia de vibración del CN^-). La exaltación de esta banda junto a la asignada al NO^+ aportan una evidencia muy fuerte acerca de la estructura del compuesto con el CN^- como ligando puente así como la comunicación electrónica con *todo* el fragmento " $Os(CN)_4NO$ ". En base a la menor basicidad esperada para el CN^- "trans" al NO^+ y a la estructura propuesta para otro compuesto relacionado, el $[Ni(en)_2Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$,⁹⁴ postulamos la formación de un dímero "cis". Tenemos entonces, aparte del puente, dos tipos de CN^- , axial y ecuatorial, que asignamos a las bandas en 2160 y 2138 cm^{-1} respectivamente teniendo en cuenta el análisis de las frecuencias vibracionales del $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ realizado en la referencia 95.

Los resultados obtenidos para el $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ muestran los corrimientos de las vibraciones de los CN^- y el NO^+ hacia mayores frecuencias de la misma forma que en los experimentos de IR.

5.3.6 Cinética de adición de OH^-

Por agregado de OH^- en exceso los espectros de los compuestos $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ y $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^+$ se transforman en los de la Figura 5.4, correspondientes al $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO_2]^{2-}$ y al $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO_2]^-$ respectivamente. En el espectro de este último compuesto (Figura 5.4b) se esperan tres bandas en orden decreciente de energía: una transferencia de carga del $Os^{II} \rightarrow NO_2^-$ (MLCT), otra transferencia de carga del $CN^- \rightarrow Ru^{III}$ (LMCT) y, por último, una TI del $Os^{II} \rightarrow Ru^{III}$. La primera la asignamos a la banda en 390 nm, por analogía a la encontrada en el monómero;²⁰ y la segunda a la banda en 540 nm. La tercera banda, análoga a la del $[(NC)_5Os^{II}-CN-Ru^{III}(NH_3)_5]^-$ que está en 830 nm, no se observa en el visible, ya que la presencia de NO_2^- en lugar de uno de los CN^- la corre aún a menos energía.

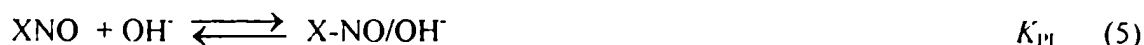
Encontramos que la reacción de adición de OH^- es reversible al acidificar la solución. Teniendo en cuenta los trabajos realizados para los monómeros con $M = Fe$,⁹⁵ Ru ,⁹⁶ y Os ²⁰ y otros complejos d^6 de bajo espín,⁹⁷ se postula la siguiente reacción general:



donde $X = Os(CN)_5$; $(NH_3)_5Ru^{II}-NC-Os(CN)_4$; $(NH_3)_5Ru^{III}-NC-Os(CN)_4$.

La ley de velocidad encontrada es: $v = \frac{d[XNO_2^{(2-n)-}]}{dt} = k_{obs}[XNO^n]$,

y se postula, también en base a los trabajos anteriores, el siguiente mecanismo:



donde la expresión de k_{obs} viene dada por:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}^-} \left([\text{OH}^-] + \frac{1}{[\text{OH}^-] K_{\text{eq}}} \right) \quad (8)$$

con $k_{\text{OH}^-} = K_{\text{PI}} k_6$ y $K_{\text{eq}} = K_{\text{PI}} k_6 K_7$ (ref. 20)

Para concentraciones de OH^- suficientemente altas el segundo término es despreciable y la expresión de k_{obs} se simplifica a $k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$. El valor de k_{OH^-} es un indicador de la constante de velocidad nucleofílica para el paso elemental, k_6 (multiplicada por un factor que va a cambiar con las cargas de los reactivos). Para el $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, la k_{OH^-} medida en este trabajo fue $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($1,37 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ según ref. 20). Para el $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NC-Os}^{\text{II}}\text{NO}]$ la disminución en la v_{NO} encontrada tanto en IR como en Raman indican que la carga positiva sobre el NO^+ es menor. Este efecto debería disminuir su capacidad nucleofílica, mientras que su carga neta 0 podría favorecer la formación del par iónico respecto del monómero (que tiene carga -2). El valor de k_{OH^-} medida para este compuesto es $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, levemente menor que para el monómero. Esto indica que el efecto de unión al Ru^{II} , que aumenta la densidad electrónica sobre el "NO", es más fuerte que el de la carga, que en este caso favorecería la formación del par iónico respecto del monómero. Por otra parte, los primeros ensayos realizados sobre el $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NC-Os}^{\text{II}}\text{NO}]^-$ mostraron que al usar una $[\text{OH}^-]$ similar a la de los ensayos anteriores (0,5-1 M) la velocidad de reacción es tan alta que no puede medirse por métodos convencionales. Se buscaron las condiciones experimentales adecuadas y se encontró que manteniendo la $[\text{OH}^-]$ constante (con solución reguladora de bórax) se puede medir la

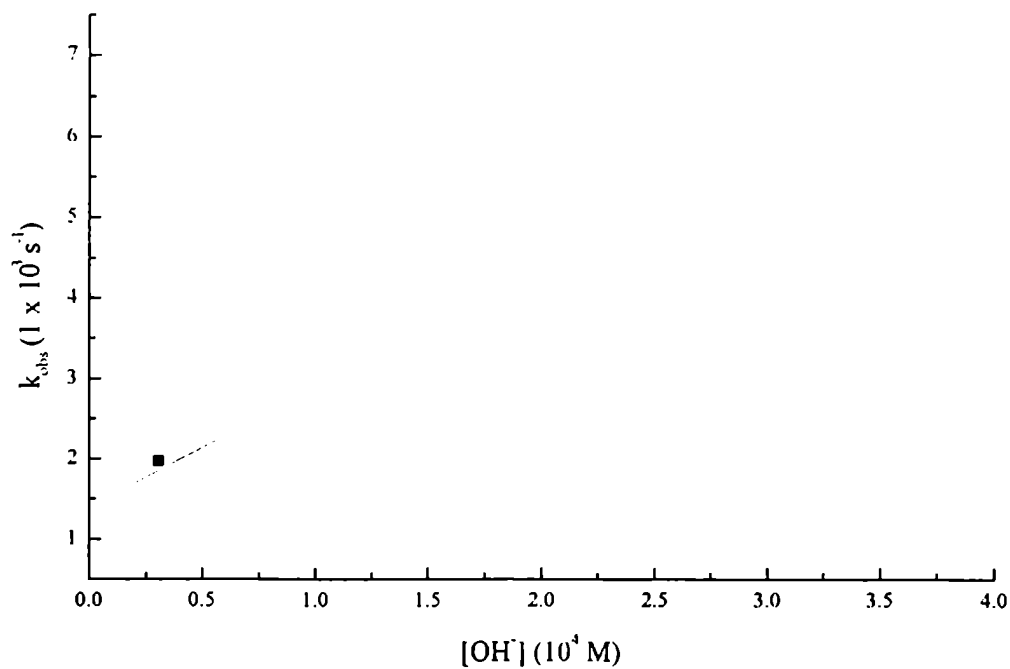


Figura 5.6 k_{obs} en función de la $[\text{OH}^-]$ para la reacción entre $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]^-$ y OH^- .

Tabla 5.5 Valores de la constante cinética de adición de OH^- para el monómero y los dímeros con $\text{M} = \text{Os}$.

Compuesto	$k_{\text{OH}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	$1,4 \times 10^{-4}$
$[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]$	$1,2 \times 10^{-4}$
$[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]^+$	15

velocidad de adición de OH^- para $\text{pH} \leq 10,35$. En la Figura 5.6 se graficó el valor de k_{obs} vs $[\text{OH}^-]$, lo que permite obtener el valor de k_{OH^-} para el $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]^+$, $15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (en la Tabla 5.5 se agrupan los distintos valores de k_{OH^-}). Si bien en este caso la K_{PI} también es más favorable que en el monómero, su magnitud no justifica la diferencia de 5 órdenes de magnitud respecto al $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]$. Esta diferencia se debe evidentemente al aumento de la electrofiliidad del NO^+ por efecto de su unión al Ru^{III} . Cabe hacer notar que el factor de 10^5 es significativamente mayor que el hallado por Wrighton para la adición de bases en el carbonilo coordinado (ca. 10^3).⁸⁷ Factores de 10^5 - 10^6 se encontraron en la hidrólisis de nitrilos coordinados a $\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5$, pero, en estos casos, el centro reactivo es adyacente al centro metálico redox.⁹⁸

5.4 Conclusiones

Se caracterizaron en solución todas las especies de la serie $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ con M = Fe, Ru y Os encontrando en todas la misma estequiometría de formación. La oxidación con un equivalente de peroxidisulfato permitió generar las especies oxidadas en el rutenio.

La exaltación por resonancia de las frecuencias de vibración asignadas al CN puente y al NO^+ en las experiencias de Raman realizadas para el $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}\text{NO}]$ respaldan las estructuras propuestas para los compuestos y las asignaciones realizadas en los espectros visibles mostrando la buena comunicación electrónica en el fragmento $[\text{Ru}-\text{NC}-\text{OsNO}]$.

Los resultados de las experiencias de IR y de Raman permitieron completar la caracterización del $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^-$ mostrando corrimientos de las frecuencias de vibración del CN⁻ y el NO⁺ a mayores frecuencias al desaparecer el efecto de retrodonación π cuando el rutenio está oxidado.

La unión del $[Os(CN)_5NO]^{2-}$ al centro de Ru altera la electrofiliidad del NO⁺ en los dímeros según el estado de oxidación del Ru, pues la reactividad del $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]$ está controlada por la densidad de carga en el fragmento $\{Os-N^+-O\}$. Para el $[Ru^{II}-NC-Os^{II}NO]$ el efecto de retrodonación π que ejerce el Ru^{II} compensa la carga positiva generada sobre el N por coordinación con el Ru^{II}(NH₃)₅. Sin embargo el $[Ru^{III}-NC-Os^{II}NO]^-$ reacciona 5 órdenes de magnitud más rápido frente a OH⁻: la carga +3 del Ru aumenta la carga positiva sobre el N del "NO" y, ahora, el efecto de retrodonación π está inhibido, pues el Ru^{III} es un débil dador π . Este incremento tan marcado en la reactividad muestra el uso de una especie con un metal electroactivo operando como un dispositivo que se puede activar o desactivar alterando la reactividad química, en este caso la electrofiliidad del NO⁺ coordinado.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Dentro de la novedosa temática de los sistemas supramoleculares, hemos focalizado nuestros estudios en compuestos binucleares con fragmentos asimétricos, puenteados por cianuro. Hemos efectuado la síntesis de nuevos compuestos, en líneas preestablecidas, junto a una caracterización química y espectroscópica completa, que incluyó técnicas no convencionales como la espectroscopía Raman resonante.

Los complejos estudiados fueron además caracterizados termodinámica y cinéticamente. Las especies 1:1 forman complejos robustos que, en condiciones adecuadas, pueden formar agregados tri- y polinucleares, que fueron caracterizados parcialmente.

Hemos encontrado que el cianuro es un ligante moderadamente eficaz en el acoplamiento de los centros metálicos. Esto permite considerar a los compuestos puenteados por cianuro como un grupo especial dentro de los llamados de “valencia localizada” ya los valores del parámetro de acoplamiento electrónico ($1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) son significativamente mayores que los encontrados para compuestos de esta clase con otros ligandos puente ($50\text{-}780\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, su espectroscopía de intervalencia es acorde con el modelo de Hush.

Las propiedades espectroscópicas (IR, UV-VIS, NIR, Raman) y electroquímicas de los dímeros fueron interpretadas en términos de las propiedades de los fragmentos correspondientes. Además de efectos intramoleculares, hemos puesto en evidencia efectos intermoleculares (interacciones entre los grupos amino de un complejo con los cianuros del otro). Estas interacciones específicas demostraron también ser importantes para interpretar cuantitativamente las constantes de velocidad en el ataque del

peroxidisulfato sobre el centro metálico $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$. Los estudios cinéticos y mecanísticos mostraron que dicho centro es capaz de “asistir” la oxidación del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$, siendo que este último proceso es lento en ausencia del Ru^{II} vecino. Por lo tanto hemos demostrado que el complejo cianurado es capaz de operar por una vía mecanística similar a la de otros $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-L-Fe}(\text{CN})_5]$ en las que el L tiene propiedades poco o nada comunicantes.

El campo de la estructura y reactividad de compuestos supramoleculares es sumamente vasto y el presente constituye un aporte en profundidad para sistemas que vienen motivando el interés de muchos autores. Algunos aspectos de las mediciones espectroscópicas requieren de estudios complementarios, en particular la realización de cálculos teóricos que incluyan poblaciones de Mülliken, para corroborar los desplazamientos de densidad electrónica que surgen de las distintas estructuras en los complejos, los cuales a veces no pueden ser interpretados sin ambigüedad por simple comparación con sistemas relacionados.

Finalmente, al incluir al “NO” coordinado en un complejo binuclear, pudimos apreciar la notoria variación en la reactividad del mismo frente a la adición de bases (OH) cuando se altera la carga del centro metálico vecino. Este importante cambio en la velocidad de reacción, del cual no existen muchos ejemplos en la literatura, requiere de la buena comunicación electrónica que el CN^- establece entre el centro metálico reactivo y el distante. Esta comprobación abre caminos para estudiar más sistemáticamente estos efectos por cambios de sustituyentes, extensión del sistema binuclear a polinuclear y/o efectos de solvente. También la inclusión de estos compuestos en sistemas heterogéneos

(superficies, electrodos) podría permitir, en un futuro, un control más fino de la reactividad en centros distantes.*

* Parte del material incluido en este trabajo de tesis ha servido de base para las siguientes publicaciones:

- "Properties of the mixed-valence binuclear complex ion, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{4+}$ ", Paula Forlano, Luis M. Baraldo, José A. Olabe, Carlos O. Della Védova, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 223, 37.

- "Mixed-valence cyano-bridged complexes containing $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4+}$ (M = Fe, Ru, Os) and $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^-$: synthesis, spectroscopic and kinetic characterisation", Paula Forlano, Fabio D. Cukiernik, Olivier Poizat, José A. Olabe, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 1595.

"Intramolecular electron-transfer assistance in the redox reaction of (μ -Cyano)pentaammineruthenium(III)pentacyanoferrate(II). Role of the Electronic Isomer and of the Specific Donor-Acceptor Interactions", Paula Forlano, Alejandro R. Parise, Mariela Videla, José A. Olabe, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5642.

- "Remote Control of NO Reactivity through Redox Switching in Binuclear Cyano-Bridged Complexes", Paula Forlano, Alejandro R. Parise, José A. Olabe, enviado en diciembre de 1997 al *J. Am. Chem. Soc.*

Apéndice I

**Cálculos basados en métodos de
dispersión Raman intensificada por
resonancia**

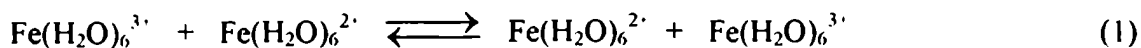
AI.1 Introducción

En el estudio de las reacciones de transferencia de carga, uno de los elementos claves es una estimación precisa de los efectos de reorganización electrónica. Estos efectos tienen una contribución “interna”, referida a los cambios geométricos en el complejo al ir del estado reducido al oxidado, y otra “externa”, relacionada con la reorientación del solvente en el mismo proceso. La transferencia de carga requiere el desplazamiento de coordenadas (compresión y estiramiento de uniones, que cambian con el estado de oxidación) y está acompañada generalmente por activación vibracional. El uso de procesos ópticos ha ayudado a comprender la cinética de transferencia electrónica a nivel molecular (teoría desarrollada por Hush, Apéndice II).⁷

Recientemente, se ha desarrollado el uso del análisis de la dispersión Raman intensificada por resonancia dependiente del tiempo, que permite el cálculo de las magnitudes de los desplazamientos de las longitudes de unión ($|\Delta a|$) y las componentes individuales de la barrera de energía (χ_i) para reacciones de transferencia de carga. Este análisis lleva a una descripción completa (modo a modo) de los cambios en la estructura vibracional que acompañan a las reacciones de transferencia de carga y, por lo tanto, a una descripción completa de la barrera de activación vibracional a esa transferencia.

En este apéndice se describirán brevemente las bases teóricas, las aproximaciones realizadas y la forma en que se realizan los cálculos para obtener $|\Delta a|$ y χ_i basados en la ref. 77.

Tomemos como ejemplo la reacción (1),



En este caso la barrera vibracional puede calcularse de dos formas:

a) Conociendo los desplazamientos de coordenadas normales adimensionales (Δ_k) y las frecuencias de vibración (ν_k),

$$\Delta G^*_{\nu} = \frac{1}{8} \sum_k \Delta_k^2 \nu_k \quad (2)$$

b) Conociendo los valores de desplazamiento de unión (Δa_j) y las constantes de fuerza (f_j) para la activación de la unión,

$$\Delta G^*_{\nu} = \frac{1}{8} \sum_j b_j (\Delta a_j)^2 f_j^2 \quad (3)$$

donde b es el número de uniones equivalentes desplazadas (12 enlaces Fe-O para el caso estudiado).

En estas dos últimas ecuaciones las sumatorias son sobre todos los modos o uniones desplazadas. Para que puedan interconvertirse, se requiere un análisis de coordenadas normales, de tal manera que los desplazamientos de los modos puedan ser particionados correctamente entre todas la uniones afectadas o en alguna forma de aproximación de modos locales (es decir correspondencia entre modos particulares y uniones particulares). Si esto último es posible, se obtiene que:

$$|\Delta a| = (\Delta_k^2 h / \mu \omega b)^{1/2} \quad (4)$$

$$f = 4\pi^2 \nu^2 c \mu \quad (5)$$

donde h es la constante de Planck, μ es la masa reducida, ω es 2π veces la frecuencia vibracional y c es la velocidad de la luz.

Si existe una fuerza impulsora termodinámica neta (ΔG), la barrera efectiva [$\Delta G^*(ef)$] se modificará de la siguiente forma:

$$\Delta G^*(ef) = (2\Delta G^* + \Delta G)^2 / 4\Delta G^* \quad (6)$$

A partir de este tratamiento teórico simple, el objetivo es obtener estimaciones confiables de las constantes de fuerza y de los desplazamientos de las uniones o coordenadas normales y, luego, emplear esto para interpretar o predecir los efectos de los cambios estructurales asociados con la transferencia electrónica.

Algunas de las ventajas de la técnica de la intensificación de la dispersión Raman dependiente del tiempo para estimar los Δa frente a técnicas tradicionales como el estudio de rayos X o EXAFS son que no necesita el crecimiento ni la manipulación de cristales, que pueden ser complicados para algunos sistemas, ni requiere estabilidad química para ambas partes de la cupla redox.

A.I.2 Análisis de la dispersión Raman intensificada por resonancia dependiente del tiempo

Desde el punto de vista teórico, el método dependiente del tiempo ha sido desarrollado y popularizado fundamentalmente por Heller y sus colaboradores,^{44,99-100} con contribuciones importantes de Morris y Woodruff y de Champion.¹⁰¹⁻¹⁰² La excitación Raman en o cerca de la resonancia lleva a la proyección de un paquete de onda en un estado excitado de superficie de energía potencial (ver Figura AI.1). La evolución de este paquete de onda en el dominio del tiempo lleva a un solapamiento dependiente del tiempo con una función de onda vibracional en la superficie electrónica superior. En el límite de la “dinámica de tiempo corto” (alcanzado experimentalmente en condiciones de pre o post-resonancia) la magnitud del solapamiento en un determinado tiempo, para un modo específico, depende de la pendiente relativa de la superficie de energía potencial superior y su “desplazamiento horizontal” respecto de la inferior. Esto es importante porque el grado de solapamiento define la polarizabilidad Raman que define a su vez la

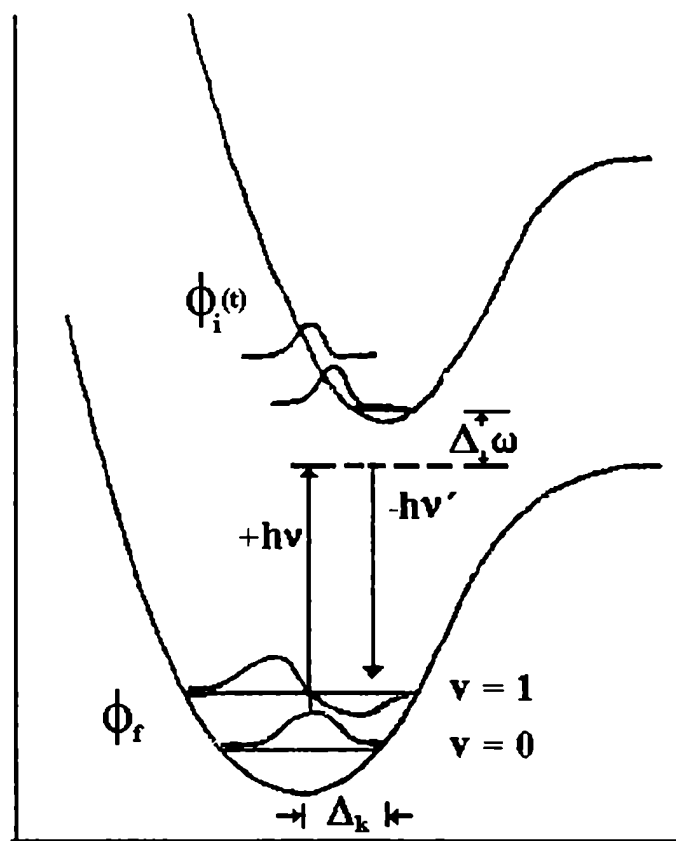


Figura AI.1 Descripción esquemática del análisis de la dispersión Raman dependiente del tiempo tomada de la ref. 77. $\Delta\omega$ es la diferencia de energía entre el estado excitado virtual y la superficie potencial real del estado excitado. $\phi_i(t)$ es el paquete de onda inicial propagado en el tiempo en la superficie superior. Su solapamiento dependiente del tiempo con ϕ_f (el estado vibracionalmente excitado final de la superficie electrónica fundamental) define la polarizabilidad Raman.

intensidad para la dispersión Raman intensificada electrónicamente. La esencia del tratamiento dependiente del tiempo es mostrar que lleva a una importante simplificación de la expresión convencional de la polarizabilidad de Raman resonante y, con eso, a una gran disminución en el tiempo computacional. El requisito para alcanzar una dispersión Raman eficiente es lograr un buen solapamiento entre la evolución temporal (superficie superior de la Figura AI.1) del estado inicial [$\phi_i(t)$] y el estado final (ϕ_f) vibracionalmente excitado ($\nu = 1$; superficie inferior de la Figura AI.1). A tiempo cero el solapamiento es cero (existe un nodo para $\nu = 1$) y la exaltación está ausente. A medida que el paquete de onda se mueve crece el solapamiento y se exalta la dispersión. El movimiento del paquete de onda está determinado por cuán cercanamente se aproxima a la resonancia. Un resumen matemático simple es el siguiente:

$$\alpha_{fi}(\omega_i) = \text{constante} \times \int_0^{\infty} e^{i\Delta\omega - \Gamma t} \langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle dt \quad (7)$$

donde α_{fi} es el tensor polarizabilidad Raman, $\Delta\omega$ es la diferencia entre la frecuencia incidente (ω_i) y la frecuencia de la transición electrónica resonante, Γ es el factor de amortiguación, $i^2 = -1$, los subíndices i y f indican parámetros iniciales y finales y t es el tiempo.

La información estructural se obtiene a partir de este análisis teniendo en cuenta dos aspectos: a) el solapamiento a cualquier tiempo determinado, para cualquier modo específico, depende de la pendiente relativa de la superficie de energía potencial superior y de su desplazamiento horizontal respecto de la inferior b) la intensidad de la dispersión para un modo particular es proporcional al cuadrado de la polarizabilidad. Considerando que, para cada modo particular, la pendiente de la superficie y el desplazamiento horizontal superior-inferior definen la constante de fuerza vibracional y la coordenada de desplazamiento adimensional (Δ), respectivamente, pueden extraerse estas cantidades de

las medidas de las intensidades Raman relativas bajo condiciones de intensificación por resonancia. La ecuación clave, deducida por Heller y Tannor⁴⁴ es:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\omega_{1e}^2 \Delta_1^2 \omega_{2g}}{\omega_{2e}^2 \Delta_2^2 \omega_{1g}} \quad (8)$$

donde I_1 e I_2 son las intensidades de dispersión Raman de los modos 1 y 2, ω es 2π veces la frecuencia vibracional (ν) y los índices e y g designan las superficies de energía potencial para los estados excitado y fundamental, respectivamente.

Si al producirse la excitación electrónica no hay cambios en las frecuencias de vibración, o los cambios son tan pequeños que pueden despreciarse, la ecuación anterior puede simplificarse a :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\Delta_1^2 \omega_1^2}{\Delta_2^2 \omega_2^2} \quad (9)$$

ω se refiere ahora a las frecuencias del estado fundamental. Las ecuaciones (8) y (9) permiten obtener un desplazamiento relativo de coordenadas normales:

$$2\sigma^2 = \sum_k \Delta_k^2 \nu_k^2 \quad (10)$$

donde $8\sigma^2$ es el cuadrado del ancho a una altura de 1/e (37%) de la banda de absorción electrónica y la sumatoria se realiza sobre todos los modos que muestran intensidad significativa en el espectro Raman. Finalmente, en aquellos casos en los que la aproximación de modo local sea apropiada, la ecuación (4) permite convertir los valores de Δ en distorsiones de unión absolutas ($|\Delta a|$).

Para relacionar los parámetros estructurales con las energías de activación podemos recurrir a la expresión habitual de ΔG^* en términos de la energía de reorganización vertical, χ :

$$4\Delta G^* = \chi \quad (11)$$

donde ΔG^* es la energía libre de activación en ausencia de una fuerza impulsora. Con esta definición y las ecuaciones (2), (3) y (11), χ está dada por:

$$\chi_v = \frac{1}{2} \sum_k \Delta_k^2 \nu_k = \frac{1}{2} \sum_j b_j (\Delta a)_j^2 f_j \quad (12)$$

Asimismo, las contribuciones individuales de las coordenadas normales a la energía de reorganización vertical están dadas por:

$$\chi_k = (1/2) \Delta_k^2 \nu_k \quad (13)$$

En consecuencia, este análisis de la dispersión Raman permite determinar todos los desplazamientos de coordenadas normales, todos los desplazamientos de unión, todas las constantes de fuerza y todas las componentes individuales de la energía de reorganización vibracional para una transición electrónica dada.

Sin embargo, los valores de Δa basados en mediciones Raman pueden tener un error de *ca.* 20% debido al acoplamiento espín-orbital y las contribuciones del solvente a σ^2 (ec. 10).

AI.3 Cálculos para reacciones de transferencias de carga asistidas por puente

Para mostrar explícitamente la forma en que se calculan los parámetros a partir de los espectros Raman intensificados por resonancia, se eligió el ejemplo de un compuesto estrechamente relacionado estudiado por Hupp y colaboradores,⁵⁸ el $(\text{NC})_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5^{1-} \xrightarrow{h\nu} (\text{NC})_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-CN-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5^{1-}$.

El máximo de su banda de intervalencia en H_2O está en 684 nm y la excitación con láser de 514,5 nm (post-resonancia) muestra una exaltación de la dispersión Raman. La información Raman sobre este compuesto se agrupa en la Tabla AI.1. Las columnas 2 y 3 de esta Tabla son datos tomados en forma directa del espectro. Las asignaciones se

realizaron teniendo en cuenta los espectros de los monómeros y de otros dimeros relacionados. La cuarta y quinta columna se calculan de la siguiente forma: tomando como referencia a la banda nro. 5 y usando la ecuación (9):

$$\frac{\Delta_i^2}{\Delta_{ref}^2} = \frac{I_{ref} 4\pi^2 v_{ref}^2}{4\pi^2 v_i^2} = \frac{I_{rel} v_{ref}^2}{v_i^2}$$

Reemplazando esta última expresión en la ecuación (10):

$$2\sigma^2 = \sum_k \frac{\Delta_{ref}^2 I_{rel} v_{ref}^2 v_i^2}{v_i^2}$$

entonces,

$$\frac{2\sigma^2}{\Delta_{ref}^2} = \sum_i I_{rel,i} v_{ref}^2$$

donde σ es un dato experimental y vale 1905 cm^{-1} , por lo tanto,

$$\Delta_{ref}^2 = \frac{2\sigma^2}{\sum_i I_{rel,i} v_{ref}^2} = 1,408$$

Con este resultado se pueden calcular los $\Delta_i^2 = \frac{\Delta_{ref}^2 I_{rel} v_{ref}^2}{v_i^2}$ que se necesitan para

calcular cada Δa_i (ec. 4) y cada χ_i (ec. 13).

Se muestran a continuación dos ejemplos de cálculo de estos parámetros:

a) Para la banda número 1: $\mu = 6,46 \text{ g/mol}$, $b = 1$, $v = 2118 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_1^2 = 0,8687$ y, usando las ec. (4) y (13),

$$|\Delta a_1| = \left[\frac{0,8686 h N_A}{(6,46 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})(211800 \text{ m}^{-1}) b c} \right]^{1/2} \frac{10^{10}}{2\pi} = 0,046 \text{ donde } h \text{ es la constante}$$

de Planck, N_A es la constante de Avogadro y c es la velocidad de la luz.

$$\chi_1 = \frac{1}{2} \Delta_1^2 v_1 = 920 \text{ cm}^{-1}$$

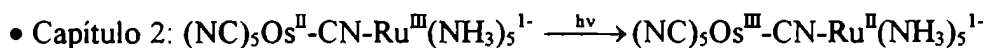
b) Para la banda número 2: $\mu = 6,46 \text{ g/mol}$, $b = 5$, $v = 2077 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_1^2 = 0,2407$

$$|\Delta_{a2}| = \left[\frac{0,2407hN_A}{(6,46 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})(207700 \text{ m}^{-1})b c} \right]^{1/2} \frac{10^{10}}{2\pi} = 0,012$$

$$\chi_2 = 1/2 \Delta_2^2 \nu_2 = 250 \text{ cm}^{-1}$$

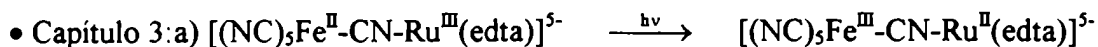
Con los datos de la Tabla AI.1, y usando la ec. (12), obtenemos la energía de reorganización vertical total, $\chi_v = 3970 \text{ cm}^{-1}$. En este compuesto, entonces, la contribución de la vibración asociada con el ligando puente es del 23 %.

Para los sistemas que estudiamos se tiene:

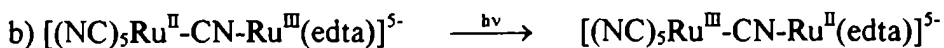


λ_{max} (de la TI) = 830 nm, $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ (post-resonancia) y 2 bandas con intensidad significativa en el espectro Raman (los parámetros respectivos están en la segunda y tercera columna de la Tabla AI.2).

De la misma forma que en el ejemplo anterior se calcularon $\Delta_1^2 = 1,4$ y $\Delta_2^2 = 0,56$ y con ellos los Δa_i y χ_i respectivos. Lamentablemente, al ser muy baja la solubilidad del compuesto en agua, no pudimos observar las bandas correspondientes a los otros modos involucrados en la transferencia electrónica.



λ_{max} (de la TI) = 940 nm, $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ (post-resonancia) y 18 bandas con intensidad significativa en el espectro Raman (los parámetros respectivos están en la segunda y tercera columna de la Tabla AI.3)



λ_{max} (de la TI) = 674 nm, $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ (post-resonancia) y 15 bandas con intensidad significativa en el espectro Raman = 15 (los parámetros respectivos están en la segunda y tercera columna de la Tabla AI.4).

Las Tablas AI.3 y AI.4 muestran que en los compuestos analizados en el Capítulo 3 se intensifican por resonancia modos pertenecientes a ambos extremos de los iones de valencia mixta. Las asignaciones de los modos de vibración de los CN⁻ ya fueron discutidas y las de otros modos se realizaron teniendo en cuenta las encontradas para sus monómeros en la bibliografía.^{56,103} Estas asignaciones no son suficientes para calcular las Δa_i y χ_i correspondientes a todos los modos, y esos cálculos escapan al objetivo de este trabajo; pero la contribución del CN⁻ puente a la barrera de reorganización vertical sí puede calcularse. Para el [(NC)₅Fe^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]⁵⁻ $\chi_v = 3006 \text{ cm}^{-1}$ y la $\nu_{\text{CN}}^{\text{pte}}$ contribuye un 19,3%; para el [(NC)₅Ru^{II}-CN-Ru^{III}(edta)]⁵⁻ $\chi_v = 4700 \text{ cm}^{-1}$ y la $\nu_{\text{CN}}^{\text{pte}}$ contribuye un 30 %. Entonces, aunque los parámetros calculados pueden tener un error de hasta el 20%, encontramos que la contribución a la barrera de energía de reorganización asociada al CN⁻ puente es del $(25 \pm 5)\%$ para todos los compuestos analizados.

Tabla AI.1 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(\text{NC})_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ (tomados de la ref. 58).

Nro.	Modo (cm ⁻¹)	Intensidad relativa	$ \Delta a $ (Å)	χ_i (cm ⁻¹)	Asignación	
1	2118	11	0,046	920	$\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$	
2	2077	3,0	0,012	250	$\nu_{\text{CN}}^{\text{term}}$	
3	565	1,9	0,035	580	$\nu_{\text{M-C}}^{\text{term}}$	y
4	539	2,1	0,078	660	$\nu_{\text{M-C}}^{\text{ptc}}$	$\delta_{\text{M-CN}}$
5	492	1,0	0,039	350	$\nu_{\text{M-NH}_3}$	
6	470	0,54	0,061	190	$\nu_{\text{M-NH}_3}^{\text{axial}}$	
7	355	0,36	0,061	170	$\nu_{\text{M-NC}}$	
8	270	1,4		860	$\delta_{\text{H}_3\text{N-M-NH}_3}$	

Tabla AI.2 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$.

Nro.	Modo (cm ⁻¹)	Intensidad relativa	$ \Delta a $ (Å)	χ_i (cm ⁻¹)	Asignación
1	2130	3	0,060	1566	$\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$
2	2040	1	0,017	571,2	$\nu_{\text{CN}}^{\text{term}}$

Tabla AI.3 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$.

Nro.	Modo (cm^{-1})	Intensidad relativa	b	$ \Delta a $ (Å)	χ_i (cm^{-1})	Asignación
1	2104	2,47	1	0,036	580	$\text{V}_{\text{CN}}^{\text{pic}}$
2	2093	2,07	1	0,034	489	$\text{V}_{\text{CN}}^{\text{axial}}$
3	2059	1	4	0,012	240	$\text{V}_{\text{CN}}^{\text{ccuat}}$
4	1637	0,87				$\text{V}_{\text{COO-Ru}}$
5	1418	0,12				
6	1279	0,26				Ru-(edta)
7	1146	0,05				Ru-(edta)
8	1091	0,05				Ru-(edta)
9	1008	0,04				Ru-(edta)
10	950	0,45				Ru-(edta)
11	926	0,27				Ru-(edta)
12	912	0,24				Ru-(edta)
13	763	0,07				
14	589	0,19				$(\nu + \delta)_{\text{Fe-C}\equiv\text{N}}$
15	508	0,07				
16	462	0,09				
17	392	0,14				$\text{V}_{\text{Ru-N}\equiv\text{C}}$
18	293	0,09				$\delta_{\text{O-Ru-N(edta)}}$

Tabla AI.4 Parámetros de transferencia de carga estructurales y de Franck-Condon para el $[(\text{NC})_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]^{5-}$

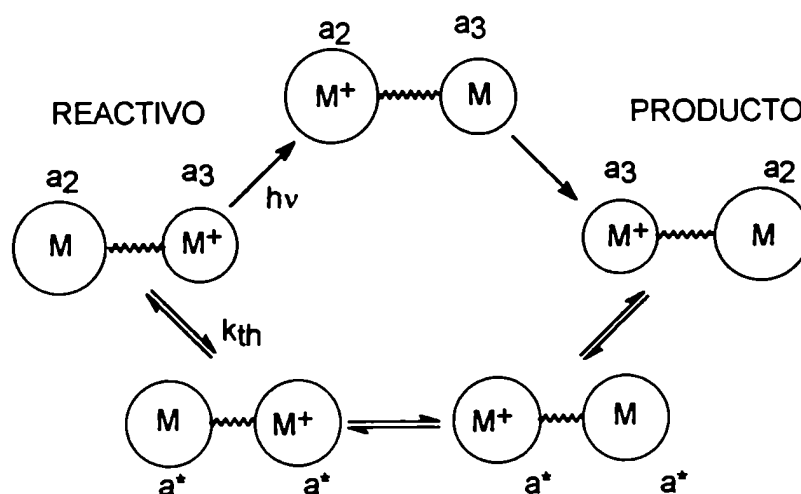
nro.	Modo (cm^{-1})	Intensidad relativa	b	$ \Delta a $ (Å)	λ_i (cm^{-1})	Asignación
1	2126	2,25	1	0,056	1410	$\nu_{\text{CN}}^{\text{ptc}}$
2	2110	1	1	0,038	631	$\nu_{\text{CN}}^{\text{axial}}$
3	2070	0,5	4	0,017	482	$\nu_{\text{CN}}^{\text{ecuat}}$
4	1278	2,1				Ru-(edta)
5	1150	0,23				Ru-(edta)
6	1094	0,23				Ru-(edta)
7	952	0,3				Ru-(edta)
8	930	0,9				Ru-(edta)
9	915	0,8				Ru-(edta)
10	743	0,23				
11	551	1				$(\nu + \delta)_{\text{Ru-C}\equiv\text{N}}$
12	396	1,5				$\nu_{\text{Ru-N}\equiv\text{C}}$
13	367	1				$\nu_{\text{Ru-N}\equiv\text{C}}$
14	297	4,1				$\delta_{\text{N-Ru-N(edta)}}$
15	236	0,8				$\delta_{\text{O-Ru-N(edta)}}$

Apéndice II

**El modelo de Hush para la interpretación
de las transiciones de intervalencia**

Una transferencia de intervalencia (TI) es una transición óptica que involucra la transferencia de un electrón desde un sitio donador hacia otro aceptor, ambos metálicos, que poseen más de un estado de oxidación accesible. Cuando se produce una TI óptica, hay también un proceso asociado térmicamente activado. La teoría de ambos procesos está estrechamente vinculada y, por lo tanto, es posible correlacionar la cinética y la termodinámica de la transferencia electrónica entre iones metálicos, tanto en procesos térmicos como fotoinducidos.⁷

En un esquema muy simple se pueden representar estos dos procesos para un compuesto binuclear de valencia mixta con estados de oxidación que difieren en una unidad de carga (en nuestros compuestos los estados son 2 y 3), donde los círculos representan la esfera de coordinación metal-ligando y \sim el ligando puente entre ambos:⁸



La ruta superior de reactivos a productos es la transferencia electrónica óptica o inducida por luz: se produce una transferencia electrónica estando los compuestos en sus configuraciones iniciales, la energía necesaria para este proceso es la que da la luz y el producto estará en un estado vibracionalmente excitado. La ruta inferior muestra el camino térmico, en el que el reordenamiento de los ligandos y el solvente precede al paso de transferencia electrónica, constituyendo la barrera de activación del proceso.

Otra forma de representar estos dos procesos es a través de diagramas de configuración de energía potencial. El caso más simple para una transferencia electrónica en la cual el electrón está acoplado entre el donador y el aceptor por un oscilador que tiene la misma frecuencia en los estados inicial y final se ve en la Figura AII.1 (la curva de la izquierda es para el estado inicial, $M \sim M^+$, y la de la derecha para el estado final, $M^+ \sim M$). La transición vertical entre los estados inicial y final (E_{op}) es la energía requerida para fotoexcitar un electrón entre los estados. La ruta de transferencia electrónica térmica surge del acoplamiento vibrónico de los estados inicial y final y tiene una energía de activación E_{th} . La Figura AII.1 muestra las curvas de energía potencial para casos simétricos (a), como el complejo $[(NH_3)_5Ru^{II}-4,4'bpy-Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}$ y asimétricos (b) como los discutidos en este trabajo, que incluyen a ΔE° , la variación de energía asociada con la transferencia electrónica.

Cuando interactúan un donador y un aceptor, los estados inicial y final se mezclan y esto causa una modificación de las curvas de energía potencial (Figura AII.2). La teoría de Marcus de la velocidad de las reacciones de transferencia electrónica bimolecular¹⁰⁴ usa estos conceptos para desarrollar la dependencia de E_{th} con la naturaleza de los complejos donador-aceptor débilmente acoplados. Fue Hush⁷ el que aplicó estas ideas al problema de las transiciones de intervalencia y, para el caso de complejos débilmente acoplados (con valores de H_{ab} pequeños, ver más adelante), derivó las siguientes relaciones:

$$E_{op} = \lambda + \Delta E^\circ = 2(\lambda E_{th})^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta \bar{\nu}_{1/2} = [2310(\bar{\nu}_{max} - \Delta E^\circ)]^{1/2} \quad (2)$$

donde $E^{th} = (\lambda + \Delta E^\circ)^2/4\lambda$, $k_{th} = \kappa \nu_n \exp(-\Delta G^*_{th}/RT)$, $\Delta \bar{\nu}_{1,2}$ es el ancho de banda cuando la absorción vale la mitad de su valor máximo y ΔE° vale 0 para complejos simétricos.

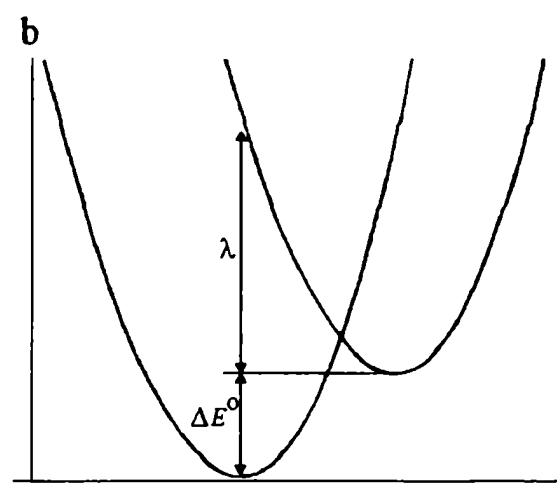
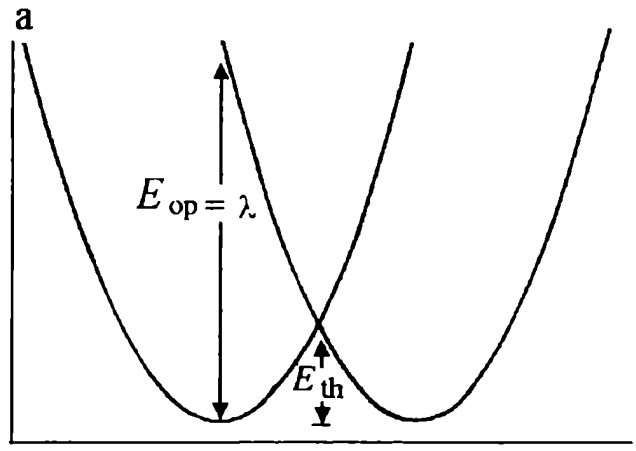


Figura AII.1 Curvas de energía potencial en función de la configuración nuclear para los estados inicial y final de sistemas de valencia mixta simétricos (a) y asimétricos (b).

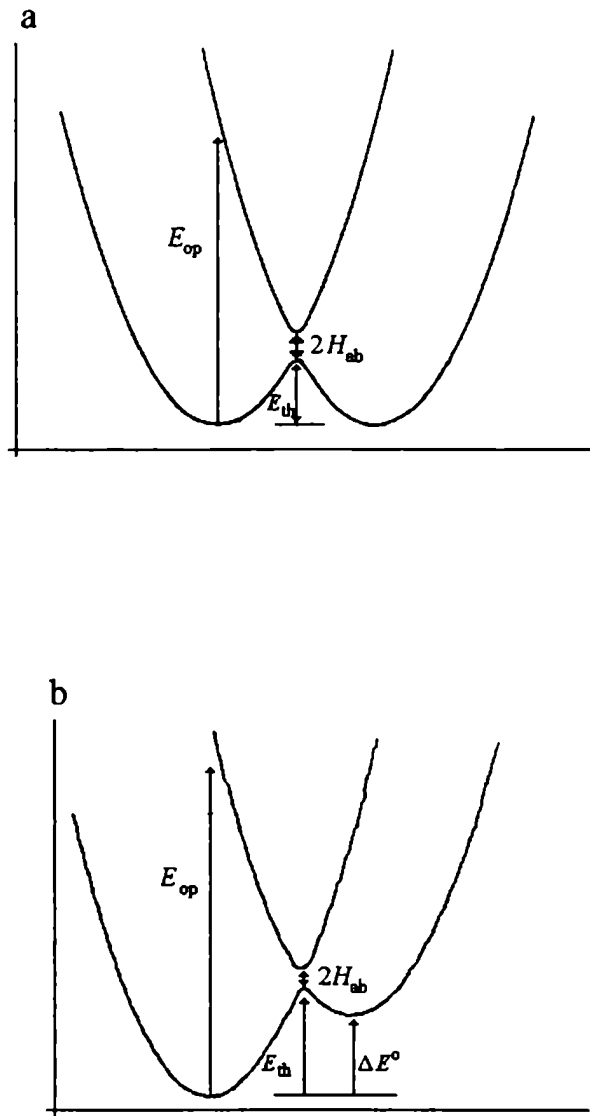


Figura AII.2 Curvas de energía potencial en función de la configuración nuclear modificadas por la mezcla de los estados inicial y final para sistemas de valencia mixta simétricos (a) y asimétricos (b).

El máximo de absorción está relacionado con la barrera de transferencia térmica y por lo tanto es función de la variación de la distancia metal-ligando, la distancia metal-metal, el tamaño de las esferas de coordinación y el solvente. La relación entre la posición de la banda y las propiedades del solvente está dada por las ecuaciones 3 a 5:

$$E_{op} = E_{in} + E_{ext} \quad (3)$$

$$E_{in} = n \left(\frac{2f_2 f_3}{f_2 + f_3} \right) (d_2^0 - d_3^0) \quad (4)$$

$$E_{ext} = e^2 \left(\frac{1}{2a_2} + \frac{1}{2a_3} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (5)$$

a_2 , a_3 y f_2 , f_3 son las distancias M-L y las constantes de fuerza para los metales en los estados reducido y oxidado respectivamente, r es la separación entre los centros metálicos y D_{op} y D_s son las constantes dieléctricas óptica y estática del solvente. La ecuación (3) indica que E_{op} puede “descomponerse” en un cambio energético asociado a modos internos (E_{in}) y en otro asociado a cambios en los modos de ordenamiento del solvente (E_{ext}). Por otra parte el uso de la ecuación (5) está asociado con la existencia de una especie disuelta en un medio dieléctrico continuo que, por ende, no despliega interacciones específicas.

Para los casos de acoplamiento débil, Hush mostró que la intensidad de la TI está relacionada con el grado de acoplamiento electrónico entre el donador y el aceptor. La deducción comienza considerando la expresión teórica para la fuerza del oscilador,¹⁰

$$f = 1,085 \times 10^{11} G \bar{\nu}_{max} D \quad (6)$$

donde G se refiere a la degeneración de los estados involucrados, $\bar{\nu}_{max}$ es la energía de la TI en cm^{-1} para el valor máximo del coeficiente de extinción, ϵ_{max} y D es la fuerza del dipolo para una transición permitida. Para un sistema de un electrón, D está relacionado con el momento dipolar de transición de transferencia de carga, M ,

$$M = \langle \psi_g | er | \psi_e \rangle = eD^{1/2} \quad (7)$$

donde ψ_g es la función de onda del estado fundamental, ψ_e es la función de onda del estado excitado y er es el operador dipolar de transición (el cuadrado de la carga eléctrica, e^2 , está incorporado en el prefactor de la ecuación 6). Hush consideró las funciones de onda aisladas inicial y final (ϕ_a y ϕ_b) débilmente acopladas, entonces, las funciones de onda de los estados fundamental y excitado resultantes pueden escribirse como:

$$\psi_g = \phi_a + \alpha_{ba}\phi_b \quad (8)$$

$$\psi_e = \phi_b + \alpha_{ab}\phi_a \quad (9)$$

Estas funciones son ortogonales, entonces,

$$\alpha_{ba} + \alpha_{ab} + S_{ba} = 0 \quad (10)$$

donde S_{ba} es la integral de solapamiento entre las funciones de onda inicial y final. Para los casos de acoplamiento débil $S_{ba} \cong 0$ y los coeficientes de mezcla $\alpha_{ba} = -\alpha_{ab} = \alpha$.

Entonces, por teoría de perturbaciones,

$$\alpha = H_{ab} / (E_b - E_a) \approx H_{ab} / \bar{\nu}_{\max} \quad (11)$$

donde H_{ab} es la integral de intercambio de resonancia en cm^{-1} , que es una medida del acoplamiento electrónico, y $E_b - E_a$ es la diferencia en cm^{-1} de la entre las funciones de onda inicial y final, que puede ser aproximada por $\bar{\nu}_{\max}$.

Sustituyendo las ec. (8) y (9) en la (7), y realizando algunas simplificaciones,¹⁰

$$M \cong \alpha er \quad (12)$$

donde r es la longitud del dipolo de transición (la distancia que recorre la carga) en cm.

Las ecuaciones (11) y (12) pueden usarse para calcular la fuerza del dipolo en la ec. (7) y sustituir el resultado en la ec. (6) obteniendo,

$$\bar{f} = 1,085 \times 10^{11} \text{GH}_{\text{ab}}^2 \bar{r}^2 / \bar{v}_{\text{max}} \quad (13)$$

La fuerza del oscilador de una gaussiana puede determinarse experimentalmente usando la ecuación:

$$f = 4,6 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{max}} \Delta \bar{v}_{1/2} \quad (14)$$

Sustituyendo la ecuación (14) en la (13) y reordenando,

$$H_{\text{ab}} = \frac{2,05 \cdot 10^{-2}}{\bar{r}} \left[\epsilon_{\text{max}} \Delta \bar{v}_{1/2} \bar{v}_{\text{max}} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$\alpha^2 = \frac{4,24 \cdot 10^{-4} \epsilon_{\text{max}} \Delta \bar{v}_{1/2}}{\bar{v}_{\text{max}} \bar{r}^2} \quad (16)$$

Con estas ecuaciones, las \bar{v}_{max} y ϵ_{max} experimentales para los $[(\text{NC})_5\text{M-CN-Ru}(\text{NH}_3)]^{2-}$ y $[(\text{NC})_5\text{M-CN-Ru}(\text{edta})]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) y los r tomados de datos cristalográficos, se calcularon los $\Delta \bar{v}_{1/2}$, α^2 y H_{ab} respectivos (presentados en las Tablas 2.4 y 3.3 de los capítulos 2 y 3). Los ΔE° se estimaron usando ciclos termodinámicos como el del Esquema 4.1 (pag. 72).⁶⁰

El modelo de Hush ha sido el más usado por los experimentalistas y es el preferido por la sencillez de su derivación y su fácil aplicación. Sin embargo, se han desarrollado otras teorías cuantitativas que pueden aplicarse también a complejos de valencia mixta fuertemente acoplados (clase III), con sus respectivas ventajas y limitaciones. Una de las más conocidas es la desarrollada por Piepho, Krausz y Schatz¹⁰⁵ (modelo PKS) extendida luego por Buhks, Wong y el mismo Schatz¹⁰⁶ y, más recientemente, los trabajos de Curtis y colaboradores.¹⁰⁷

También la aplicación de otras técnicas como espectroscopía de electroabsorción (efecto Stark) permitió profundizar la caracterización de la transferencia de intervalencia.¹⁰⁸ Esta técnica consiste en la aplicación de un campo eléctrico externo que perturba la envolvente de absorción electrónica-vibrónica de una banda de TI de una

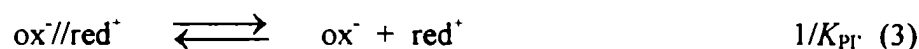
forma directamente relacionada con los cambios en la polarizabilidad ($\Delta\alpha$) y el momento dipolar eléctrico permanente ($\Delta\mu$) que resultan de la transición. Esto permite conocer el grado de delocalización electrónica y también la caracterización de transferencias de intervalencia que se superponen con otras transiciones más intensas (como las metal-ligando, MLCT o las ligando-metal, LMCT).

En el presente trabajo hemos aplicado e interpretado razonablemente los resultados con el modelo Hush. Nótese sin embargo que en nuestros complejos H_{ab} presenta valores altos y que existen interacciones específicas entre los cianuros y el solvente (H_2O). Para complejos cianurados y aminados, sería necesario abordar nuevos enfoques teóricos o bien modificaciones sustanciales al modelo de Hush, pues considerarlos puramente “de clase II” no es del todo adecuado. Este objetivo, no obstante, no es encarado en este trabajo.

Apéndice III

**Correcciones en las constantes cinéticas y
potenciales de electrodo por efecto de
formación de pares iónicos**

El mecanismo de reacción generalmente aceptado para procesos de transferencia electrónica bimolecular consta de los siguientes pasos elementales:⁸⁰



Para reacciones de esfera externa el primer paso es la formación de un par iónico reactivo o complejo precursor (ec. 1), el segundo es la transferencia electrónica (ec. 2) y el último es la disociación del complejo sucesor (ec 3). El primer y tercer paso están controlados por difusión, mientras que el segundo es, generalmente, el paso determinante de la velocidad. Si la estabilidad del complejo precursor es baja ($K_{PI} \ll 1$) y el paso de transferencia electrónica es el determinante de la velocidad, las mediciones experimentales dan como resultado constantes cinéticas de segundo orden, k_{exp} , cuyo valor viene dado por $k_{exp} = K_{PI} k_{te}$.⁸³ La gran mayoría de las reacciones de transferencia electrónica se ajustan a esta tendencia y, bajo esas circunstancias, las medidas cinéticas no dan una información directa acerca de la transferencia de carga propiamente dicha. Por ese motivo y, dado que los valores de k_{te} y sus parámetros de activación asociados son cruciales para entender dichos procesos, se han desarrollado aproximaciones que permiten calcular los valores de estas constantes elementales.

Para desarrollar la expresión que permite calcular la K_{PI} se realizaron estudios sobre sistemas con reactivos de carga alta y opuesta ya que en esas condiciones se forma una cantidad sustancial de complejo precursor, aún con concentraciones bajas de reactivos. Las estimaciones de la K_{PI} pueden obtenerse utilizando la formulación de Fuoss- Eigen (ec. 4 a 6):⁸⁰

$$K_{PI} = \frac{4\pi N d^3}{3000} \exp(-U(d) / RT) \quad (4)$$

$$U(d) = \frac{z_+ z_- e^2}{D_s d (1 + \kappa d)} \quad (5)$$

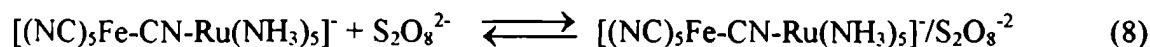
$$\kappa = \left(\frac{8\pi N e^2 \mu}{1000 D_s RT} \right)^{1/2} \quad (6)$$

donde N es la constante de Avogadro, d la distancia de máximo acercamiento, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, z_+ y z_- las cargas del anión y del catión, e la carga electrónica, D_s la constante dieléctrica estática del solvente y μ la fuerza iónica.

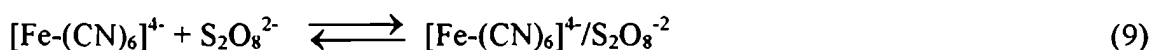
Si se introducen los valores numéricos de las constantes en agua a 25°C, la ec. (4) se transforma en la ec. (7). Esta ecuación es aplicable para iones esféricos:

$$K_{PI} = 2.523 \times 10^{21} d^3 \exp\left(\frac{-7.131 \times 10^{-8} z_+ z_-}{d(1 + 3.285 \times 10^7 d \mu^{1/2})}\right) \quad (7)$$

Para iones no esféricos, los valores apropiados de d se obtienen sumando el radio equivalente a las esferas de igual volumen. Para las dos reacciones con las que se usó esta forma de calcular K_{PI} ,



y



los reactivos tienen la misma carga. Por ese motivo, quizás el nombre “par iónico” no es el más adecuado en este caso, pero se lo utilizó porque el mismo modelo para calcular la constante sigue siendo perfectamente válido. Los valores de K_{PI} obtenidos en nuestros cálculos fueron $0,14$ y $2,6 \times 10^{-2} M^{-1}$ para las ecuaciones 8 y 9 respectivamente; ambos valores son menores a la unidad, lo que refleja el efecto repulsivo.

Las correcciones efectuadas al valor del potencial tienen el mismo origen que las de la constante cinética para el paso de transferencia electrónica.

Para la reacción global



La variación de la energía libre puede escribirse teniendo en cuenta el mecanismo anterior (ec. 1 a 3):

$$\Delta G^\circ_{10} = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3 = -nF(E^\circ_{red} - E^\circ_{ox}) \quad (11)$$

donde $\Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_{PI}$, $\Delta G^\circ_3 = RT \ln K_{PI}$ y $\Delta G^\circ_2 = -nF(E^\circ_{red,corr} - E^\circ_{ox,corr})$.

Entonces, $\Delta G^\circ_2 = \Delta G^\circ_{10} - \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_3$

y reemplazando por las expresiones correspondientes se obtiene,

$$E_{\text{ox, corr}}^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ} + RT/nF \ln(K_{\text{PI}} / K_{\text{PI}'}) \quad (12)$$

donde K_{PI} y $K_{\text{PI}'}$ se calculan según la ec. (7). Los valores de d utilizados fueron: a) 6,1 Å para las reacciones entre los $[\text{X}_5\text{M-L-Ru}(\text{NH}_3)_5]^n$ y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2,7 y 3,4 Å respectivamente) b) 8 Å para las reacciones entre los $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (4,6 y 3,4 Å respectivamente).^{27,82-83}

Bibliografía

- [1] C. Brown, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1724**, *33*, 17 b) J. Woodward, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1724**, *33*, 15 c) H. M. Powell, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 73.
- [2] M. B. Robin, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 337.
- [3] D. F. Schriver, *Structure and Bonding* **1966**, *1*, 32.
- [4] a) A. Ludi, H. U. Güdel, M. Rüegg, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2224. b) A. Ludi, H. U. Güdel, *Structure and Bonding*, **1973**, *14*, 1.
- [5] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [6] a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988 b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- [7] a) G. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 357 b) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391 c) N. S. Hush, *Electrochim Acta* **1968**, *13*, 1005.
- [8] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [9] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121.
- [10] R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *41*, 273.
- [11] G. Giuffrida, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 571.
- [12] F. Scandola, R. Argazzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 283-292.
- [13] G. Emschwiller, C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 561.
- [14] A. Ludi, *Chimia* **1972**, *26*, 647.
- [15] K. Z. Ismail, M. S. Tunuli, S. G. Weber, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1555.
- [16] R. Glauser, U. Hauser, F. Herren, A. Ludi, P. Roder, E. Schmidt, H. Siegenthater, F. Wenk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8457.

- [17] A. Vogler, J. Kisslinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2311.
- [18] S. Siddiqui, W. W. Henderson, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1987** *26*, 3101.
- [19] A. Burewicz, A. Haim, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1611.
- [20] L. M. Baraldo, M. S. Bessega, G. E. Rigotti, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5890.
- [21] L. D. Slep, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6327.
- [22] D. Chatterjee, H. C. Bajaj, A. Das, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4049.
- [23] A. Yeh, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 369.
- [24] J. Olabe, A. Haim, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3277.
- [25] U. Fürholz, A. Haim, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3243.
- [26] A. Haim, *Electron Transfer Reactions: Inorganic, Organometallic, and Biological Applications*, ed. Isied, S. S., Adv. Chem. Ser. n° 253, American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- [27] A. R. Parise, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5080.
- [28] A. E. Almaraz, L. A. Gentil, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7718.
- [29] A. Vogler, A. H. Osman, H. Kunkely, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2337.
- [30] F. Scandola, C. A. Bigozzi, "Supramolecular Photochemistry", ed. D. Reidel Publ., Co, 1987, pp. 121-133.
- [31] a) M.S. Wrighton, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 269 b) V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola *Supramolecular Photochemistry*, ed. D. Reidel Publ., Co, 1987, pp.1-28.
- [32] C. A. Bigozzi, R. Argazzi, C. G. García, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8727.

- [33] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, Todd A. Heimer, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2.
- [34] J. R. Schnoover, C. S. Timpson, T. J. Meyer, C. A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3185.
- [35] C. A. Bignozzi, C. Paradisi, S. Roffia, F. Scandola, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 408.
- [36] S. Roffia, R. Casadei, F. Paolucci, C. Paradisi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *Electroanal. Chem.* **1991**, *302*, 157.
- [37] S. Roffia, C. Paradisi, C. A. Bignozzi, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *200*, 10.
- [38] C. A. Bignozzi, R. Argazzi, M. T. Indelli, F. Scandola, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1994**, *32*, 229.
- [39] N. Oyama, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3450.
- [40] H. D. Abruña, *Coor. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 135.
- [41] T. R. I. Cataldi, D. Centoze, A. Guerrieri, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 101.
- [42] S. M. Cheng, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *417*, 145.
- [43] J. S. Stamler, D. J. Singel, J. Loscalzo, *Science* **1992**, *258*, 1898.
- [44] D. J. Tannor, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 202.
- [45] N. E. Dixon, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2940.
- [46] L. H. Vogt, jr., J. L. Katz, S. E. Wiberley, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1157.
- [47] R. A. Krause, C. Violette, *Inorg. Chim. Acta.* **1986**, *113*, 161.
- [48] J. J. Alexander, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4260.
- [49] L. A. Gentil, A. Navaza, J. A. Olabe, G. E. Rigotti, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 89.
- [50] J. C. Curtis, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1562.

- [51] C. G. Kuehn, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 689.
- [52] D. H. Macartney, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3337.
- [53] H. Taube, *Comments Inorg. Chem.* **1981**, *1*, 17.
- [54] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1039.
- [55] C. Creutz, P. Kroger, T. Matsubara, T. L. Netzel, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5442.
- [56] Y. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 101.
- [57] G. C. Walker, P. F. Barbara, S. K. Doorn, Y. Dong, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5712.
- [58] S. K. Doorn, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1142.
- [59] S. K. Doorn, J. T. Hupp, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1775.
- [60] H. Huang, W. Chen, C. Yang, A. Yeh, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1862.
- [61] H. Okuno, M. Mukaida, T. Ishimori, *Nippom Kagaku Zasshi* **1965**, *86*, 56.
- [62] J. Scherzer, L. B. Clapp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1107.
- [63] T. Matsubara, C. Creutz, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1956.
- [64] H. C. Bajaj, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4052.
- [65] H. E. Toma, P. S. Santos, M. P. D. Mattioli, L. A. Oliveira, *Polyhedron* **1987**, *6*, 603.
- [66] P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 75.
- [67] C. N. Reilley, D. T. Sawyer, *Experiments for Instrumental Methods*, Mc Graw Hill, N. Y. 1961, pp. 176-184.
- [68] L. K. Stultz, R. A. Binstead, M. S. Reynolds, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2520.

- [69] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1405.
- [70] G. Paliani, A. Poletti, A. Santucci, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 63.
- [71] A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, New York, 1976, cap. 7.
- [72] R. L. Blackburn, S. K. Doorn, C. S. Johnson, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1060.
- [73] C. A. Bignozzi, R. Argazzi, J. R. Schoonover, K. C. Gordon, R. B. Dyer, F. Scandola, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5260.
- [74] M. A. Watzky, J. F. Endicott, X. Song, Y. Lei, A. Macatangay, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3463.
- [75] A. Vogler, A. H. Osman and H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 159.
- [76] a) H. E. Toma, M. S. Takasugi, *J. Sol. Chem.* **1983**, *12*, 547 b) H. E. Toma, M. S. Takasugi, *J. Sol. Chem.* **1989**, *18*, 575.
- [77] S. K. Doorn, R. L. Blackburn, C. S. Johnson, J. T. Hupp, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1775.
- [78] a) López, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2704 b) R. W. Chlebek, M. W. Lister, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2943 c) M. K. Basu, M. N. Das, *J. Am. Soc. (A)* **1968**, 2182.
- [79] T. Matsubara, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1107.
- [80] A. Haim, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 113.
- [81] M. H. Chen, S. Lee, S. Liu, A. Yeh, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2627.
- [82] A. J. Miralles, R. E. Armstrong, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1416.

- [83] U. Fürholz, A. Haim, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3243.
- [84] T. Meyer, H. Taube, *Comprehensive Coord. Chem.*, ed. Wilkinson, cap.7, p.336.
- [85] C. Curtis, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 224.
- [86] N. Sutin, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 225.
- [87] I. M. Lorkovic, M. S. Wrighton, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6220.
- [88] J. Masek, E. Maslova, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1974**, *39*, 2141.
- [89] J. Fiedler, *Collect. Czech. Commun.* **1993**, *58*, 461.
- [90] K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds*, Wiley, 4th ed., 1986, p. 223.
- [91] R. K. Khanna, C. W. Brown, L. H. Jones, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2195.
- [92] a) D. B. Soria, J. I. Amalvy, O. E. Piro, E. E. Catellano, P. J. Aymonino, *J. Chem. Crystall.* **1996**, *26*, 325 b) M. M. Vergara, E. L. Varetti, G. Rigotti, A. Navaza, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 951.
- [93] L. Tosi, *Spectrochim. Acta* **1970**, *26A*, 1675.
- [94] H. L. Shyu, H. H. Luci, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 81.
- [95] a) J. Masek, H. Wendt, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 455 b) J. H. Swinehart, P. A. Rock, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 573.
- [96] A. A. Chevalier, L. A. Gentil, J. A. Olabe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1959.
- [97] F. Bottomley, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 158.
- [98] E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim, 1996, p.65.
- [99] E. J. Heller, *Accs Chem. Res.* **1981**, *14*, 368.
- [100] E. J. Heller, R. L. Sundberg, D. Tannor, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1822.

- [101] D. E. Morris, W. H. Woodruff, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5795.
- [102] P. M. Champion, *Biological Applications of Raman Spectroscopy*, ed. T. J. Spiro, vol 3, Wiley, New York, 1988.
- [103] a) R. E. Sieves, J. C. Bailar, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 174 b) M. L. Morris, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5178.
- [104] a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966 b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 867 y 872.
- [105] a) S. B. Piepho, E. R. Krausz, P.N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2996 b) K. Y. Wong, P.N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 369.
- [106] K. Y. Wong, P.N. Schatz, *Mechanistic Aspects of Inorganic Reactions*, D. B. Rorabacher, ed. J. F. Endicott, American Chemical Society, Washington, D. C., 1982, cap.12.
- [107] F. Salaymeh, S. Berhane, R. Yusof, R. de la Rosa, E. Y. Fung, R. Matamoros, K. W. Lau, Q. Zheng, E. M. Kober, J. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3895.
- [108] a) L. Karki, H. P. Lu, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15637 b) L. Karki, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4070.



Agradecimientos:

Al Dr. Olabe, director de esta tesis, por todo lo que me enseñó y todo lo que me dejó aprender.

Al Dr. Luis Baraldo por la ayuda que me brindó, por sus múltiples y valiosas sugerencias y por haber estado siempre presente, aún a pesar de la distancia.

Al Dr. Fabio Cukiernik, por muchos años de amistad, por un montón de discusiones interesantes, charlas y cafés.

A mis hermanos de tesis, Ale, Leo y Vinko por todo lo que me ayudaron y por todos los buenos momentos que pasamos juntos.

A Ale por los cuatrimestres en que compartimos la docencia, por su manera apocalíptica de ser optimista y por lo que aprendí en el tiempo en que trabajamos juntos.

A Leo por el asesoramiento informático (muy especialmente por los macros de bibliografía) y por estar dispuesto a responder mis preguntas y a colaborar siempre.

A Vinko por los saludos y sacudones de cada día, por los programas para las medidas cinéticas, por el Ru(Hedta) y, sobre todo, por su incansable paciencia.

Al Dr. Carlos Della Védova por haber realizado los espectros Raman del $[(\text{NC})_5\text{Os-CN-Ru}(\text{NH}_3)_5]^-$, al Dr. Fabio Cukiernik por haber realizado los espectros Raman de los $[(\text{NC})_5\text{M-CN-Ru}(\text{edta})]^{5-}$ y a Olivier Poizat y a Gerard Sagon por haber puesto a mi disposición los equipos y darme apoyo técnico en la medida de los espectros Raman de los $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II,III}}\text{-NC-Os}(\text{CN})_4\text{NO}]^{0,-}$.

A Mariela Videla, junto a la que aprendí muchas cosas, por su colaboración y su tiempo.

A Betty, mi compañera de Olimpiadas, por los cursos, los cuadernillos y lo que aprendimos y nos divertimos juntas.

A Julián por muchos los años de amistad y por haber estado siempre dispuesto a escucharme.

A Zule, Marcia, Martín, Ariel y Mary por todos los momentos que compartimos durante este tiempo.

Al Dr. Gabriel Gordillo, siempre dispuesto a darme una mano (o un pie) con los experimentos electroquímicos.

A la Dra. Sara Bilmes, al Dr. Ernesto Calvo y todos los miembros de sus grupos por la buena disposición para colaborar con cualquier problema.

A mis alumnos de estos años, especialmente a los de la camada '94, porque siempre nos traen nuevas preguntas.

A mis docentes, que a pesar de las dificultades siempre me transmitieron que esto valía la pena.

A mi compañeros del DQIAQF y del INQUIMAE porque las distintas experiencias compartidas estos años me van a acompañar para siempre.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en cuyo ámbito se realizó este trabajo.

A la Universidad de Buenos Aires que me permitió iniciarme en la investigación como estudiante, que luego me concedió la Beca con la realicé este trabajo y que financió parte del mismo con subsidios de investigación.

A las autoridades del DQIAQF por el apoyo brindado a este trabajo.

A Fabián, por haberme ayudado a corregir este manuscrito y, sobre todo, por ser un gran amigo.

A mis amigas Isabel, Ceci y Mónica que tanto apoyo moral me brindaron en estos años.

A mis padres y a mi tía, por comprenderme y ayudarme siempre.

A Álvaro, por haberme dado ánimo, acompañado y entendido cada día.

