

## Tesis de Posgrado

# Síntesis, caracterización y propiedades de pentaciano (L) osmatos (II)

Slep, Leonardo Daniel

Tesis presentada para obtener el grado de 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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

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

**Cita tipo APA:**

Slep, Leonardo Daniel. (). Síntesis, caracterización y propiedades de pentaciano (L) osmatos (II). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3108\\_Slep.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3108_Slep.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Slep, Leonardo Daniel. "Síntesis, caracterización y propiedades de pentaciano (L) osmatos (II)". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. .  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3108\\_Slep.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3108_Slep.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**FCE y N BIBLIOTECA**

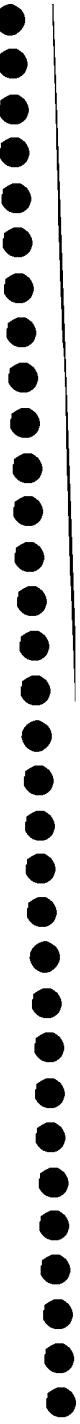
**Síntesis, caracterización y propiedades de  
pentaciano(L)osmatos(II)**

**Autor: Leonardo Daniel Slep**

**Director: José Antonio Olabe Iparraguirre**

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

3108



You're walking. And you don't always realize it,  
but you're always falling.  
With each step, you fall forward slightly.  
And then catch yourself from falling.  
Over and over, you're falling.  
And then catching yourself from falling.  
And this is how you can be walking and falling  
at the same time.

Laurie Anderson  
"Big Science"



## Resumen

En este trabajo se prepararon compuestos de fórmula  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , con L = piridinas o pirazinas sustituidas. El aspecto más saliente de sus espectros UV-Vis es la presencia de bandas TCML (transferencia de carga del metal al ligando) intensas afectadas por acoplamiento espín-orbital, y que presentan un marcado efecto solvatocrómico. Los compuestos de Os(II) pueden ser oxidados en forma química o electroquímica a los correspondientes compuestos de Os(III), con potenciales redox para las cuplas  $\text{Os}^{\text{III/II}}$  en el rango 0.6-1.0 V (ENH). El parecido entre los valores de potencial redox (ca  $-0.53\text{V}$ ) para N-metilpirazinio ( $\text{Mepz}^+$ ) libre y coordinado a los tres  $\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) sugiere que la capacidad de retrodonación  $\pi$  de los tres metales es similar. Lo mismo sugieren los gráficos lineales con pendiente unitaria que se obtienen a partir de la energía de las bandas TCML de  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) en función de las de Os, y los valores de  $\text{p}K_a$  de la pirazina coordinada a los tres centros metálicos. Los procesos de disociación de L en  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  muestran un mecanismo disociativo similar al encontrado en los análogos de Fe y Ru. Sin embargo las constantes de disociación específica  $k_{-L}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  son cuatro y cinco órdenes de magnitud más lentas que en  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , respectivamente.

Se preparó el compuesto binuclear puentado por pirazina  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$ , que puede ser aislado como sal de potasio o tetrabutilamonio. Este compuesto se oxidó en etapas a  $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{II}}]$  y  $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$  en acetonitrilo/ $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  registrando los espectros UV-Vis-NIR, IR y EPR. La especie de valencia mixta presenta una constante de comproporción  $K_c = 10^{5.8}$ , y propiedades espectroscópicas que indican un alto grado de acoplamiento entre los centros metálicos.

**Palabras claves:** compuestos de coordinación, osmio, retrodonación  $\pi$ , acoplamiento espín-orbital, complejos de valencia mixta.



## Abstract

The series of complexes  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ , with L = pyridine or pyrazine derivatives, were prepared in aqueous solution and, in some cases, as sodium or potassium salts. The main feature in the UV-visible spectra is the appearance of an intense, asymmetric MLCT band, split under spin-orbit coupling which shows strong solvatochromic energy shifts in different organic media. The Os(II) complexes can be oxidized chemically or electrochemically to the Os(III) species. The redox potentials for the  $\text{Os}^{\text{III,II}}$  couples are in the range 0.6-1.0 V (NHE) depending on L. Reduction potentials for the bound- and free  $\text{Mepz}^+$  ligand showed similar values, ca. -0.53 V (NHE), for the three  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  complexes, suggesting similar back-bonding abilities of Fe, Ru and Os; this is confirmed by the linear plots with unit slope obtained for the energy of the MLCT bands of the  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  complexes (M = Fe, Ru) against the values for the  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  complexes and the values found for the  $\text{pK}_a$  of bound pyrazine. The dissociation rate constant for L release in  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  ions shows a saturation kinetic behavior, typical of dissociative mechanisms found for the Fe and Ru analog complexes; the specific dissociation rate constants  $k_{-L}$  are about four and five orders of magnitude slower at 25 °C than the values found in  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$  and  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ , respectively.

The pyrazine-bridged diosmium(II) complex  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$  has been synthesized as the potassium salt and was converted to the tetrabutylammonium compound by ion exchange. Its stepwise oxidation to the  $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{II}}]$  and  $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$  states was monitored spectroelectrochemically in acetonitrile/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  in the UV-vis-NIR and IR regions and by EPR. The mixed-valent ion has a comproportionation constant  $K_c$  of  $10^{5.8}$  and several spectral features which point towards a high degree of metal-metal coupling.

**Keywords:** coordination compounds, osmium,  $\pi$  back-bonding, spin-orbit coupling, mixed valence complexes





# Índice



<b>Capítulo 1</b>	<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 2</b>	<b>Síntesis de los complejos <math>[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}</math></b>	5
2.1	Antecedentes	5
2.2	Estrategias sintéticas para la obtención de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	6
2.2.1	Vías que involucran ataque nucleofílico sobre $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	6
2.2.2	Fotólisis directa de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$	7
2.3	Descripción de los procedimientos sintéticos	8
2.3.1	Materiales y métodos	8
2.3.2	Síntesis modificada de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	8
2.3.3	Preparación de pentaciano(L)osmatos(II) conteniendo los ligandos piridina (py), pirazina (pz), 2,6-dimetil-pirazina (dmpz), 4,4'-bipiridina (bpy)	10
2.3.4	Preparación de pentaciano(L)osmatos(II) conteniendo los ligandos N-metilpirazinio (Mepz <sup>+</sup> ), 1-metil-4,4'-bipiridinio (Mebpy <sup>+</sup> ) y 4-cianopiridina (4-CNpy)	11
2.3.5	Síntesis que involucran técnicas de Schlenk	13
2.3.5.1	Síntesis de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5]^{2-}$	13
2.4	Síntesis del complejo binuclear $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{6-}$	14
2.4.1	Método A	14
2.4.2	Método B	14
2.5	Obtención de las sales de tetraalquilamonio	14

---

<b>Capítulo 3</b> Caracterización y propiedades de la serie de los $[\text{Os}^{\text{II,III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{(n, n-1)}$	17
3.1 Procedimientos generales	17
3.2 IR	17
3.3 Electroquímica	20
3.4 Estructura electrónica de los $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	23
3.4.1 Espectroscopía electrónica de los complejos $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	23
3.4.1.1 Preparación de las soluciones de complejos de Os(II)	23
3.4.1.2 Características de los espectros UV-Vis de compuestos $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	24
3.4.2 Espectros electrónicos de los complejos $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ : oxidación química y electroquímica	40
3.4.3 Efecto de solvente en la estructura electrónica de los $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	42
3.4.4 ¿Simetría o acoplamiento espín-orbital?	46
<b>Capítulo 4</b> Propiedades de enlace y reactividad en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .	65
4.1 Propiedades ácido-base de los complejos $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	65
4.1.1 Desarrollo experimental	66
4.1.2 Resultados	66
4.1.2.1 Categoría I: Titulación de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$	67
4.1.2.2 Categoría I: Titulación de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	68
4.1.2.3 Categoría II: Titulación de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (M = Fe, Ru, Os)	70
4.1.2.4 Categoría II; Titulación de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ (M = Fe, Ru, Os)	71
4.1.2.5 Una o dos bandas TCML?	75
4.1.3 Discusión	83
4.2 Disociación de ligandos en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .	89
4.2.1 Metodología experimental	89
4.2.2 Resultados y discusión	90

---

4.2.2.1 Disociación en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ ; L = py, pz, Mepz <sup>+</sup> .	90
4.2.2.2 Reacciones de disociación de $\text{N}_2\text{H}_4$ en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4]^{3-}$ .	94
4.2.3 Sustitución de ligandos y propiedades del enlace M-L.	98
<b>Capítulo 5</b> Caracterización y propiedades de los iones $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^n$	103
5.1 Comentario sobre los métodos de síntesis	105
5.2 Métodos generales	106
5.3 RMN	106
5.4 Electroquímica	108
5.5 UV-Vis-NIR-IR. Espectroelectroquímica.	111
5.5.1 Caracterización espectroscópica de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$	111
5.5.1.1 Efecto de solvente	118
5.5.2 Caracterización espectroscópica de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ .	119
Localización o delocalización?	
5.5.2.1 Marco conceptual	120
5.5.2.2 Resultados	122
5.5.3 Caracterización espectroscópica de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}\text{-pz-Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-}$	128
5.6 Comentarios finales	129
<b>Capítulo 6</b> Conclusiones	131
<b>Apéndice A1</b> Métodos de cinética no isotérmica	133
A1.1 Introducción	133
A1.2 Fundamentos	134
A1.3 Resultados	137
A1.4 Ventajas y limitaciones	138
A1.5 Rutinas utilizadas	140

---

<b>Apéndice A2</b> Introducción a los grupos dobles de simetría	145
<b>A2.1</b> Grupos dobles de simetría	145
<b>A2.2</b> Correlación de funciones de espín en los grupos dobles	151
<b>A2.3</b> Funciones de espín adaptadas por simetría	151
<b>Apéndice A3</b> Métodos de análisis factorial	153
<b>A3.1</b> Fundamentos del método	153
<b>A3.2</b> Modelos aplicados en este trabajo	159
<b>A3.2.1</b> Espectros electrónicos de los complejos $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ : oxidación química y espectroelectroquímica	159
<b>A3.2.2</b> Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR-IR del compuesto binuclear $[(\text{NC})_5\text{Os}-\text{pz}-\text{Os}(\text{CN})_5]^n$	160
<b>A3.2.3</b> Titulaciones ácido-base.	161
<b>A3.2.4</b> Cinética de sustitución de ligandos en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ .	161

## Índice de Figuras

<b>2.1</b>	Ligandos utilizados en este trabajo	5
<b>2.2</b>	Ligandos utilizados en este trabajo	6
<b>2.3</b>	Estrategias de síntesis de la serie $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	7
<b>3.1</b>	Espectros de IR (pastilla de KBr) de $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (b) $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18
<b>3.2</b>	Espectros de IR (pastilla de KBr) (región de estiramiento de los cianuros) de $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19
<b>3.3</b>	Espectro IR en pastilla de KBr de $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
<b>3.4</b>	Voltametría cíclica de soluciones de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	20
<b>3.5</b>	$I_p$ vs $V^{1/2}$ en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	21
<b>3.6</b>	Correlación entre los potenciales de media onda de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	21
<b>3.7</b>	Correlación entre los potenciales de media onda de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ y el valor de $pK_a$ de los ligandos libres	22
<b>3.8</b>	Cálculo de $\epsilon$ cuando hay solapamiento espectral con el ligando libre	23
<b>3.9</b>	Espectros UV-Vis en solución acuosa de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ , $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ , $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	24
<b>3.10</b>	Correlación entre las posiciones de las bandas TCML en $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ ( $\text{M} = \text{Fe}$ , $\text{Ru}$ ) y la banda TCML de mayor energía en los análogos de Os.	27
<b>3.11</b>	Espectros UV-Vis en solución acuosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ , $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ , $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	28
<b>3.12</b>	Geometrías calculadas para $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ $\text{M} = \text{Fe}$ , $\text{Ru}$ , $\text{L} = \text{py}$ , $\text{pz}$ , $\text{Mepz}^+$	30
<b>3.13</b>	Elementos de simetría de los complejos $\text{MX}_5\text{L}$ .	31
<b>3.14</b>	Propiedades de simetría de los orbitales relevantes para la construcción del diagrama de orbitales moleculares	32



---

3.15	Diagrama de orbitales moleculares para $[M(CN)_5L]^{n-}$	33
3.16	Diagrama de orbitales moleculares simplificado para $MX_5L$	34
3.17	orbitales $d_{x^2-y^2}$ y $\pi^*_L$	38
3.18	Efecto del acoplamiento espín-orbital sobre el estado excitado TCML en $[Os(CN)_5L]^{n-}$	39
3.19	Espectroelectroquímica UV-Vis: oxidación de $[Os(CN)_5pz]^{3-}$	40
3.20	Espectros obtenidos por análisis factorial y ajuste de los espectros experimentales al modelo de Nernst	41
3.21	Ajuste de los datos experimentales al modelo de Nernst	41
3.22	Espectros de $[Os(CN)_5py]^{3-}$ en diferentes solventes	42
3.23	Espectros de $[Os(CN)_5pz]^{3-}$ en diferentes solventes	43
3.24	Espectros de $[Os(CN)_5Mepz]^{2-}$ en diferentes solventes	44
3.25	Potenciales de reducción en varios solventes para cuplas $[Os^{II,III}(CN)_5L]^{(n,n-1)-}$ , $L = py, pz, Mepz^+$	45
3.26	Efecto del solvente en la energía de las transiciones TCML en $[Os(CN)_5L]^{n-}$ ( $L = py, pz, Mepz^+$ )	46
3.27	Esquema de estados excitados	50
3.28	Transiciones permitidas en presencia de acoplamiento espín-orbital	55
3.29	Efecto de la variación de $\Delta = E_1 - E_4$ en la separación entre las bandas TCML para distintos valores de $\lambda$	57
3.30	Efecto del aumento de $\Delta$ en la separación entre los estados $\Psi_1$ y $\Psi_2$	58
3.31	Efecto de la variación de $\Delta = E_1 - E_4$ en la intensidad relativa de las bandas TCML para distintos valores de $\lambda$	60
3.32	Efecto del aumento de $\lambda$ en la separación entre los estados $\Psi_1$ y $\Psi_2$	61
4.1	Titulación espectrofotométrica de $[Os(CN)_5py]^{3-}$	66

---

4.2	Titulación espectrofotométrica de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ . Espectros de las especies presentes en solución obtenidos por análisis factorial	67
4.3	Titulación espectrofotométrica de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda	67
4.4	Titulación espectrofotométrica de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ .	68
4.5	Titulación espectrofotométrica de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . Espectros de las especies presentes en solución obtenidos por análisis factorial	68
4.6	Titulación espectrofotométrica de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda	69
4.7	Titulación espectrofotométrica de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (M = Fe, Ru, Os)	70
4.8	Titulación espectrofotométrica de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (M = Fe, Ru, Os). Espectros de las "especies" presentes en solución obtenidos por análisis factorial	71
4.9	Titulación espectrofotométrica de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda	73
4.10	Titulación espectrofotométrica de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ (M = Fe, Ru, Os)	73
4.11	Titulación espectrofotométrica de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ (M = Fe, Ru, Os). Espectros de las "especies" presentes en solución obtenidos por análisis factorial	74
4.12	Titulación espectrofotométrica de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda	74
4.13	Efecto de la protonación en la energía de las transiciones TCML	75
4.14	Conjunto de especies mono- di- y triprotonadas para una sustancia con tres sitios equivalentes y no equivalentes	76
4.15	Efecto de la interacción $\pi$ en el corrimiento espectroscópico que sigue a la protonación de L	84
4.16	Disociación de pz en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ en presencia de dmsO 0.1 M	90

---

4.17	Disociación de pz en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ en presencia de $\text{Mepz}^+$ 0.1 M	91
4.18	Efecto de la concentración de dmsó en la sustitución de pz en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	92
4.19	Efecto de la temperatura en $k_L$ ( $L = \text{py}, \text{pz}, \text{Mepz}^+$ )	93
4.20	Correlación entre los parámetros de activación para la disociación de L y $\text{p}K_{\text{aL}}$	94
4.21	$k_{\text{N}_2\text{H}_4}$ en función del pH del medio	95
4.22	Efecto de la temperatura en $k_{\text{N}_2\text{H}_4}$	97
5.1	Compuestos binucleares puenteados por pz	104
5.2	Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ y $[(\text{NC})_5\text{Os}-\text{pz}-\text{Os}(\text{CN})_5]^{6-}$	107
5.3	Voltametría cíclica para el compuestos $[(\text{NC})_5\text{Os}-\text{pz}-\text{Os}(\text{CN})_5]^{2-}$ en acetonitrilo	108
5.4	Potenciales redox para $[(\text{NC})_5\text{Os}-\text{pz}-\text{Os}(\text{CN})_5]^{n-}$ y compuestos relacionados	109
5.5	Espectro UV-Vis-NIR del compuesto $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$ en acetonitrilo	111
5.6	Elementos de simetría en $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$	112
5.7	Propiedades de simetría de los orbitales del metal relevantes para la construcción del diagrama de orbitales moleculares.	113
5.8	Propiedades de simetría de los orbitales del metal y de la pz relevantes para la construcción del diagrama de orbitales moleculares.	114
5.9	Diagrama de orbitales moleculares para el $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$ indicando sólo los orbitales relevantes para el análisis de las transiciones TCML.	115
5.10	Espectro NIR-IR del compuesto $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$ en acetonitrilo	117
5.11	Efecto del solvente en la energía de las transiciones TCML en el compuesto $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$	118
5.12	Modelo de Marcus-Hush	121
5.13	Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: oxidación de $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$ a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	122
5.14	Espectroelectroquímica NIR-IR: oxidación de $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$ a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	124
5.15	Espectroelectroquímica IR: oxidación de $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$ a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	125

---

<b>5.16</b>	Espectros IR de las especies $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$ y $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}] + [\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	126
<b>5.17</b>	Espectro de EPR del $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$ a 3.5 K	126
<b>5.18</b>	Efecto de la presencia de estados vecinos en el valor de anisotropía g	127
<b>5.19</b>	Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: oxidación de $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	127
<b>5.20</b>	Espectroelectroquímica NIR-IR: oxidación de $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	128
<b>5.21</b>	Espectroelectroquímica IR: oxidación de $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$	129
<b>A1.1</b>	Disociación de L en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	137
<b>A1.2</b>	Disociación de L en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ : absorbancia predicha y residuos en función del tiempo	138
<b>A3.1</b>	Espectros de A y B usados para la simulación del experimento	155
<b>A3.2</b>	Resultados del experimento en ausencia de ruido y con ruido simulado	156
<b>A3.3</b>	Matrices T y P que resultan del análisis factorial	157
<b>A3.4</b>	Elementos diagonales de la matriz S	157
<b>A3.5</b>	Espectros de A y B calculados por análisis factorial	158



## Índice de Tablas

2.1	Análisis elemental (C, H, N) de los sólidos $K_2[Os(CN)_5NO] \cdot H_2O$ y $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	9
2.2	Análisis elemental (C, H, N) de los sólidos $Na_3[Os(CN)_5pz] \cdot 3H_2O$ , $Na_3[Os(CN)_5dmpz] \cdot 3H_2O$ y $K_3[Os(CN)_5bpy] \cdot 2H_2O$	11
2.3	Análisis elemental (C, H, N) de los sólidos $Na_2[Os(CN)_5Mepz] \cdot 4H_2O$ , $K_2[Os(CN)_5Mebpy] \cdot 4H_2O$ y $K_3[Os(CN)_54CNpy] \cdot H_2O$	12
3.1	Frecuencias de estiramiento $C \equiv N$ en $[M(CN)_5L]^{n-}$ ( $M = Fe, Ru, Os$ ), $L = Mepz^+$ .	19
3.2	Potenciales de media onda en compuestos $[M(CN)_5L]^{n-}$ ( $M = Fe, Os$ )	21
3.3	Potenciales de media onda para los procesos $M^{III/II}$ ( $E_{ox}$ ) y $L/L^-$ ( $E_{red}$ ) para $[M(CN)_5Mepz]^{2-}$ en solución acuosa; $M = Fe, Ru, Os$ .	22
3.4	Posición e intensidad de las bandas TCML en $[M(CN)_5L]^{n-}$ ( $M = Fe, Ru, Os$ ).	26
3.5	Parámetros geométricos (distancias (Å)) obtenidos por cálculo (DFT) para los aniones $[M(CN)_5L]^{n-}$ $M = Fe, Ru$ ; $L = py, pz, Mepz^+$ .	29
3.6	Parámetros geométricos (ángulos (grados)) calculados (DFT) para $[M(CN)_5L]^{n-}$ $M = Fe, Ru$ ; $L = py, pz, Mepz^+$	30
3.7	Propiedades de simetría de los orbitales "d" en el grupo puntual $C_{2v}$	31
3.8	Propiedades de simetría de los orbitales de los ligandos en el grupo puntual $C_{2v}$	32
3.9	Configuraciones electrónicas para los estados excitados TCML en $[Os(CN)_5L]^{n-}$	34
3.10	Retrodonación $\pi$ en $[Os(CN)_5L]^{n-}$ : parámetros calculados según el modelo de Zwickel y Creutz	37
3.11	Energías orbitales según cálculos DFT en $[Ru^{II}(CN)_5pz]^{3-}$ en el vacío	38

---

3.12	Posición e intensidad de las bandas TCML en $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$	40
3.13	Máximos e intensidades de absorción TCML para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en distintos solventes (L= py, pz, Mepz <sup>+</sup> )	43
3.14	Potenciales redox en distintos solventes para las cuplas $[\text{Os}^{\text{III,II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ (L = py, pz, Mepz <sup>+</sup> )	44
3.15	Relación entre máximos de absorción y propiedades del solvente en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ : coeficientes de regresión lineal ( $v_i = A + B \times \text{AN}$ )	45
3.16	Clasificación de los estados excitados TCML en término de sus propiedades de simetría	48
3.17	Combinaciones lineales de microestados TCML por efecto del acoplamiento espín-orbital.	49
3.18	Estados excitados TCML. Determinantes de Slater asociados a las distintas representaciones irreducibles.	51
3.19	Elementos de matriz de L.S.	53
3.20	Valores de $\Delta$ e $I_R$ calculados para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	62
4.1	Valores de $pK_a$ para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ y $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	69
4.2	Valores de $pK_a$ y máximos de absorción aparentes para las especies mono- y di-protonadas presentes en soluciones de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ (M = Fe, Os, Ru; L = pz, dmpz)	72
4.3	Máximos de absorción y valores de $pK_a$ individuales para $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{n-}$ (M = Fe, Ru, Os).	82
4.4	Máximos de absorción y valores de $pK_a$ individuales para $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{n-}$ (M = Fe, Ru, Os).	82
4.5	Señales de <sup>1</sup> H-RMN para $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ (M = Fe, Ru, Os) y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ (L = pz, Mepz <sup>+</sup> )	85

---

4.6	Cargas parciales y poblaciones orbitales en $[M(CN)_5pz]^{n-}$ ( $M = Fe, Ru$ ) calculados por DFT.	86
4.7	Disociación de pz en $[Os^{II}(CN)_5pz]^{3-}$ . $k_{obs}$ obtenida para distintas concentraciones de ligando entrante (dmsO). $T = 60.0\text{ }^{\circ}C$	91
4.8	$k_L$ en función de la temperatura para la disociación de L en $[Os^{II}(CN)_5L]^{n-}$ ; $L = py, pz, Mepz^+$ .	92
4.9	Parámetros de activación para la disociación de L en $[Os^{II}(CN)_5L]^{n-}$ ; $L = py, pz, Mepz^+$ .	93
4.10	$k_L$ a $25\text{ }^{\circ}C$ para $[M^{II}(CN)_5L]^{n-}$ ( $M = Fe, Ru, Os$ ; $L = py, pz, Mepz^+, I = 1M$ )	93
4.11	$k_L$ para la disociación de hidracina en $[Os(CN)_5N_2H_4]^{3-}$ en función de la acidez del medio. $T = 25.0\text{ }^{\circ}C$	95
4.12	$k_{N_2H_4}$ en función de la temperatura, $pH = 8.0$ .	97
4.13	Parámetros de activación para la sustitución de $N_2H_4$ en $[M(CN)_5N_2H_4]^{2-}$ ( $M = Fe, Ru, Os$ )	97
4.14	Energías de disociación de L en $[M(CN)_5L]^{n-}$ ( $M = Fe, Ru$ ; $L = py, pz, Mepz^+$ )	99
5.1	Señales de $^1H$ -RMN en $D_2O$ de $[(NC)_5Os(pz)Os(CN)_5]^{6-}$ y compuestos relacionados	107
5.2	Señales de $^{13}C$ -RMN en $D_2O$ de $[(NC)_5Os(pz)Os(CN)_5]^{6-}$ y compuestos relacionados	108
5.3	Potenciales redox (vs ENH) de $[(NC)_5OspzOs(CN)_5]^{6-}$ y compuestos relacionados.	109
5.4	Caracterización espectroscópica de $[(NC)_5Os-pz-Os(CN)_5]^{6-}$ : máximos e intensidades de las bandas en el UV-Vis en solución de acetonitrilo.	112
5.5	Combinaciones lineales adaptadas por simetría de orbitales del metal en el grupo puntual $D_{2h}$ .	113



---

<b>5.6</b>	Propiedades de simetría de orbitales de los ligandos en el grupo puntual $D_{2h}$ .	114
<b>5.7</b>	Propiedades de simetría de los estados excitados TCML en $[(NC)_5M^{II}-pz-M^{II}(CN)_5]^{6-}$ ( $M$ $d^6$ de bajo espín)	116
<b>5.8</b>	Máximos de absorción para transiciones TCML en $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{6-}$ en distintos solventes	118
<b>5.9</b>	Relación entre máximos de absorción y propiedades del solvente: coeficientes de regresión lineal ( $v_i = A + B \times AN$ )	119
<b>5.10</b>	Máximos de absorción e intensidades para $[(NC)_5OspzOs(CN)_5]^{5-}$ y compuestos relacionados	123
<b>A1.1</b>	Parámetros de activación para la disociación de $L$ en $[Os(CN)_5L]^{n-}$ ; $L = py, pz, Mepz^+$ .	138
<b>A2.1</b>	Tabla de caracteres para el grupo puntual $C_{2v}$	148
<b>A2.2</b>	Tabla de caracteres para el grupo doble $C_{2v}^2$	150
<b>A2.3</b>	Tabla de caracteres para el grupo doble $D_{2h}^2$ .	150
<b>A2.4</b>	Correlación de las funciones de spin en los grupos dobles $C_{2v}^2$ y $D_{2h}^2$	151
<b>A2.5</b>	Funciones de espín adaptadas por simetría para el grupo doble $C_{2v}^2$ .	152

# **Capítulo 1**

## **Introducción**



El ion cianuro forma complejos con la gran mayoría de los metales de transición,<sup>1</sup> estabilizando estados de oxidación con configuraciones de bajo espín gracias a sus propiedades  $\sigma$ -donoras y  $\pi$ -aceptoras. La formación casi exclusiva de compuestos de bajo espín ubica al  $\text{CN}^-$  en el extremo de la serie espectroquímica. En términos generales, el grupo  $\text{CN}^-$  coordina a través del átomo de carbono, aunque también puede funcionar como ligando puente. El conjunto de ciano-complejos más extensamente estudiado es el de los compuestos conteniendo hierro como átomo central. El Azul de Prusia,  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ha sido el primer caso de compuesto de coordinación citado en la literatura científica.<sup>2</sup> Este compuesto de color azul intenso es un excelente ejemplo de ciano-complejo conteniendo metales de transición, y a la vez constituye el prototipo de los compuestos de valencia mixta.<sup>3</sup>

La mayor parte de los compuestos cianurados conteniendo hierro(II) que han sido reportados contienen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ó los productos monosustituídos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ . De ellos, uno de los más estudiados es la sal de sodio del pentacianonitrosilferrato(II),  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>4</sup> La química de este compuesto, precursor de la serie de los pentaciano(L)ferratos,<sup>5</sup> ha sido (y es) motivo de numerosos estudios.

La síntesis y caracterización de pentaciano(L)ferratos(II) comenzó a principios de siglo, con los trabajos de Hoffmann,<sup>6,7</sup> pero fueron los trabajos de Toma y Malin<sup>8,9</sup> en los años '70, los que renovaron el interés en este campo. Efectivamente, es posible encontrar en la literatura de esos años cientos de ejemplos en donde el sexto ligando puede ser  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , aminas, hidracina, fosfinas, sulfito, nitrito,  $\text{NO}^+$ , CO, tioles, ligandos heterocíclicos nitrogenados, etc.<sup>10</sup> La facilidad de síntesis de estos compuestos a partir de un precursor común ha permitido, en casi todos los casos, estudios espectroscópicos y cinéticos, fundamentalmente en agua,<sup>8,9,11-15</sup> y en algunos pocos casos en solventes orgánicos,<sup>16-18</sup>

tendientes a relacionar las propiedades con la identidad del sexto ligando. Estos estudios han llevado a numerosas correlaciones de parámetros cinéticos,<sup>10, 19-21</sup> termodinámicos<sup>10, 15</sup> y espectroscópicos,<sup>9, 22, 23</sup> de los cuales se han inferido propiedades del enlace M-L en términos de habilidades  $\sigma$ -donoras y  $\pi$ -aceptoras del sexto ligando.

Los ciano-complejos de hierro también han sido una parte importante en el desarrollo de la química de compuestos binucleares, permitiendo la incorporación del fragmento  $\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{CN})_5$  a moléculas más complejas.<sup>22, 24-33</sup> Con todo, este campo no está agotado, y existe hoy renovado interés en la caracterización de compuestos conteniendo estas unidades.<sup>34</sup>

Los estudios sobre los compuestos análogos conteniendo rutenio son mucho más recientes,<sup>35-44</sup> aunque menos abundantes y menos sistemáticos que en el caso del hierro. En el caso del osmio, y hasta hace unos años, poco se conocía de la química de los pentaciano(L)osmatos, encontrándose estudios sobre el ion  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,<sup>1, 45-47</sup> y sólo más recientemente, la síntesis y caracterización estructural de  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>48</sup>

La síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de otros miembros de la serie  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  brinda una de las pocas posibilidades de estudiar en forma sistemática compuestos análogos pertenecientes a las tres series de transición. En nuestro caso, la accesibilidad de los estados II y III (configuraciones  $d^6$ - $d^5$  respectivamente) ofrece un rico material para explorar propiedades de enlace y reactividad a lo largo de las tres series de transición, que complementa y supera la información obtenible de sistemas similares del grupo 9 ( $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ), 7 ( $\text{Mn}^{\text{I}}$ ,  $\text{Tc}^{\text{I}}$ ,  $\text{Re}^{\text{I}}$ ) y 6 ( $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Mo}^0$ ,  $\text{W}^0$ ).

La experiencia previa con otros metales de la tercer serie de transición permitía prever algunas de las propiedades y problemáticas que esperábamos encontrar en estos compuestos:

- ◆ Incidencia de la extensión radial de los orbitales 5d en el grado de solapamiento con los orbitales de los ligandos.
- ◆ Efecto del acoplamiento espín-orbital en las propiedades espectroscópicas.
- ◆ Posibilidad de mayor inercia química.

En este trabajo, se reportan los métodos de síntesis y la caracterización química y espectroscópica (IR, UV-Visible-NIR, NMR, EPR, CV) para algunos miembros de la familia  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , conteniendo principalmente ligandos heterocíclicos nitrogenados.

A lo largo del texto se discutirán las características del enlace M-L, la estructura electrónica del centro metálico y su influencia en la espectroscopía y la reactividad de estos compuestos, fundamentalmente en procesos de intercambio de ligandos. La problemática de la interacción  $\sigma-\pi$  de los ligandos L con los diferentes centros metálicos (Fe, Ru, Os), y la influencia de los ligandos auxiliares ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ) en el control de la estructura electrónica y la reactividad de los enlaces M-L se discute comparando las propiedades observadas en la nueva familia de compuestos, con los miembros de las familias  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y  $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , así como también las series relacionadas  $\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ).<sup>49</sup>

En los últimos años se ha despertado un creciente interés en la utilización de compuestos cianurados en materiales supramoleculares,<sup>50</sup> que obtienen sus propiedades (ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas, etc.) a partir de un ordenamiento espacial de moléculas discretas con características preseleccionadas.<sup>51-54</sup> El conocimiento detallado de las propiedades de familias de compuestos permite la obtención de moléculas que posean las propiedades requeridas. En el caso de los compuestos que estudiamos, la presencia de cianuros que pueden actuar como ligandos bifílicos facilita su incorpo-

ración en materiales extendidos, y como veremos más adelante, su extraordinaria inercia química los transforma en potenciales candidatos para este tipo de aplicaciones.

En el desarrollo de este trabajo, nos encontramos con situaciones en las cuales los cálculos teóricos podían aportar información adicional que permitiera comprender las tendencias experimentales. La experiencia del grupo del Dr. Darío Estrin nos permitió encarar cálculos teóricos utilizando el método de los Funcionales de la Densidad. La implementación de esta metodología al cálculo de propiedades de complejos de metales de transición es relativamente novedosa, y la interpretación de los resultados resulta muy promisoria. La interacción entre ambos grupos ha resultado complementaria, y permitió enriquecer muchas de las discusiones presentadas en este trabajo.

La mayor parte de la información contenida aquí ya ha sido publicada.<sup>15, 18, 55-58</sup> Sin embargo, la estructura de este manuscrito no intenta reflejar en sus distintos capítulos los contenidos individuales de cada una de las publicaciones. Por el contrario, a lo largo de la Tesis se ha tratado de unificar los contenidos de los trabajos, tanto experimentales como teóricos, buscando integrar los resultados parciales incluidos en las citadas publicaciones para de esa forma mejorar la calidad de la discusión.

# Capítulo 2

Síntesis de los complejos



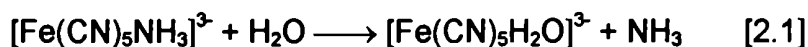




## 2.1 Antecedentes

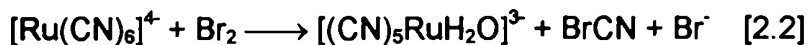
La síntesis de derivados de fórmula general  $[M(CN)_5L]^{n-}$  requiere de la obtención de un intermediario con una posición de coordinación lábil frente a la sustitución, permitiendo de esta forma el intercambio por el ligando L deseado.

Para  $M = Fe$ , el reactivo clave utilizado para la síntesis de la serie  $[Fe(CN)_5L]^{n-}$  resulta ser  $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$ , que se genera por acuación *in-situ*<sup>19</sup> a partir de  $[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$  según:



El acuopentacianoferrato(II) se descompone lentamente,<sup>12</sup> y además puede ser oxidado en atmósfera de  $O_2$ ,<sup>59, 60</sup> pero en presencia de un exceso de ligando L se sustituye, permitiendo la obtención de toda una serie de compuestos con ligandos heterocíclicos nitrogenados.

Para  $M = Ru$ , la vía reportada en la literatura para la obtención de los compuestos de la serie es distinta.<sup>35, 61</sup> Involucra la reacción de  $[Ru(CN)_6]^{4-}$  con  $Br_2$  en fase acuosa según:



y posterior reacción del acuocomplejo con un exceso de ligando L para generar el compuesto buscado:

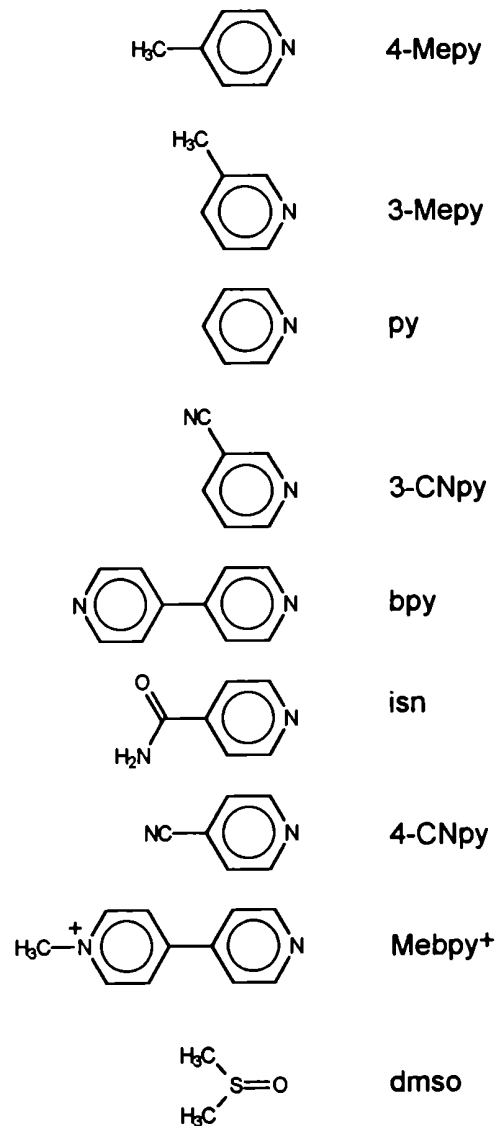
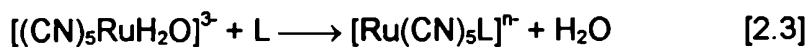


Figura 2.1: Ligandos utilizados en este trabajo.

## 2.2 Estrategias sintéticas para la obtención de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$

Hasta este trabajo, no existían antecedentes referidos a la preparación de pentaciano-L-osmatos(II), salvo el recientemente preparado  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ .<sup>48</sup> Por eso se desarrollaron distintas rutas para la síntesis de este tipo de compuestos, que pueden ser resumidas en la Figura 2.3.

El complejo  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^+$  es inerte frente a la sustitución; por otra parte, el  $\text{Br}_2$  no labiliza al  $\text{CN}^-$  (como en el Ru) sino que oxida el  $\text{Os}^{\text{II}}$  a  $\text{Os}^{\text{III}}$ . Sin embargo, el intercambio de ligandos puede ser activado por acción de la luz.<sup>62</sup> En efecto la interacción con radiación electromagnética de 254 nm induce una transición electrónica  $d_\pi \rightarrow d_{\sigma^*}$ , debilitando el enlace Os-C y permitiendo la sustitución de un cianuro por un ligando L. Dicho grupo entrante no debe ser fotosensible, y el  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  que se obtenga debe ser más estable frente a la acción de la luz que el hexacianoosmato de partida. Son pocos los ligandos que pueden cumplir simultáneamente con estos requisitos (fundamentalmente  $\text{NO}^+$ ), de forma que la fotólisis de  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^+$  solamente permite generar un conjunto muy reducido de sustancias. Sin embargo, éstas pueden ser usadas como precursores valiosos por poseer una sexta posición de coordinación diferenciada. Dependiendo de la identidad del producto de fotólisis, las rutas de síntesis pueden agruparse en dos conjuntos:

### 2.2.1 Vías que involucran ataque nucleofílico sobre $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ .

La fotólisis de  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^+$  en presencia de nitrito conduce a la obtención de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ . La reacción de compuestos de fórmula general  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Ru}(\text{II}), \text{Os}(\text{II})$ ) con agentes nucleofílicos está bien documentada.<sup>4, 37, 48</sup> El nitrógeno del grupo  $\text{NO}^+$  es fuertemente electrofílico y reacciona con bases como  $\text{HO}^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{S}^{2-}$  etc., generando aductos reactivos, que en presencia de un exceso del agente

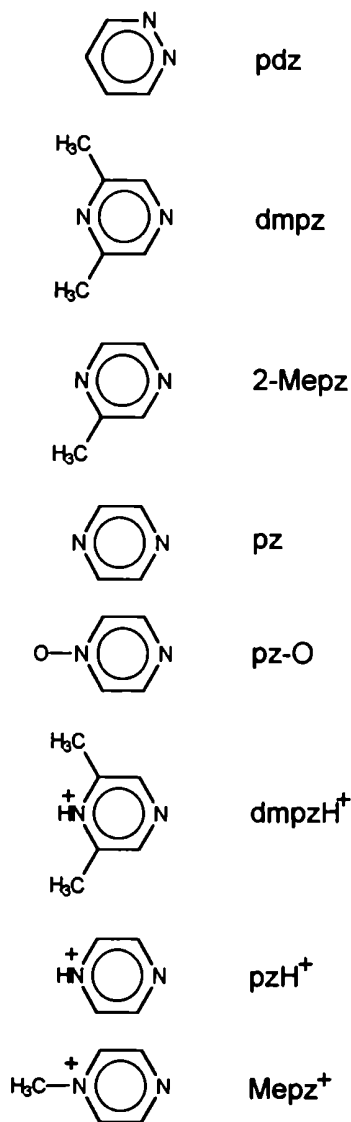


Figura 2.2: Ligandos utilizados en este trabajo.

nucleofílico, sufren reacciones de sustitución, ingresando una molécula de nucleófilo.

Esta idea fue utilizada en el presente trabajo con la intención de generar a partir de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  (inerte frente a la sustitución debido a la retrodonación  $\pi$  del Os hacia el  $\text{NO}^+$ ) un intermediario (que en algunos casos puede ser aislado como sólido) con una posición de coordinación lável.

### 2.2.2 Fotólisis directa de $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$

Cuando el  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$  es irradiado por medio de una lámpara germicida durante varias horas la solución inicialmente incolora adopta una coloración verde intensa. El agregado de ácido ascórbico seguido de pirazina lleva a la formación del compuesto  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ . La identidad del intermediario formado (la solución verde) aun no está del todo aclarada. Sin embargo existe evidencia que indica la formación de un compuesto binuclear de valencia mixta puentado por cianuro:

- El espectro UV-Vis presenta características de Os(III).
- Se observa una banda de intervalencia, sugiriendo un compuesto de valencia mixta.
- La reacción con pirazina en ausencia de ascórbico procede mucho más lentamente (mayor inercia del Os(III) frente al Os(II)).
- Tanto la identidad de los productos finales como la estequiometría fueron comprobadas: el hexacianoosmato(II) fue precipitado con metanol y reconocido por su espectro IR, mientras que el derivado pirazínico fue identificado y cuantificado en solución por su espectro UV-Vis (*Vide infra*).

La comprensión del mecanismo de la reacción ocurrida durante la fotólisis no es total; sin embargo, este procedimiento ha sido utilizado con éxito para sintetizar algunos de los miembros de la serie.

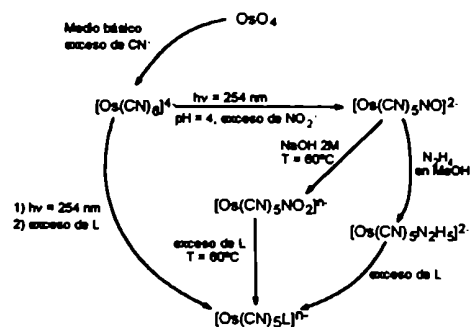


Figura 2.3: Estrategias de síntesis de la serie  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n-$

## 2.3 Descripción de los procedimientos sintéticos

### 2.3.1 Materiales y métodos

El hexacianoosmato(II) de potasio fue sintetizado en forma similar a la sal de sodio.<sup>45</sup> Los compuestos  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  fueron sintetizados mediante una modificación del procedimiento existente en la literatura<sup>48</sup> (*vide infra*). Los ligandos yoduro de N-metilpirazinio (Mepz<sup>+</sup>), yoduro de 1-metil-4,4'-bipiridinio (Mebpy<sup>+</sup>) y N-óxido de pirazina se prepararon siguiendo procedimientos convencionales.<sup>9, 63-65</sup>

Se utilizó hidrato de hidracina (99%) adquirido a Roth. Otros ligandos utilizados para coordinar a  $\text{Os}(\text{CN})_5^{3-}$  fueron adquiridos a Aldrich. En todos los casos, estos reactivos fueron utilizados tal cual fueron adquiridos, sin purificación previa.

Los solventes y demás reactivos utilizados fueron de grado analítico.

El análisis elemental (C, H, N) de los sólidos obtenidos fue realizado mediante un analizador Carlo Erba EA 1108; las determinaciones de sodio y potasio, se realizaron por emisión atómica con un espectrómetro Varian 70.

Dependiendo de la estabilidad de los ligandos, se aplicaron distintas vías de síntesis.

### 2.3.2 Síntesis modificada de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

En esencia la técnica utilizada es similar a la descrita previamente,<sup>48</sup> sólo que se han modificado los pasos de purificación, reduciendo notablemente el tiempo requerido para la preparación. Partiendo de  $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$  y exceso de  $\text{KNO}_2$  en medio de ácido trifluoracético o triflico (pH = 4) se fotoliza la mezcla siguiendo los lineamientos descriptos previamente.<sup>48</sup> Una vez completada la fotólisis, se purifica el producto de acuerdo al siguiente procedimiento: la mezcla de reacción se evapora hasta un volumen de 2 ml y se siembra

en una columna cromatográfica conteniendo Sephadex G-25 (1 = 1.5 m, Ø = 2.5 cm). Se separan dos fracciones, la primera de ellas contiene dímeros y oligómeros superiores, mientras la segunda contiene  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  aún impurificado con  $\text{NO}_2^-$ . Para eliminar el nitrito se acidifica nuevamente hasta pH = 4 con  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ó  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , y se agrega un exceso de peróxido de hidrógeno (20 vol.). Se deja reaccionar con agitación constante por un período de una hora, para permitir la conversión de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$ . Posteriormente se precipita el  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  como sal de plata por agregado de un exceso de  $\text{AgNO}_3$  (la sal  $\text{AgNO}_2$  es relativamente insoluble, de ahí la necesidad del tratamiento oxidante). La solución se filtra a través de una placa fritada #4, y el sólido recogido se lava primero con abundante agua y luego con metanol y éter etílico en forma consecutiva. Finalmente se seca al vacío sobre Silicagel durante 12 hs. El compuesto  $\text{Ag}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$  formado se suspende en 100 ml de agua, y se agrega un ligero defecto (<5%) de KBr. Se agita la suspensión durante 2 hs y luego se filtra a través de una membrana de poliamida de 0.2  $\mu\text{m}$  para eliminar el precipitado amarillo de KBr. La solución límpida de color amarillo obtenida se evapora a seco, y el sólido se seca al vacío sobre Silicagel. Los análisis mostraron que el sólido corresponde a  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

El derivado de sodio se obtiene de la misma forma, reemplazando el KBr por NaBr.

**Tabla 2.1:** Análisis elemental (C, H, N) de los sólidos  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>
$\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	13.76 (13.45)	0.24 (0.45)	18.49 (18.83)
$\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.97 (13.89)	0.84 (0.93)	19.31 (19.44)

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a las composiciones calculadas para las fórmulas propuestas.

### 2.3.3 Preparación de pentaciano(L)osmatos(II) conteniendo los ligandos piridina (py), pirazina (pz), 2,6-dimetil-pirazina (dmpz), 4,4'-bipiridina (bpy)

Se disuelven 200 mg (ca. 0.5 mmoles) de  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 40 ml de agua, a la cual se agregan 10 ml de NaOH 3M y 400 mg (5 mmoles) de pirazina. La mezcla se introduce en un recipiente plástico con tapa a rosca y se calienta a 65 °C (las soluciones concentradas de NaOH a altas temperaturas atacan al vidrio) El  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  que se forma muestra un color naranja intenso, con máximo en 386 nm. La mezcla de reacción se monitorea espectrofotométricamente durante las 72 hs necesarias para que la reacción se complete totalmente. En ese momento la mezcla de reacción se enfría en baño de hielo y se neutraliza lentamente por adición de HCl 1M. Se reduce el volumen a 5 ml en rotavap a 25 °C (a temperaturas mayores se observa la formación de compuestos binucleares), y se elimina el NaCl mediante cromatografía de exclusión en Sephadex G-25 (l = 1.5 m, Ø = 2.5 cm). Las fracciones que contienen el producto buscado se concentran, y el procedimiento cromatográfico se repite. Finalmente se concentra la solución hasta un volumen de 2 ml, y se precipita el producto por adición lenta de 20 ml de acetona. Los análisis resultaron consistentes con la formulación  $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Las sustancias sólidas  $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{dmpz}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{bpy}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron utilizando el mismo procedimiento. En el último caso, se preparó la sal de potasio (que mostró ser menos higroscópica) utilizando  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  y KOH.

**Tabla 2.2:** *Análisis elemental (C, H, N) de los sólidos*  
 $Na_3[Os(CN)_5pz].3H_2O$ ,  $Na_3[Os(CN)_5dmpz].3H_2O$  y  
 $K_3[Os(CN)_5bpy].2H_2O$

	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>
$Na_3[Os(CN)_5pz].3H_2O$	20.67 (20.65)	2.24 (1.93)	18.69 (18.74)
$Na_3[Os(CN)_5dmpz].3H_2O$	24.14 (23.96)	2.40 (2.40)	17.32 (17.78)
$K_3[Os(CN)_5bpy].2H_2O$	29.39 (28.61)	2.11 (1.92)	15.12 (15.57)

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a las composiciones calculadas para las fórmulas propuestas.

#### 2.3.4 Preparación de pentaciano(L)osmatos(II) conteniendo los ligandos N-metilpirazinio (Mepz<sup>+</sup>), 1-metil-4,4'-bipiridinio (Mebpy<sup>+</sup>) y 4-cianopiridina (4-CNpy)

Estos tres ligandos no son estables en medio fuertemente alcalino, requiriendo de condiciones de síntesis más suaves. En estos casos se trabajó sobre el producto de fotólisis directa de  $[Os(CN)_6]^{4-}$ .

Se disuelven 282 mg de  $K_4[Os(CN)_6]$  (ca. 0.56 mmoles) en 50 ml de agua. La solución se fotoliza durante 26 hs con constante agitación, siguiendo los lineamientos experimentales descritos para la obtención de  $[Os(CN)_5NO]^{2-}$ , pero sin el agregado de nitrito. A la solución de color verde intenso se añaden 600 mg de ioduro de N-metilpirazinio (2.7 mmoles) y 500 mg de ácido L-ascórbico. Después de 24 hs, la solución adquiere un color violeta intenso. Se reduce el volumen por evaporación a presión reducida hasta 5 ml, y se precipita el exceso de  $[Os(CN)_6]^{4-}$  por adición lenta de acetona. Se filtra a través de una placa fritada #4, se lava el sólido rápidamente con pequeñas porciones de acetona, y la solución límpida resultante se evapora hasta unos pocos mililitros, y se elimina



el exceso de ácido ascórbico mediante cromatografía de exclusión en Sephadex G-25 (  $l = 1.5$  m,  $\varnothing = 2.5$  cm ). Las fracciones conteniendo el producto buscado se colectan, y se adiciona un exceso de  $\text{AgNO}_3$  para precipitar la sal de plata del anión  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . El sólido se recoge sobre una placa fritada #4 y el sólido recogido se lava primero con abundante agua y luego con metanol y éter etílico en forma consecutiva. Finalmente se seca al vacío sobre Silicagel durante 12 hs. El compuesto  $\text{Ag}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]$  formado se suspende en 100 ml de agua, y se agrega un exceso (<5%) de NaI. Se elimina el AgI formado por filtración a través de una membrana de celulosa de  $0.02 \mu\text{m}$ , y finalmente se elimina el exceso de NaI por cromatografía de exclusión en forma similar a la descrita en 2.3.3. Las fracciones conteniendo el producto buscado se evaporan a sequedad y el sólido obtenido ( $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}].4\text{H}_2\text{O}$ ) se conserva al vacío sobre Silicagel.

Los compuestos conteniendo Mebpy<sup>+</sup> y 4-CNpy se prepararon en forma similar, simplificándose la etapa de purificación. En estos casos, después de eliminarse el exceso de  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ , se concentró la solución hasta un volumen de 2 ml y los productos se aislaron por precipitación con solución saturada de KI en acetona o etanol, respectivamente.

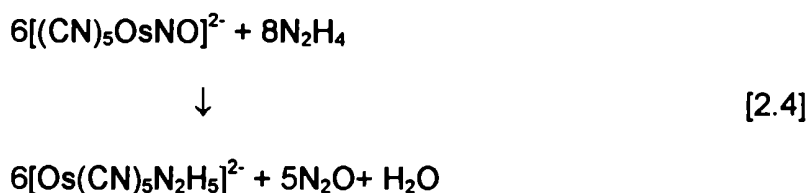
**Tabla 2.3:** Análisis elemental (C, H, N) de los sólidos  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}].4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mebpy}].4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_3[\text{Os}(\text{CN})_54\text{CNpy}].\text{H}_2\text{O}$

	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>
$\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}].4\text{H}_2\text{O}$	22.75 (22.51)	2.68 (2.83)	17.86 (18.38)
$\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mebpy}].4\text{H}_2\text{O}$	29.39 (29.94)	3.12 (2.98)	15.57 (15.28)
$\text{K}_3[\text{Os}(\text{CN})_54\text{CNpy}].\text{H}_2\text{O}$	24.11 (23.60)	0.93 (1.08)	16.85 (17.52)

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a las composiciones calculadas para las fórmulas propuestas.

### 2.3.5 Síntesis que involucran técnicas de Schlenk

La preparación y purificación de los  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  se simplificaría mucho si, al igual que en el hierro, pudiera aislarse como sólido una sal de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ . En el caso del hierro esto es posible pues el nitroprusiato de sodio ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ) reacciona con amoníaco para generar  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ , que puede aislarse fácilmente como sal de sodio.<sup>5, 7</sup> Para el osmio la reacción entre  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  y  $\text{NH}_3$  no ocurre, pues el nitrosilo coordinado a  $\text{Os}(\text{CN})_5^{3-}$  es menos susceptible a sufrir ataques nucleofílicos.<sup>48</sup> Sin embargo, el nitrosilo de osmio reacciona con  $\text{N}_2\text{H}_4$  desprendiendo gases, probablemente de acuerdo a la ecuación:



Trabajando en atmósfera estrictamente anaeróbica, este complejo puede ser aislado como sal de potasio, y utilizado posteriormente para sintetizar cualquier  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .

#### 2.3.5.1 Síntesis de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5]^{2-}$

A una solución de  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (50 mg) en metanol (5 ml) previamente desoxigenado y bajo atmósfera de argón, se añaden 25 mg de KI y 0.5 ml de hidrato de hidracina. La solución que inicialmente presenta un color amarillo pálido se decolora, a la vez que aparece un precipitado blanco. Después de 8 hs, y siempre en atmósfera de argón, se recoge el sólido por filtración a través de una placa fritada #4. El sólido se lava con metanol desoxigenado, luego con éter etílico (libre de peróxidos) y se seca al vacío. Finalmente se almacena en un tubo de Schlenk, bajo argón. Análisis cal-

culado para  $K_2[Os(CN)_5N_2H_5].2H_2O$ : C, 12.84; H, 1.94; N, 20.97; K, 16.72. Hallado: C, 12.92; H, 2.03; N, 21.23; K, 16.9.

## 2.4 Síntesis del complejo binuclear $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{2-}$

### 2.4.1 Método A

A una solución de 53 mg (0.114 mmoles) de  $K_2[Os(CN)_5N_2H_5].2H_2O$  en 5 ml de agua se agrega 1 equivalente de  $Na_3[Os(CN)_5pz].3H_2O$  (60 mg, 0.114 mmoles) bajo atmósfera de argón. La solución se calienta a 60 °C durante tres horas, mientras su color cambia de naranja a rojo intenso. Se pasa por una columna de intercambio iónico Dowex 50WX2, previamente cargada con  $K^+$  y posteriormente se purifica por cromatografía de exclusión (Sephadex G 10, mismas condiciones que en 2.3.3). El complejo binuclear eluye como una franja de color rojizo, seguida de una fracción naranja que fue caracterizada como el monómero de pirazina. La fracción conteniendo el producto buscado se concentra a 0.5 ml y se precipita el producto por agregado de acetona fría.

### 2.4.2 Método B

A una solución conteniendo 230 mg (0.492 mmoles) de  $K_2[Os(CN)_5N_2H_5].2H_2O$  en 10 ml de agua, se agrega medio equivalente de pirazina (19.7 mg, 0.246 mmoles) en atmósfera de argón. La solución se mantiene a 70 °C durante 5 hs, y se purifica de la misma forma que en el Método A. Análisis calculado para  $K_6[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5].5H_2O$ : C, 16.09; H, 1.35; N, 16.16. Hallado: C, 15.51; H, 0.84; N, 16.16.

## 2.5 Obtención de las sales de tetraalquilamonio

Muchos de los ensayos de este trabajo fueron realizados en solventes orgánicos, donde las sales de sodio o potasio de los complejos son prácticamente insolubles. Para solubilizarlos, el catión potasio fue intercambiado por tetrabutilamonio o

---

tetraetilamonio. Para ello se cromatografiaron los complejos a través de una resina de intercambio iónico Dowex 50WX2 previamente cargada con  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  o  $(\text{Et}_4\text{NOH})$ . Los productos obtenidos por evaporación del solvente fueron secados al vacío durante varias horas, pero debido a su alta higroscopicidad no fue posible la realización de análisis elemental.



# Capítulo 3

**Caracterización y propiedades de la  
serie de los  $[\text{Os}^{\text{II, III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{(n, n-1)-}$**



En este capítulo se desarrollarán los aspectos relacionados con la caracterización espectroscópica y electroquímica de la serie de pentaciano(L)osmatos.

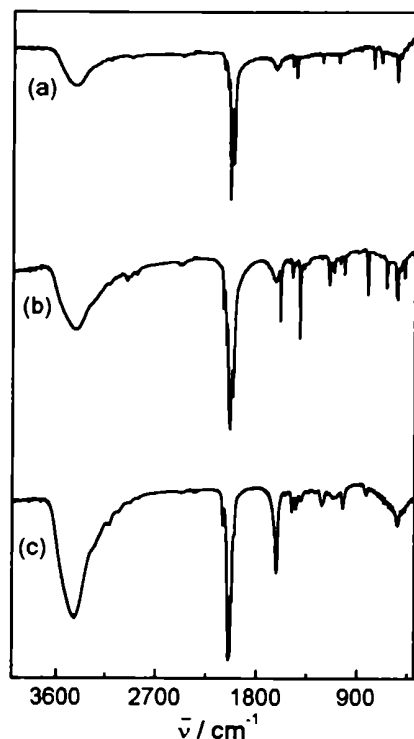
### **3.1 Procedimientos generales**

Los espectros UV-Vis fueron registrados en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett-Packard 8452A. Las absorbancias molares fueron obtenidas por disolución de una masa pesada del compuesto sólido o por preparación de soluciones de concentración conocida tal como se describe más adelante. Los espectros de IR fueron obtenidos en pastillas de KBr en un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 510P. Las medidas de voltametría cíclica fueron efectuadas con un potenciostato Princeton Applied Research (PAR 273A), usando un arreglo standard de tres electrodos: disco de platino como electrodo de trabajo, malla de platino como contreelectrodo y referencia de Ag/AgCl. Para determinaciones a potenciales muy oxidantes (ca. 1.0 V) se utilizó un electrodo de trabajo de carbono vítreo. En los estudios de reducción del  $\text{Mepz}^+$  coordinado a  $\text{M}(\text{CN})_5^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) se utilizó un electrodo gotero de mercurio EG&C PARC modelo 303A SMDE. En todos los casos las determinaciones se realizaron bajo argón a 25 °C,  $I = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{NaNO}_3$ ), sin agregado de soluciones reguladoras de pH. Las determinaciones electroquímicas en el rango UV-Vis se realizaron en una celda especialmente diseñada, combinando un arreglo de tres electrodos y una cubeta de cuarzo que permitió registrar los cambios espectrales.

### **3.2 IR**

Los espectros de IR en fase sólida de los compuestos de la serie  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  presentan características similares a los de sus análogos de Fe(II) y Ru(II), y son de utilidad en el diagnóstico del estado de oxidación del metal central. Muestran como características salientes:





**Figura 3.1:** Espectros de IR (pastilla de KBr) de  
 (a)  $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 (b)  $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 (c)  $\text{Na}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

- Vibraciones en la zona de 800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a modos internos de los ligandos coordinados, con patrones similares a los observados en los ligandos libres.
- Vibraciones en la zona de 2050  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a estiramientos de los cianuros coordinados a un M(II).
- Vibraciones en la zona de 550 y 400  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con flexiones de los enlaces Os-C-N y estiramientos Os-C.

La banda intensa alrededor de 2050  $\text{cm}^{-1}$  es característica del estiramiento C-N en complejos cianurados de Os(II) tal como se mostró en  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ .<sup>45</sup> Lo mismo puede decirse de las bandas alrededor de 550 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La simetría de los compuestos (aproximadamente  $C_{4v}$ ) permite predecir dos modos de estiramiento C-N, A(ax) y E(eq), aunque este último puede desdoblarse bajo la simetría "real"  $C_{2v}$  (más adelante analizaremos con más detalle la geometría de estos compuestos). En fase sólida, sin embargo, se observan más bandas que las esperadas, probablemente por acoplamiento con modos colectivos de red (Figuras 3.1 y 3.2). La señal de 2050  $\text{cm}^{-1}$  está acompañada por un pequeño pico que en todos los  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  aparece a mayores energías, alrededor de 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3.2). Se asigna este pico al estiramiento del cianuro ubicado en la posición axial. Este modo también está presente en  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  (M = Fe, Ru, Os) y para el complejo de hierro su asignación fue confirmada por cálculos teóricos.<sup>18</sup> El mismo patrón se encuentra también en los complejos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  y  $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ , aunque este hecho no fue reportado previamente.<sup>8, 35</sup>

La asignación de modos es más sencilla si se registran los espectros en solución. La Tabla 3.1 muestra las tres bandas esperadas en la región de estiramiento C-N para los complejos  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$  (M = Fe, Ru, Os).

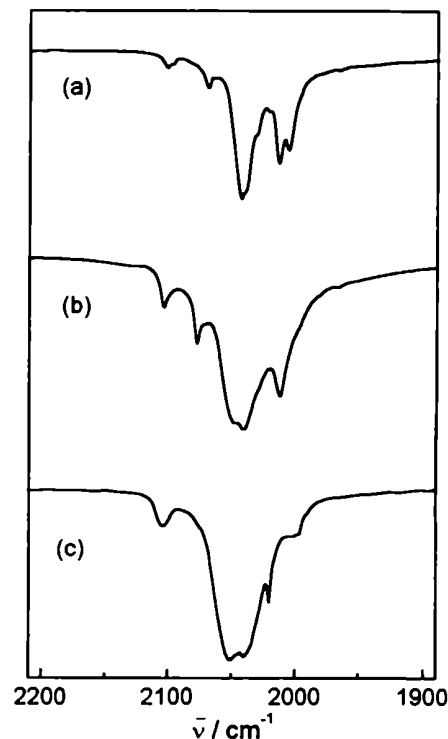
**Tabla 3.1:** Frecuencias de estiramiento  $C\equiv N$  en  $[M(CN)_5L]^{n-}$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ),  $L = Mepz^+$ .

M	$\bar{\nu}_{CN}^a$ cm <sup>-1</sup>		
Fe	2095	2086	2080
Ru	2100	2084	2071
Os	2105	2085	2070

<sup>a</sup> Obtenidos en DMF para las sales de tetrabutilamonio de los complejos

En los complejos estudiados, a diferencia de lo observado en los compuestos análogos de Fe,<sup>13</sup> las frecuencias de estiramiento CN no resultan muy sensibles a la modificación de L, salvo en casos extremos de ligandos fuertemente  $\pi$ -aceptores como  $L = NO^+$  (2140 cm<sup>-1</sup>)<sup>48</sup> y para aquellos que sólo pueden interactuar por vía  $\sigma$  como  $L = N_2H_5^+$ , donde los modos ecuatoriales y axiales aparecen superpuestos en 2041 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.3).

La frecuencia de vibración de los CN<sup>-</sup> está vinculada con la fuerza del enlace. Cuando los cianuros se coordinan a un centro metálico, disminuye la densidad electrónica en el orbital  $\sigma$  que es antienlazante respecto del enlace CN,<sup>66</sup> fortaleciendo el mismo. La retrodonación  $\pi$  M-CN puede, en cambio, debilitar el enlace. En los  $[Os^{II}(CN)_5L]^{n-}$ , los cianuros compiten con L por la densidad electrónica  $\pi$ , y es de esperar un aumento en la frecuencia de estiramiento CN para ligandos L fuertemente aceptores  $\pi$ . Por otro lado, los L que son buenos donores  $\sigma$  incrementan la densidad electrónica en el metal, disminuyendo la habilidad del mismo para tomar densidad  $\sigma$  de los cianuros, y convirtiéndolo además en un mejor  $\pi$ -donor, debilitando el enlace CN. En general, el incremento



**Figura 3.2:** Espectros de IR (pastilla de KBr) (región de estiramiento de los cianuros) de  
(a)  $Na_3[Os(CN)_5py] \cdot nH_2O$   
(b)  $Na_3[Os(CN)_5pz] \cdot 3H_2O$   
(c)  $Na_2[Os(CN)_5Mepz] \cdot 4H_2O$

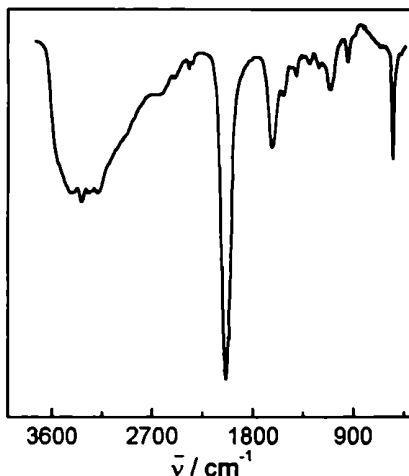


Figura 3.3: Espectro IR en pastilla de KBr de  $K_2[Os(CN)_5N_2H_5] \cdot 2H_2O$ .

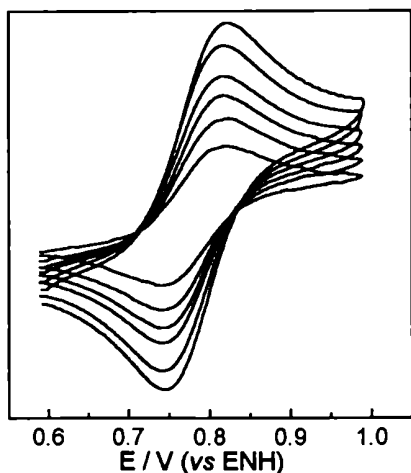


Figura 3.4: Voltametría cíclica de soluciones de  $[Os(CN)_5pz]^{3-}$ ,  $t = 0.1$  M, v. de barrido: 25, 50, 75, 100, 150, 200  $mV s^{-1}$

en la capacidad  $\pi$ -aceptora de L está acompañado de una disminución en su capacidad  $\sigma$  donora,<sup>67</sup> y los efectos se compensan, de forma que no se observan tendencias monótonas al modificar L. Dificultades similares aparecen al pretender interpretar ligeros cambios en  $\bar{\nu}_{CN}$  observados al cambiar el solvente.

### 3.3 Electroquímica

Para todos los miembros de la serie  $[Os(CN)_5L]^n$  estudiados, las voltametrías cíclicas obtenidas en agua a velocidades de barrido entre 25 y 200  $mV/s$  muestran un comportamiento totalmente reversible, con diferencia de potencial entre el pico anódico y el catódico ( $\Delta E_p$ ) de aproximadamente 60 mV (Figura 3.4), y dependencia lineal entre las corrientes de pico ( $I_p$ ) y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido,  $v^{1/2}$  (Figura 3.5).<sup>68</sup> La onda reversible que aparece en la zona de 0.60 a 1.00 V (*vs* ENH), dependiendo del ligando L, se asocia a la cupla M(III)/M(II). En la Tabla 3.2 se listan los valores de  $E_{1/2}$  para distintos L, junto con los de los compuestos análogos de Fe. Puede verse que la dependencia general al variar el ligando L es la misma para las dos series de compuestos; de hecho, los valores medidos para  $[Fe(CN)_5L]^n$  y  $[Os(CN)_5L]^n$  con distintos sustituyentes correlacionan perfectamente y con pendiente unitaria, dentro del error experimental (Figura 3.6).

Los distintos valores observados al variar la identidad del ligando L dependen de la basicidad del mismo. En efecto, la Figura 3.7 muestra una dependencia lineal entre el  $E_{1/2}$  y el  $pK_a$  de L; la basicidad de L es una medida de su capacidad  $\sigma$ -donora, sugiriendo que el HOMO del Os(II) se desestabiliza a medida que aumenta el carácter  $\sigma$ -donor de L.

**Tabla 3.2:** Potenciales de media onda en compuestos  $[M(CN)_5L]^n$  ( $M = Fe, Os$ )

Ligando	$E_{1/2} (Os)^{a,b}$	$E_{1/2} (Fe)^a$	$pK_a^c$
4-Mepy	0.63	0.45 <sup>d</sup>	6.02 <sup>e</sup>
3-Mepy	0.66	0.46 <sup>f</sup>	5.68 <sup>e</sup>
py	0.65	0.47 <sup>d</sup>	5.25 <sup>e</sup>
bpy	0.69	0.51 <sup>f</sup>	4.44 <sup>a</sup>
isn	0.69	0.50 <sup>d</sup>	3.65 <sup>b</sup>
Mebpy <sup>+</sup>	0.70	0.54 <sup>f</sup>	4.14 <sup>a</sup>
4-CNpy	0.72	0.53 <sup>g</sup>	1.90 <sup>h</sup>
pdz	0.69	0.53 <sup>f</sup>	2.24 <sup>e</sup>
dmpz	0.73	0.54 <sup>i</sup>	1.90 <sup>i</sup>
2-Mepz	0.76	0.58 <sup>f</sup>	1.45 <sup>i</sup>
pz	0.78	0.63 <sup>k</sup> (0.55) <sup>d</sup>	0.65 <sup>i</sup>
Mepz <sup>+</sup>	0.96	0.79 <sup>b</sup>	-5.8 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> En V vs ENH. <sup>b</sup> Este trabajo,  $I = 0.1$  M ( $NaNO_3$ ),  $T = 25$  °C. <sup>c</sup> Los valores corresponden a los ligandos libres. <sup>d</sup> Referencia 69,  $I = 1$  M. <sup>e</sup> Referencia 70. <sup>f</sup> Este trabajo,  $I = 1$  M. <sup>g</sup> Referencia 71. <sup>h</sup> Referencia 72. <sup>i</sup> Referencia 73. <sup>j</sup> Referencia 74. <sup>k</sup> Referencia 28.

En trabajos anteriores<sup>69, 73</sup> se relacionó esta variación con un aumento en el carácter  $\pi$ -aceptor de los distintos L: el mayor grado de mezcla por vía  $\pi$  conduciría a una mayor estabilización del HOMO. Como vimos antes, la capacidad  $\pi$ -aceptora de un ligando L disminuye a medida que aumenta su carácter  $\sigma$ -donor,<sup>67</sup> de forma que ambos efectos son indistinguibles; sin embargo, obsérvense los valores obtenidos para los ligandos L = bpy y Mebpy<sup>+</sup> (Tabla 3.2) donde a pe-

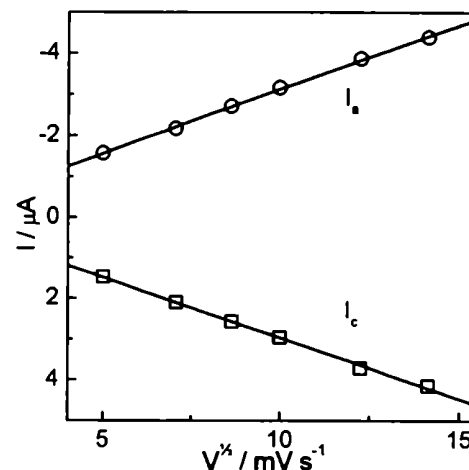


Figura 3.5:  $I_p$  vs  $V^{1/2}$  en  $[Os(CN)_5pz]^2$

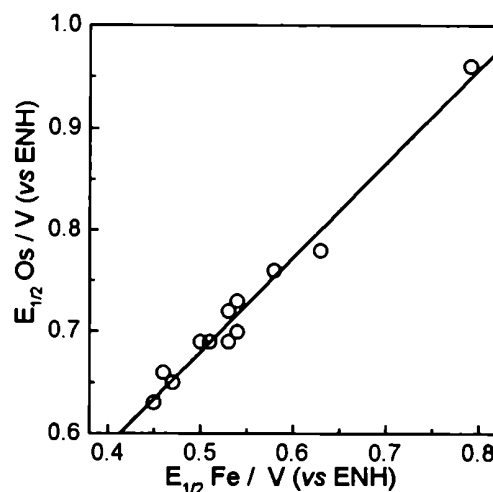


Figura 3.6: Correlación entre los potenciales de media onda de  $[Os(CN)_5L]^2$  y  $[Fe(CN)_5L]^2$

sar de que el segundo ligando es un mejor aceptor  $\pi$ , los valores de  $pK_a$  (carácter  $\sigma$ -donor) son prácticamente iguales; en este caso los valores de  $E_{1/2}$  observados son muy similares, sugiriendo que la interpretación en términos de predominancia de propiedades  $\pi$ -aceptoras de los ligandos no es la correcta.

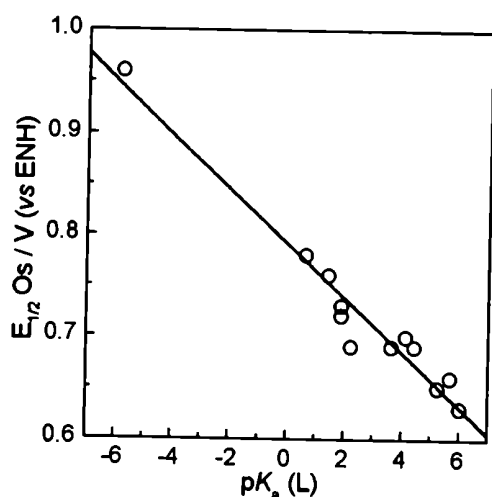


Figura 3.7: Correlación entre los potenciales de media onda de  $[Os(CN)_5L]^{2+}$  y el valor de  $pK_a$  de los ligandos libres

**Tabla 3.3:** Potenciales de media onda para los procesos  $M^{III/II}$  ( $E_{ox}$ ) y  $L/L$  ( $E_{red}$ ) para  $[M(CN)_5Mepz]^{2-}$  en solución acuosa;  $M = Fe, Ru, Os$ .

	$E_{ox}^a$	$E_{red}^a$
$[Fe(CN)_5Mepz]^{2-}$	0.79 <sup>b</sup>	-0.53
$[Ru(CN)_5Mepz]^{2-}$	1.24	-0.52
$[Os(CN)_5Mepz]^{2-}$	0.96	-0.54

<sup>a</sup> V vs ENH,  $I = 0.1$  M ( $NaNO_3$ ).  $E_{red}$  para Ioduro de N-metilpirazinio, -0.54 V. <sup>b</sup> Referencia 9.

Para  $L = Mepz^+$  se estudió también la reducción del ligando libre y coordinado a los tres metales (Fe, Ru y Os). Puede verse en la Tabla 3.3 que el potencial de reducción es fundamentalmente independiente de la identidad del metal central, y muy similar al observado en el ligando libre. Dado que  $E_{red}$  es una medida directa de la energía del LUMO, y considerando que la coordinación a un centro metálico debería disminuir la energía del mismo debido a estabilización electrostática,<sup>67</sup> puede concluirse la existencia de un mecanismo de compensación originado en la retrodonación  $\pi$ .

En cuanto a la dependencia de los potenciales con la identidad de  $M$ , la tendencia  $E_{Ru} > E_{Os} > E_{Fe}$  es difícil de expli-

car a través de un solo factor; además de las diferencias en la interacción con los cianuros y con L, existen otros factores intrínsecos relacionados con propiedades del metal, fundamentalmente las diferencias en los valores de tercera energía de ionización.<sup>75</sup>

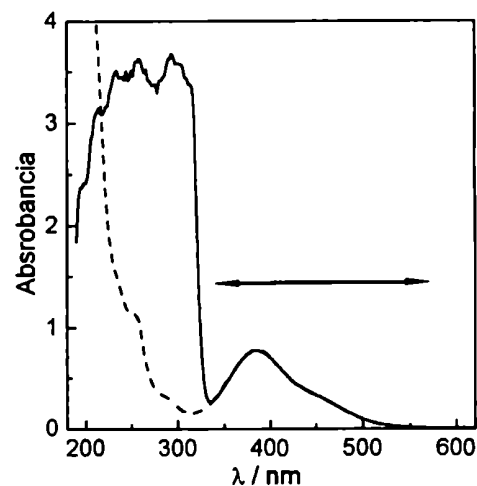
### 3.4 Estructura electrónica de los $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$

#### 3.4.1 Espectroscopía electrónica de los complejos $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$

##### 3.4.1.1 Preparación de las soluciones de complejos de Os(II)

Para los compuestos aislados como sólidos, los espectros se obtuvieron por disolución de una masa conocida. Para los restantes, se prepararon soluciones de concentración aproximada  $10^{-4}$  M siguiendo tres procedimientos diferentes:

- Una solución de pentacianonitrosilsmato(II) de concentración conocida se dejó reaccionar con  $\text{OH}^-$  en presencia de un exceso del ligando entrante L. En esta técnica se respetaron las proporciones y tiempos descritos en la Sección 2.3.3. Este procedimiento se aplicó para L = pz, 2-Mepz, dmpz, pdz, py, 3-Mepy, 4-Mepy, pero no pudo ser aplicado para L = Mepz<sup>+</sup>, Mebpy<sup>+</sup>, isn, 4-CNpy debido a la inestabilidad de los ligandos en medio alcalino fuerte.
- Se dejó reaccionar durante 24 hs una mezcla de pentacianonitrosilsmato(II) con hidrato de hidracina (relación 1:100). Luego se llevó la solución a pH 6 por agregado de ácido acético glacial, y en exceso del ligando L. La mezcla de reacción se calentó a 65 °C en recipiente cerrado por 72 hs. Este procedimiento se aplicó a los ligandos L inestables en medio alcalino.
- Se prepararon soluciones conteniendo una cantidad conocida de  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en presencia de un



**Figura 3.8:** Cálculo de  $\epsilon$  cuando hay solapamiento espectral con el ligando libre: el espectro de trazo continuo corresponde a la solución de concentración conocida de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ , el espectro a rayas corresponde a una solución pura del mismo complejo. El ajuste se realiza sobre la zona indicada

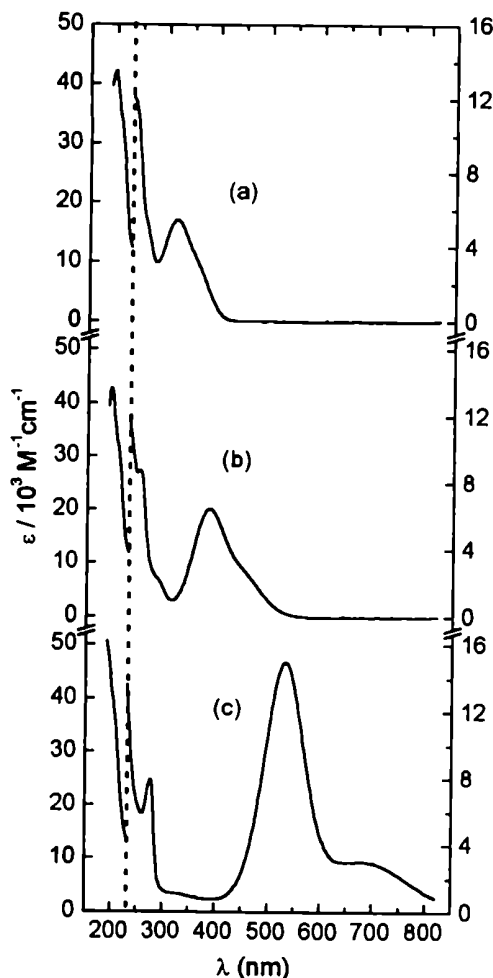


Figura 3.9: Espectros UV-Vis en solución acuosa de

- (a)  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$   
 (b)  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2-}$   
 (c)  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$

exceso de ligando L (relación 1:10), y se dejó reaccionar durante 12 hs a 50 °C, bajo argón.

Una vez obtenidas las soluciones de concentración conocida conteniendo al  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  deseado, se registró el espectro, obteniéndose la posición del máximo de absorción y el valor de absorptividad molar. Si el solapamiento espectral con el exceso de ligando L complica la determinación, se purifica el complejo por cromatografía de exclusión (Sephadex G 10,  $l = 25$  cm,  $\varnothing = 2.5$  cm). El espectro completo obtenido después de la purificación, junto con el obtenido en condiciones cuantitativas, permite calcular la absorptividad molar a cualquier longitud de onda (véase Figura 3.8). Los resultados obtenidos mediante estos tres procedimientos son esencialmente idénticos, y las absorptividades molares difieren en menos de un 5%.

### 3.4.1.2 Características de los espectros UV-Vis de compuestos $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$

En la Figura 3.9 pueden verse los espectros para tres miembros representativos de la serie  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ( $L = \text{py}$ ,  $\text{pz}$ ,  $\text{Mepz}^+$ ). En los tres casos se destacan:

- ◆ Una banda intensa en la región del ultravioleta (ca 200 nm) cuya posición es esencialmente independiente de la identidad del ligando L, y que desaparece por oxidación del centro metálico (*vide infra*). Por analogía con lo observado en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ <sup>48</sup> y  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4+}$ ,<sup>76</sup> esta transición se asigna a una transferencia de carga  $d_{\pi}(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{CN})$ .
- ◆ Bandas en 234, 255 y 276 nm ( $L = \text{py}$ ,  $\text{pz}$ ,  $\text{Mepz}^+$  respectivamente) con energías similares a las observadas en los ligandos libres (256, 262 y 274 nm), asignables a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligando. En casi todos los compuestos estudiados (con la excepción del que contiene  $\text{Mepz}^+$ ), esta transición aparece desplazada al azul respecto de lo observado en el ligando libre. Esto parece re-

flejar el incremento de la energía del nivel  $\pi^*$  del ligando (debido a la retrodonación  $\pi$  desde el centro metálico).

- ◆ Bandas asimétricas en la región del visible y ultravioleta cercano, fuertemente dependientes de la identidad del ligando L. La Tabla 3.4 muestra la posición y la absorptividad molar de las bandas para varios miembros de la serie  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ . Estas se asignan a transferencias de carga metal ligando (TCML), desde orbitales  $d_{\pi}$  del metal hacia los orbitales  $\pi^*$  vacantes del ligando. La asignación está sustentada en las siguientes evidencias:

- I. Las bandas intensas desaparecen por oxidación del metal central, pero se regeneran por posterior reducción del mismo (*vide infra*).
- II. La energía de las bandas para distintos L depende de la reducibilidad (una medida de la energía del orbital  $\pi^*$ ) de L. En la Tabla 3.4 puede verse cómo la presencia de sustituyentes en el anillo heterocíclico modifica la posición de la transición TCML. Este efecto fue observado previamente en series de compuestos relacionados,<sup>9, 35, 36, 61</sup> y puede explicarse considerando que los sustituyentes (grupos donores o aceptores de electrones) aumentan o disminuyen la energía del orbital  $\pi^*$  vacante de L.
- III. La posición de las bandas es muy dependiente del solvente en el cual se registra el espectro.<sup>16</sup> Este efecto solvocrómico que también se ve en los análogos de hierro y rutenio, será analizado detalladamente más adelante.



**Tabla 3.4:** Posición e intensidad de las bandas TCML en  $[M(CN)_5L]^{n-}$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ).

Ligando	Fe		Ru		Os						
	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{\text{max}}^b$ ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_f^c$ ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_2^c$ ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\bar{\nu}_{1-2}$ ( $10^3\text{cm}^{-1}$ )	
1 4-Mepy	356	28.1 <sup>d</sup>	310	32.3 <sup>e</sup>	308	6090	32.5	32.7	28.4	4.3	
2 3-Mepy	362	27.6	308	32.5 <sup>f</sup>	316	5150	31.6	31.8	27.5	4.3	
3 py	362	27.6 <sup>d</sup>	316	31.6 <sup>e</sup>	318	5460	31.4	31.4	27.1	4.3	
4 3-CNpy	414	24.2 <sup>g</sup>	340	29.4 <sup>h</sup>	354	5560	28.2	28.4	23.4	5.0	
5 bpy	432	23.2 <sup>d</sup>	365	27.4 <sup>e</sup>	374	7770	26.7	27.0	22.9	4.1	
6 isn	435	23.0 <sup>d</sup>	364	27.5 <sup>e</sup>	378	6220	26.5	26.8	22.5	4.3	
7 4-CNpy	476	21.0 <sup>g</sup>	388	25.8 <sup>h</sup>	398	6320	25.1	25.2	20.7	4.5	
8 Mebpy <sup>+</sup>	532 (520) <sup>d</sup>	18.8	426	23.5 <sup>f</sup>	444	7175	22.5	22.1	17.3	4.8	
9 pdz	440	22.7 <sup>e</sup>	363	27.5 <sup>e</sup>	376	6070	26.6	26.8	22.9	3.9	
10 dmpz	440	22.7 <sup>i</sup>	364	27.5 <sup>j</sup>	372	6590	26.9	26.9	22.9	4.0	
11 2-Mepz	449	22.3 <sup>e</sup>	362	27.6 <sup>e</sup>	380	6420	26.3	26.5	22.3	4.2	
12 pz	454 (452) <sup>d</sup>	22.0	372 (368) <sup>e</sup>	26.9 <sup>f</sup>	386	6435	25.9	26.0	21.6	4.4	
13 pz-O	518	19.3 <sup>i</sup>	410	24.4 <sup>f</sup>	426	6810	23.5	23.5	19.4	4.1	
14 dmpzH <sup>+</sup>	600	16.7 <sup>i</sup>	478	20.9 <sup>i</sup>	488		20.5	20.5	16.1	4.4	
15 pzH <sup>+</sup>	636 (625) <sup>e</sup>	15.7 <sup>k</sup>	500 (490) <sup>e</sup>	20.0	514		19.5	19.4	14.8	4.6	
16 Mepz <sup>+</sup>	655	15.1 <sup>d</sup>	524	19.1 <sup>e</sup>	532	14970	18.8	18.8	14.5	4.3	

<sup>a</sup> Valores obtenidos en este trabajo, a menos que se indique lo contrario. <sup>b</sup> Máximo de la banda asimétrica. <sup>c</sup> Obtenido por deconvolución gaussiana del espectro. Error estimado  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>d</sup> Referencia 9. <sup>e</sup> Referencia 61. <sup>f</sup> Las soluciones de Ru(II) se obtuvieron en forma análoga a la de los compuestos de Os(II) (véase el texto). <sup>g</sup> Referencia 77. <sup>h</sup> Referencia 38. <sup>i</sup> Referencia 73. <sup>j</sup> Referencia 13.

- IV. La Tabla 3.4 muestra como tendencia general que la intensidad de la banda aumenta a medida que la misma se desplaza a menores energías para distintos L. Esto fue observado anteriormente en la serie de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ ,<sup>9</sup> y fue explicado considerando que a medida que L se vuelve más aceptor  $\pi$ , se incrementa el grado de mezcla entre los orbitales involucrados en la transición.
- V. Por último, la comparación con las series análogas  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  muestra que los corrimientos observados en la posición de la banda TCML al cambiar los ligandos es independiente de la identidad del metal central. Los gráficos de  $E_{\text{TCML}}$  para los compuestos de Fe y Ru en función de la energía observada para los análogos de osmio son estrictamente lineales, con pendientes de  $0.98 \pm 0.02$  y  $0.99 \pm 0.03$  respectivamente (Figura 3.10) Estos resultados confirman la asignación de las bandas en la zona del visible. Los distintos centros metálicos presentan en principio diferentes propiedades  $\pi$ -donoras. Las correlaciones con pendiente unitaria sugieren, sin embargo, interacciones comparables entre los ligandos y los centros  $\text{M}(\text{CN})_5$ , sugiriendo que la interacción M-CN es la dominante en el esquema de enlace.

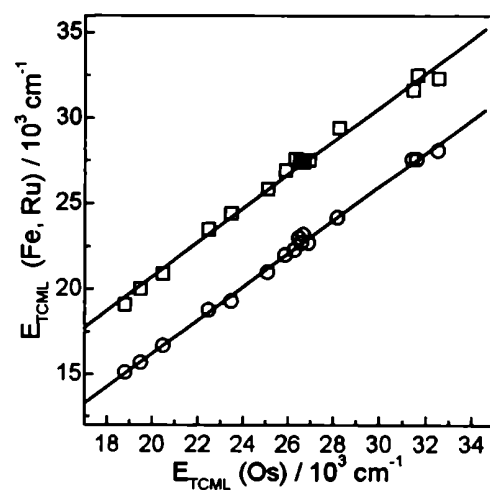


Figura 3.10: Correlación entre las posiciones de las bandas TCML en  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}$  (○),  $\text{Ru}$  (□) y la banda TCML de mayor energía en los análogos de Os

Un aspecto particular de los complejos  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , que marca una diferencia clara con los compuestos análogos de Fe y Ru, es la aparición de un hombro en la zona de bajas energías de la banda TCML (Figura 3.11). En algunos casos llega a definirse claramente como una nueva banda. Este esquema de dos bandas TCML también fue observado previamente en la serie de compuestos  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ .<sup>78, 79</sup>

En los compuestos cianurados de osmio, la diferencia de energía entre las dos bandas es fundamentalmente constante, e independiente de la identidad del ligando L (Tabla 3.4); en promedio corresponde a un valor de  $4300 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ .

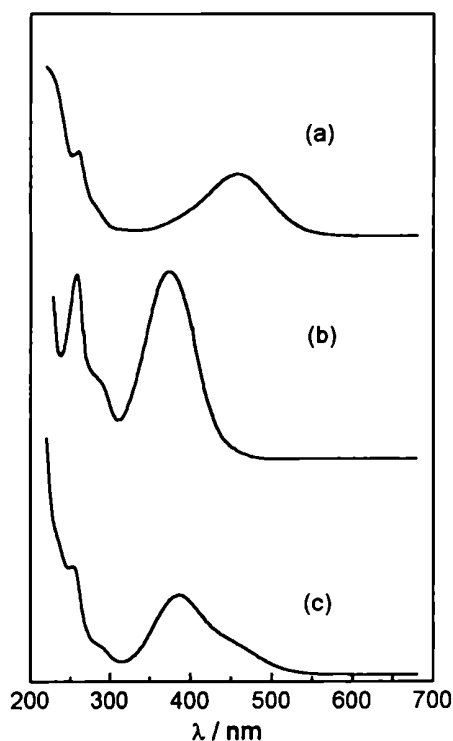
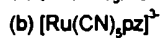


Figura 3.11: Espectros UV-Vis en solución acuosa de



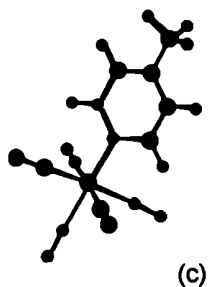
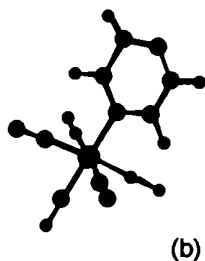
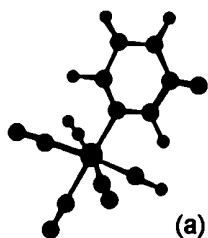
Para comprender el origen de esta banda adicional, y con la información experimental presentada hasta este punto, puede recurrirse a dos modelos: en el primero de ellos se utilizan argumentos estrictamente geométricos, similares a los utilizados para las series  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  y  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ .<sup>79, 80</sup> Las aminas de osmio presentan dos bandas en la región del visible, mientras que las de rutenio poseen sólo una, con la excepción del compuesto de  $\text{L} = \text{Mepz}^+$ . Las propiedades espectroscópicas de estas dos familias de compuestos fueron explicadas en base a las propiedades de simetría de los orbitales involucrados en las transiciones TCML.<sup>79, 80</sup> Para poder construir un diagrama de orbitales moleculares siguiendo una metodología similar a la propuesta para los compuestos  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ ,<sup>79</sup> es necesario conocer la geometría molecular de los compuestos que se estudian. Para el caso de los compuestos que aquí tratamos, sólo se han obtenido monocristales y resuelto las estructuras mediante estudios de Rayos X para  $\text{L} = \text{NO}^+$ .<sup>48</sup>

Para salvar esta dificultad, hemos realizado estudios teóricos utilizando el método de los Funcionales de la Densidad (DFT) para predecir la geometría (en el vacío) de los pentaciano(L)metalatos de hierro y rutenio, con  $\text{L} = \text{piridina}$ , pirazina y metilpirazinio.<sup>55</sup> Esta metodología de cálculo ha demostrado ser una herramienta poderosa y a la vez económica desde el punto de vista computacional, y ha sido aplicada con éxito al estudio de diversas propiedades de compuestos de coordinación, reproduciendo con éxito la geometría experimental del  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ .<sup>18</sup> Las Tablas 3.5 y 3.6 y la Figura 3.12 muestran los resultados obtenidos en la optimización de la geometría de los pentaciano(L)metalatos estudiados. Este mismo tratamiento teórico no pudo extenderse a los derivados de osmio debido a la existencia de efectos relativistas.<sup>75</sup> Sin embargo, es de suponer que salvo variaciones menores en distancias y ángulos, deberían presentar geometrías similares a la de los análogos del mismo grupo.

**Tabla 3.5:** Parámetros geométricos (distancias (Å)) obtenidos por cálculo (DFT) para los aniones  $[M(CN)_5L]^-$ .  $M = Fe, Ru$ ;  $L = py, pz, Mepz^+$ .

	Fe			Ru		
	py	pz	Mepz <sup>+</sup>	py	pz	Mepz <sup>+</sup>
M-C1	1.943	1.938	1.936	2.053	2.060	2.065
M-C2	1.968	1.968	1.956	2.138	2.141	2.129
M-C3	1.967	1.968	1.957	2.135	2.135	2.128
M-C4	1.968	1.968	1.958	2.138	2.141	2.130
M-C5	1.967	1.968	1.958	2.135	2.135	2.127
M-N6	2.002	1.962	1.888	2.238	2.174	2.076
C1-N1	1.191	1.189	1.184	1.190	1.189	1.185
C2-N2	1.192	1.191	1.187	1.192	1.190	1.186
C3-N3	1.191	1.192	1.185	1.190	1.189	1.185
C4-N4	1.192	1.191	1.186	1.192	1.190	1.186
C5-N5	1.191	1.192	1.186	1.190	1.189	1.185
N6-C6	1.362	1.366	1.380	1.357	1.361	1.375
C6-C7	1.397	1.392	1.369	1.400	1.396	1.371
C7-N7		1.361	1.391		1.358	1.389
N7-C8		1.359	1.390		1.357	1.389
C8-C9	1.396	1.392	1.369	1.399	1.394	1.370
C9-N6	1.368	1.371	1.385	1.361	1.365	1.380
C7-C10	1.409			1.407		
C10-C8	1.408			1.407		
N7-C11			1.447			1.450
C6-H6	1.097	1.097	1.097	1.099	1.098	1.097
C7-H7	1.105	1.105	1.099	1.105	1.107	1.099
C8-H8	1.104	1.106	1.098	1.104	1.106	1.098
C9-H9	1.100	1.100	1.099	1.102	1.103	1.100
C10-H10	1.105			1.106		
C11-H10			1.117			1.116
C11-H11			1.108			1.108
C11-H12			1.108			1.109

**Tabla 3.6:** Parámetros geométricos (ángulos (grados)) calculados (DFT) para  $[M(CN)_5L]^+$   $M = Fe, Ru$ ;  $L = py, pz, Mepz^+$ .



	Fe			Ru		
	py	pz	Mepz <sup>+</sup>	py	pz	Mepz <sup>+</sup>
N6-M-C1	178.2	178.4	178.7	178.6	178.7	179.2
N6-M-C2	89.6	90.2	91.3	88.1	88.6	89.6
N6-M-C3	90.0	91.1	91.5	88.5	89.2	89.5
N6-M-C4	89.6	90.2	91.3	88.1	88.6	89.3
N6-M-C5	90.0	91.1	91.5	88.5	89.2	89.3
C1-M-C2	89.3	88.7	87.7	90.9	90.5	90.1
C1-M-C3	91.2	90.1	89.5	92.6	91.8	91.2
C1-M-C4	89.3	88.7	87.8	90.9	90.5	90.0
C1-M-C5	88.8	90.1	89.6	92.6	91.8	91.1
C2-M-C3	90.8	91.0	93.6	90.5	90.9	93.0
C2-M-C4	89.9	89.5	87.1	90.1	89.8	87.3
C2-M-C5	177.5	178.6	177.3	176.5	177.6	178.9
C3-M-C4	177.5	178.6	177.2	176.5	177.6	178.8
C3-M-C5	88.6	88.5	86.1	88.7	88.3	86.9
C4-M-C5	90.8	91.0	93.1	90.5	90.9	92.7
M-N6-C6	119.7	121.1	121.1	119.4	120.7	121.0
M-N6-C9	152.5	125.1	124.0	122.9	124.3	123.1
C9-N6-C6	116.3	113.8	114.8	117.7	115.0	115.9
N6-C6-C7	123.3	122.3	123.1	122.6	121.7	122.5
N6-C9-C8	123.5	122.4	123.3	122.9	121.9	122.8
C6-C7-N7		124.6	121.4		124.2	121.1
C9-C8-N7		124.4	121.0		123.9	120.7
C8-N7-C7		112.3	116.2		113.2	116.8
C6-C7-C10	120.3			119.9		
C9-C8-C10	120.0			119.6		
C8-C10-C7	116.5			117.3		
N7-C11-H10			112.6			112.3
N7-C11-H11			109.6			109.5
N7-C11-H12			109.7			109.7

**Figura 3.12:** Geometrías calculadas para  $[M^II(CN)_5L]^+$  ( $M = Fe, Ru$ );  $L = py$  (a),  $pz$ (b),  $Mepz^+$  (c).

Los cálculos teóricos muestran que para Fe y Ru y los tres ligandos estudiados (py, pz y Mepz<sup>+</sup>), la molécula puede considerarse perteneciente al grupo puntual C<sub>2v</sub>.

Los elementos de simetría molecular están dados por el plano que contiene al anillo heterocíclico ( $\sigma_{xz}$ ), el plano perpendicular al mismo y que contiene al metal ( $\sigma_{yz}$ ) y el eje C<sub>2</sub> determinado por la intersección de estos dos planos (Figura 3.13)

El análisis de las propiedades de simetría de los orbitales involucrados en el enlace permite describir la composición de los OM.<sup>81, 82</sup> Los orbitales d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> y d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (véase Figura 3.14), pertenecientes a la representación irreducible t<sub>2g</sub> bajo simetría octaédrica se desdoblan al disminuir la simetría en a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub> (Tabla 3.7) y ya no son necesariamente degenerados. Lo mismo ocurre con los orbitales e<sub>g</sub>: d<sub>z<sup>2</sup></sub> y d<sub>xy</sub>.

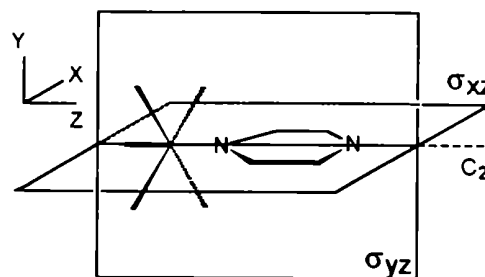
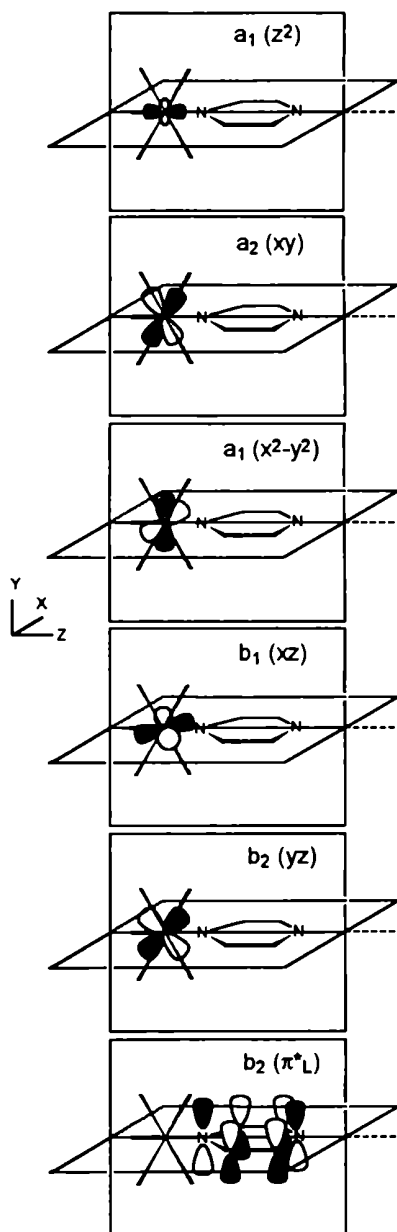


Figura 3.13: Elementos de simetría de los complejos MX<sub>5</sub>L

Tabla 3.7: Propiedades de simetría de los orbitales "d" en el grupo puntual C<sub>2v</sub>

orbital	$\Gamma$
d <sub>xy</sub>	a <sub>2</sub>
d <sub>xz</sub>	b <sub>1</sub>
d <sub>yz</sub>	b <sub>2</sub>
d <sub>z<sup>2</sup></sub>	a <sub>1</sub>
d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	a <sub>1</sub>

Los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  de L (en nuestro ejemplo pz) pueden tratarse en forma independiente de los pertenecientes a los cianuros. A su vez, en estos últimos el cianuro axial y los ecuatoriales pueden tratarse en forma separada, pues no



**Figura 3.14:** Propiedades de simetría de los orbitales relevantes para la construcción del diagrama de orbitales moleculares.

existe ninguna operación de simetría del grupo que los interconvierta. Aplicando las operaciones de simetría molecular, se puede ver cómo expanden las distintas combinaciones de orbitales en las representaciones irreducibles del grupo (Tabla 3.8).

**Tabla 3.8:** Propiedades de simetría de los orbitales de los ligandos en el grupo puntual  $C_{2v}$

orbitales	$\Gamma$
$\sigma_{CN^-}$ (ecuat)	$a_1 + a_2 + b_1 + b_2$
$\sigma_{CN^-}$ (axial)	$a_1$
$\sigma_{pz}$	$a_1$
$\pi^*_{CN^-}$ (ecuat)	$2a_1 + 2a_2 + 2b_1 + 2b_2$
$\pi^*_{CN^-}$ (axial)	$b_1 + b_2$
$\pi^*_{pz}$	$b_2$

Los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{xy}$  (vacíos para un ion  $d^6$  de bajo espín) tienen la simetría adecuada y pueden solapar con los orbitales  $\sigma$  ocupados de los cianuros y del sexto ligando. Como consecuencia de esta interacción, se desestabilizan respecto de los orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$ . De estos últimos, sólo el  $d_{yz}$  ( $b_2$ ) presenta la simetría adecuada para interactuar con el orbital  $\pi^*$  del ligando heterocíclico coordinado (Figura 3.14), conduciendo a los siguientes orbitales moleculares:

$$d_{yz}' = m d_{yz} + n \pi^*_{L} \quad [3.1]$$

$$\pi^*_{L}' = n \pi^*_{L} - m d_{yz} \quad [3.2]$$

De esta forma se arriba al diagrama de OM simplificado que se presenta en la Figura 3.15.

En este contexto, la configuración electrónica del estado fundamental de la molécula puede representarse como  $\psi_0 = (d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^2$ , mientras que los tres posibles estados excitados TCML serían  $\psi_1 = (d_{yz})^1(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^2(\pi^*_L)^1$ ,  $\psi_2 = (d_{yz})^2(d_{xz})^1(d_{x^2-y^2})^2(\pi^*_L)^1$  y  $\psi_3 = (d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^1(\pi^*_L)^1$ , que pueden describirse como un electrón fundamentalmente localizado en el ligando, y cinco ocupando orbitales localizados predominantemente en el metal. Sus propiedades de simetría (obtenidas como producto directo de las representaciones irreducibles de cada orbital ocupado) se indican en la Tabla 3.9.

La teoría clásica que describe la interacción de la radiación electromagnética con la materia predice que sólo se observará absorción de luz para las transiciones cuyo momento de transición, definido en la Ecuación 3.3, no sea nulo:

$$M_{AB} = \langle \Psi_A | \hat{\mu}_e | \Psi_B \rangle \quad [3.3]$$

Los subíndices A y B indican los estados inicial y final de la transición, y  $\hat{\mu}_e = e(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$  es el operador momento dipolar. El elemento de matriz  $M_{AB}$  será no nulo si el integrando contiene a la representación irreducible totalmente simétrica ( $A_1$  en el grupo  $C_{2v}$ ). Para que ésto ocurra, alcanza con que el producto directo  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  se transforme según alguna de las componentes  $x$ ,  $y$  ó  $z$ .

Teniendo en cuenta las reglas de selección, existen en principio dos posibles transiciones TCML ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_L$ ,  $d_{yz} \rightarrow \pi^*_L$ ) desde el metal central hacia L, que se indican en la Figura 3.16.

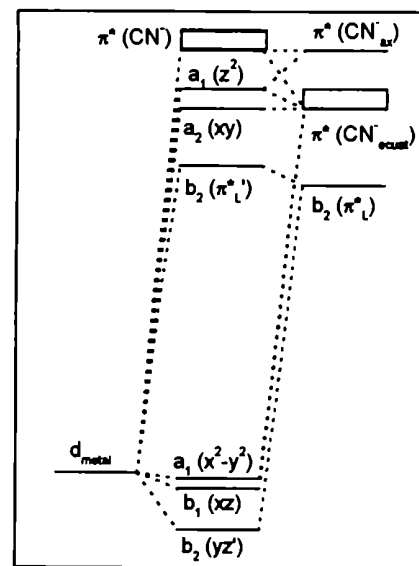


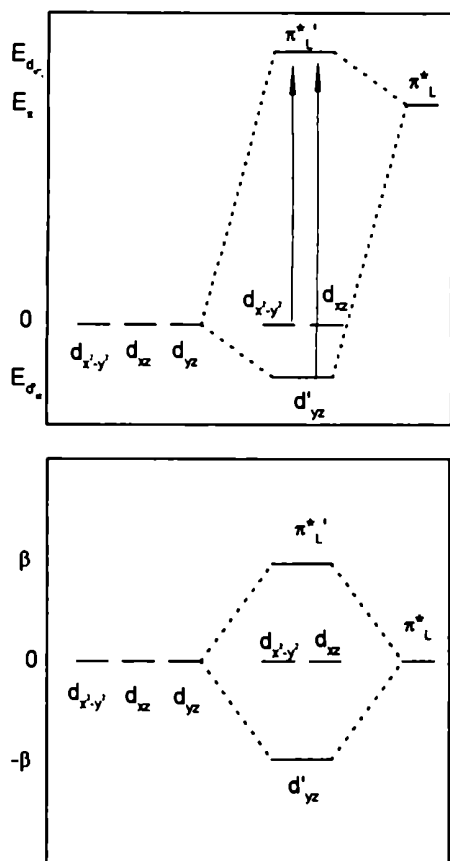
Figura 3.15: Diagrama de orbitales moleculares para  $[M(CN)_3L]^+$ .



**Tabla 3.9:** configuraciones electrónicas para los estados excitados TCML en  $[Os(CN)_5L]^n$ .

Configuración	$\Gamma$	$\Gamma_{A_1} \times \Gamma$
$(d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^2$	$A_1$	
$(d_{yz})^1(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^2(\pi^*_{L})^1$	$A_1^*$	$A_1$
$(d_{yz})^2(d_{xz})^1(d_{x^2-y^2})^2(\pi^*_{L})^1$	$A_2^*$	$A_2$
$(d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^1(\pi^*_{L})^1$	$B_2^*$	$B_2$ $z^a$

<sup>a</sup> Indica según qué componente transforma el producto directo  $\Gamma_{A_1} \times \Gamma$ .



**Figura 3.16:** Diagrama de OM simplificado para  $MX_5L$ , mostrando el significado físico de  $E_{\pi}$  y  $\beta$  utilizados en los cálculos de Zwickel y Creutz

$$H_{\pi} = \begin{pmatrix} 0 & -\beta \\ -\beta & E_{\pi} \end{pmatrix} \quad [3.4]$$

En forma arbitraria se le asigna un valor nulo a la energía de los orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$  en ausencia de interacción  $\pi$  (véase Figura 3.16). El término de interacción  $\beta$  y el valor de  $E_{\pi}$  (la energía del orbital  $\pi^*_L$  en ausencia de mezcla) dependen de la identidad de L. La diagonalización del Hamiltoniano

no proporciona la energía de los orbitales  $d_{yz}'$  y  $\pi^*L'$  y los coeficientes de mezcla  $m$  y  $n$  (suponiendo  $E_\pi > E_{d_{yz}}$ ):

$$E_{d_{yz}'} = \frac{E_\pi}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{E_\pi^2 + 4\beta^2} \quad [3.5]$$

$$E_{\pi^*L'} = \frac{E_\pi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{E_\pi^2 + 4\beta^2} \quad [3.6]$$

$$m = \frac{E_{\pi^*L'}}{\sqrt{E_{\pi^*L'}^2 + \beta^2}} \quad [3.7]$$

$$n = \frac{\beta}{\sqrt{E_{\pi^*L'}^2 + \beta^2}} \quad [3.8]$$

Las dos transiciones permitidas por simetría aparecerán entonces a energías

$$\bar{\nu}_1 = \sqrt{E_\pi^2 + 4\beta^2} \quad [3.9]$$

$$\bar{\nu}_2 = \frac{E_\pi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{E_\pi^2 + 4\beta^2} \quad [3.10]$$

A pesar de la simplicidad del modelo, y de las suposiciones que se han realizado, en el caso de las aminas de rutenio y de osmio resultó exitoso, al menos en forma cualitativa, para justificar tendencias experimentales en términos de retrodonación  $\pi$ .<sup>78, 83</sup> Sin embargo la aplicación del mismo modelo al caso de los  $[M^I(CN)_5L]^n$  presenta al menos dos objeciones:

- I. ¿Por qué estas dos transiciones no se observan en ninguno de los análogos de Fe y Ru?
- II. ¿Por qué la diferencia de energía entre las dos bandas es constante en la serie, independientemente de la identidad de L?

La primera de las objeciones puede ser superada con argumentos de tipo geométrico, en forma similar a lo realizado anteriormente <sup>79</sup> para justificar las diferencias observadas en las series  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  y  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ : la extensión radial de los orbitales  $d_{\pi}$  aumenta en el sentido  $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$ . De esta forma, el solapamiento con los orbitales  $\pi^*$  del ligando (que en el modelo que aplicamos se refleja en el valor de  $\beta$ ), la diferencia de energía entre las dos transiciones y la intensidad de las mismas debería aumentar en el mismo sentido. Así, la ausencia de dos bandas en Fe y Ru podría ser atribuida a una superposición entre ambas transiciones.

La segunda objeción es algo más difícil de superar: a diferencia de lo que ocurre en la serie de  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  (Tabla 3.12) la diferencia de energía entre ambas transiciones en los  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  permanece constante al reemplazar L (Tabla 3.4). En la Tabla 3.10 pueden observarse los valores de  $E_{\pi}$  y  $\beta$  obtenidos para los distintos ligandos según este modelo. El factor de interacción  $\beta$  sugiere que la capacidad de interacción disminuye a medida que L se vuelve más  $\pi$ -aceptor!! Si bien es cierto que en la descripción realizada hasta ahora se han dejado de lado algunos factores que podrían modificar en parte estos resultados (por ejemplo: modificación del diagrama de OM por mezcla de los orbitales  $d_{\pi}$  con los orbitales  $\pi_{\text{CN}}$  ó  $\pi_{\text{L}}(\text{ocupado})$  de la simetría apropiada, influencia de la interacción electrónica en el cálculo de las energías para los distintos estados), sería de esperar que, al menos en forma cualitativa, los valores de  $\beta$  calculados reflejen la capacidad  $\pi$ -aceptora del ligando coordinado.

**Tabla 3.10:** Retrodonación  $\pi$  en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ : parámetros calculados según el modelo de Zwickel y Creutz.

	Ligando	$\beta$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$E_\pi$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$m$
1	4-Mepy	11.05	24.10	0.932
2	3-Mepy	10.87	23.20	0.930
3	py	10.92	22.70	0.928
4	3-CNpy	10.82	18.40	0.908
5	bpy	9.69	18.80	0.921
6	isn	9.84	18.20	0.916
7	4-CNpy	9.65	16.20	0.906
8	Mebpy+	9.11	12.50	0.885
9	pdz	9.45	19.00	0.924
10	dmpz	9.57	18.90	0.923
11	2-Mepz	9.68	18.10	0.917
12	pz	9.59	17.70	0.916
13	pz-O	8.92	15.30	0.909
14	dmpzH <sup>+</sup>	8.42	11.70	0.886
15	pzH <sup>+</sup>	8.25	10.20	0.873
16	Mepz <sup>+</sup>	8.17	9.50	0.867

Para descartar cualquier posible error debido a una mala confección del diagrama de orbitales moleculares, recurrimos nuevamente a los cálculos de DFT.<sup>55</sup> La Tabla 3.11 muestra que el ordenamiento cualitativo sugerido en base al modelo de Zwickel y Creutz es el correcto. La única discrepancia viene dada por el hecho de que los orbitales  $d_{xz}(b_1)$  y  $d_{x^2-y^2}(a_1)$  no tienen la misma energía, debido a la interacción con el orbital  $\sigma$  del cianuro axial que desestabiliza a este último

ligeramente. Los cálculos realizados sobre  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  muestran resultados cualitativamente similares, sólo que el orbital  $d_{x^2-y^2}(a_1)$  se desestabiliza ahora por interacción con el orbital  $\sigma$  del  $\text{NH}_3$  axial. En todo caso, la diferencia de energía entre los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$  no es muy grande y no invalidaría el modelo.

**Tabla 3.11:** Energías orbitales según cálculos DFT en  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  en el vacío.

orbital	$\Gamma$	<sup>a</sup>	E ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )
75	$b_2$	$d_{yz}$	-1.89
76	$b_1$	$d_{xz}$	-0.58
77	$a_1$	$d_{x^2-y^2}$	0
78	$b_2$	$\pi^*_L$	9.92

<sup>a</sup> Componente mayoritario

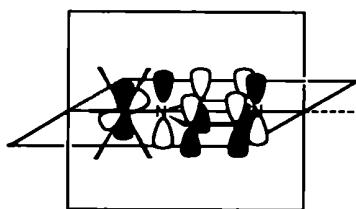


Figura 3.17: Orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $\pi^*_L$

En cambio existe un factor que no debe ignorarse. Si bien la transición  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_L$  está permitida por simetría (Tabla 3.9), los orbitales involucrados no se solapan apropiadamente (Figura 3.17), de forma que el momento de transición esperado se vuelve cercano a cero (se suele decir que este tipo de transiciones están prohibidas por solapamiento). Esto último vuelve difícil justificar la alta intensidad relativa observada para la banda de menor energía en los compuestos  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , e incluso pone seriamente en duda, por iguales razones, la asignación espectral realizada en los complejos  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ .<sup>78, 80</sup>

En el segundo modelo, las dos transiciones corresponden a las dos componentes esperadas por efecto del acoplamiento espín-orbital.<sup>82, 84</sup>

Mientras que el estado fundamental de configuración  $d^6$  de bajo espín no se ve afectado por acoplamiento espín-orbital, el estado excitado que surge de la transición TCML (donde la configuración electrónica del átomo central puede describirse, al menos formalmente, como  $d^5$  de bajo espín) se escinde en estados E y A, de acuerdo al modelo simplificado que se esquematiza en la Figura 3.18. En esta interpretación, se esperan dos transiciones TCML con relación de intensidades 2:1 y cuya diferencia de energía resulta ser igual a  $3/2 \lambda_{Os}$  (Figura 3.18).<sup>82, 84</sup> Los espectros electrónicos de los compuestos análogos de Fe y Ru no permitirían discriminar dos transiciones debido al bajo valor de la constante de acoplamiento espín-orbital ( $\lambda_{Fe} = 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{Ru} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>85</sup>, aunque se espera que los complejos de la serie  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  presenten las dos bandas, debido al alto valor de  $\lambda_{Os}$  ( $2800 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>85</sup> De los valores experimentales para la posición de las dos bandas calculamos  $\lambda_{Os} = 2900 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ , en muy buen acuerdo con lo informado en la literatura.<sup>85</sup>

Esta última interpretación justifica la presencia de dos bandas de absorción TCML en los complejos de Os, a la vez que permite comprender la constancia en la diferencia de energía a medida que se reemplazan los ligandos L. Sin embargo, el modelo está basado en la descripción de los estados de un ion  $d^5$  en un campo octaédrico,<sup>82, 84</sup> sin considerar la posibilidad de acoplamiento entre los electrones del ion metálico ( $d^5$ ) y el electrón desapareado en L. Además, son los datos de literatura de la serie  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  los que ahora no pueden ser explicados en base a este modelo simple de acoplamiento espín-orbital. En efecto, en la Tabla 3.12 puede observarse que la diferencia de energía entre las dos bandas TCML es más grande que  $3/2 \lambda_{Os}$ , y que además depende marcadamente de la identidad de L!

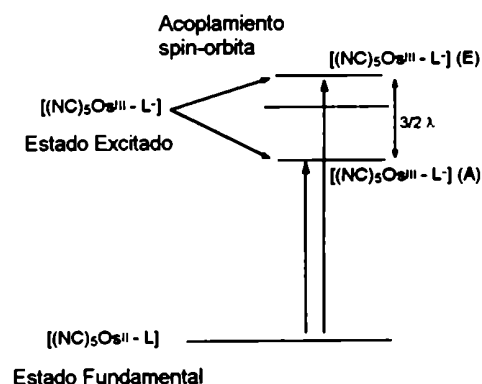
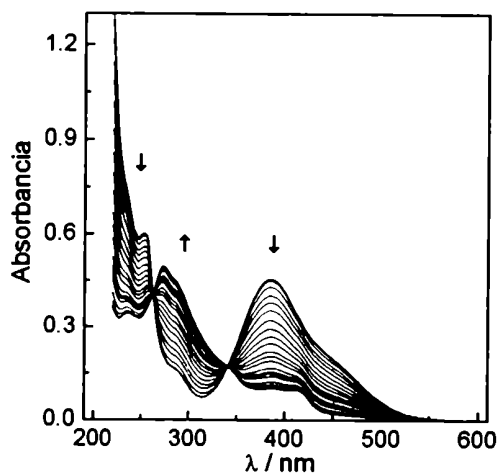


Figura 3.18: Efecto del acoplamiento espín-orbital sobre el estado excitado TCML en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .

**Tabla 3.12:** Posición e intensidad de las bandas TCML en  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$

ligando	$\lambda_1(\epsilon)^a$	$\lambda_2(\epsilon)^a$	$\bar{\nu}_1^b$	$\bar{\nu}_2^b$	$\Delta E_{1-2}^b$
py	430(11.0)	553(3.5)	23.3	18.1	5.2
isn	508		19.7		
pz	460(7.3)	770	21.7	13.0	8.7
pzH <sup>+</sup>	428		23.4		
pym	458(8.6)	663(2.1)	21.8	15.1	6.7
Mepz <sup>+</sup>	435(ca. 10.0)	1150	23.0	8.70	14.3
	436 <sup>c</sup>	1110 <sup>b</sup>	22.9	9.01	13.9
4-Phpy	483		20.7		

<sup>a</sup> Datos tomados de la referencia 78. Máximos expresados en nm y absorptividades molares en  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> En unidades de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> Referencia 79.



**Figura 3.19:** Spectroelectroquímica Uv-Vis: oxidación de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2+}$

Los datos espectroscópicos de las dos familias de compuestos de osmio (y de sus análogos conteniendo metales del mismo grupo) deberían ser explicados en el marco de un único modelo, pues en principio sus estructuras electrónicas son similares. Más adelante analizaremos datos de solvato-cromismo de las transiciones TCML, y con esa información adicional expondremos conclusiones más abarcativas.

### 3.4.2 Espectros electrónicos de los complejos $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n+}$ : oxidación química y electroquímica

Se obtuvieron los espectros electrónicos de los derivados de Os(III) por oxidación electroquímica de los complejos de Os(II) y detección simultánea del espectro UV-Visible.

Se prepararon soluciones de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  con  $\text{L} = \text{py}$ ,  $\text{pz}$  y  $\text{Mepz}^+$  ( $c \approx 10^{-5}\text{M}$ ) en  $\text{NaNO}_3$  0.1 M. Se electroizaron las soluciones a potencial controlado (150 mV por encima del  $E_{1/2}$  para la cupla  $\text{Os}^{\text{III,II}}$ ). La electrólisis se interrumpió a distintos tiempos, permitiendo la homogeneización de la solución, a la vez que se registró el potencial espontáneo de la celda y el espectro electrónico de la solución. En las Figuras 3.19 y 3.20 pueden verse los espectros obtenidos a distintos tiempos, así como los espectros de los complejos de  $\text{Os}(\text{III})$  obtenidos por deconvolución realizada por análisis factorial (véase Apéndice A3).<sup>15, 86</sup> En los espectros sucesivos de la Figura 3.19 correspondientes a la oxidación de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  puede verse cómo la absorción intensa TCML centrada en 386 nm desaparece, mientras que nuevas bandas en 388, 412 y 450 nm van apareciendo, con puntos isobésticos en 263 y 341 nm. En forma adicional, la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  centrada en 254 nm se desplaza a mayores energías., mientras que desaparece la absorción intensa en 200 nm. El comportamiento de las bandas en la región del visible es completamente análogo para otros miembros de la serie conteniendo  $\text{Os}(\text{III})$ . Las mismas son asignadas como bandas de transferencia de carga de los cianuros al metal central (TCLM), por analogía con lo observado para el ion  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,<sup>76, 87</sup> y su posición es fundamentalmente independiente de la identidad de L. La Figura 3.21 muestra los valores experimentales de absorbanza a dos longitudes de onda y el comportamiento esperado en base a la Ecuación de Nernst. La concordancia confirma la reversibilidad del proceso electroquímico.<sup>68</sup>

Las especies de  $\text{Os}(\text{III})$  también pueden ser obtenidas por oxidación química utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  ó  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (en este último caso, el proceso es lento, tal como fuera observado en otros compuestos cianurados,<sup>88</sup> pero puede ser catalizado por trazas de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ). Las características espectrales de los productos obtenidos de esta forma son idénticas a las obtenidas por oxidación electroquímica.

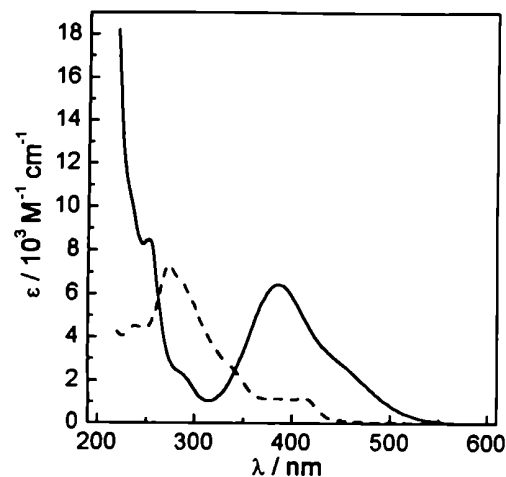


Figura 3.20: Espectros obtenidos por análisis factorial y ajuste de los espectros experimentales al modelo de Nernst. (—)  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ , (---)  $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2-}$

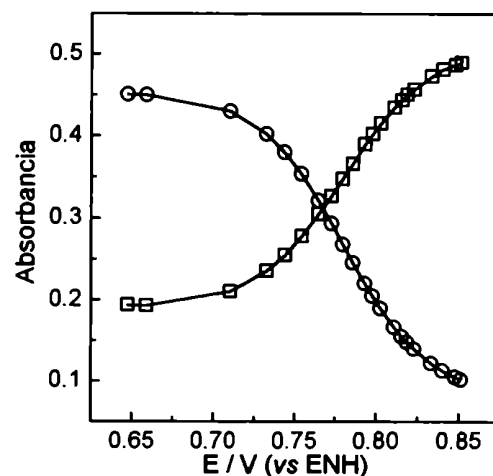


Figura 3.21: Ajuste de los datos experimentales al modelo de Nernst. (□) 272 nm, (○) 386 nm



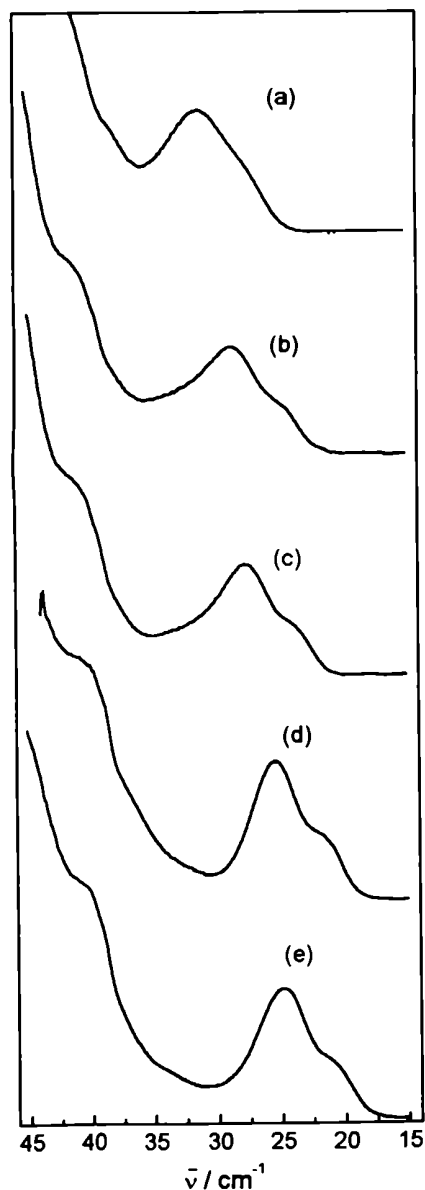


Figura 3.22: Espectros de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$  en diferentes solventes: (a) agua, (b) metanol, (c) etanol, (d) diclorometano, (e) acetonitrilo

Las soluciones de complejos de Os(III) son estables y re-  
vierten por reducción a los complejos originales, aun después  
de transcurridas varias horas, con la excepción del complejo  
con  $\text{L} = \text{Mepz}^+$ , que se descompone en pocos minutos.

### 3.4.3 Efecto de solvente en la estructura electrónica de los $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$

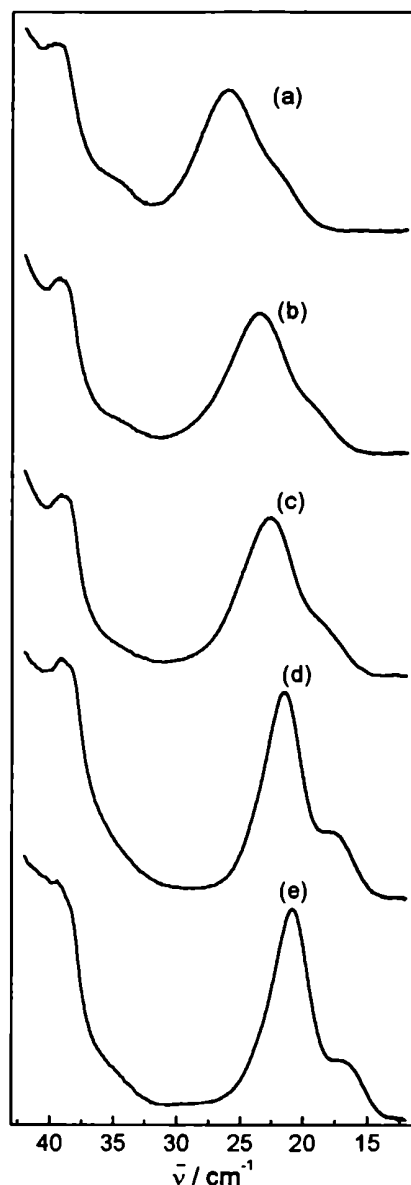
En trabajos anteriores se mostró que las bandas TCML de  
compuestos de la serie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  presentan notables cam-  
bios al registrarlos en solventes no acuosos.<sup>16, 89</sup> Este com-  
portamiento no es privativo de los complejos cianurados,  
pues muchos compuestos muestran cambios espectrales al  
modificar el solvente (y por lo tanto las propiedades físicas  
del medio). La teoría del dieléctrico continuo ha sido muy  
útil para la interpretación de estos cambios, aplicándose, por  
ejemplo, a la interpretación de los corrimientos observados  
en las transiciones TCML de polipiridinas de rutenio<sup>90, 91</sup> y a  
transiciones de intervalencia en compuestos de valencia  
mixta.<sup>92</sup> Esta teoría predice la existencia de correlaciones en-  
tre la energía de las transiciones y funciones de la constante  
dieléctrica del solvente cuya forma depende de las suposicio-  
nes que se realicen al modelar el proceso de transferencia de  
carga.<sup>93</sup> Sin embargo esta teoría resulta insuficiente cuando se  
analiza la información experimental para compuestos que  
presentan fuertes interacciones específicas de tipo don-  
or-aceptor con el solvente. Los compuestos cianurados pertene-  
cen a esta última categoría, al existir la posibilidad de interac-  
ciones entre moléculas individuales del solvente y los pares  
de electrones libres centrados en los nitrógenos de los grupos  
ciano.<sup>94</sup> En estos casos la energía de las bandas TCML co-  
rrelaciona con el número aceptor de Gutmann (AN) del sol-  
vente, definido en base al corrimiento de la señal de RMN de  
 $^{31}\text{P}$  del compuesto  $\text{Et}_3\text{PO}$ . En forma arbitraria, se le asigna  
un valor nulo cuando el solvente es n-hexano, y 100 para el  
aducto con  $\text{SbCl}_5$  en dicloroetano. El número aceptor resulta  
ser una magnitud adimensional, que parece reflejar la fuer-  
za como ácido de Lewis del solvente.<sup>95, 96</sup>

Las Figuras 3.22 -3.24. muestran las variaciones espectrales observadas para los complejos  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ ,  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  y  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ , respectivamente. La información sobre posiciones e intensidades de las bandas TCML se resume en la Tabla 3.13.

**Tabla 3.13:** Máximos e intensidades de absorción TCML para  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  en distintos solventes ( $\text{L} = \text{py}, \text{pz}, \text{Mepz}^+$ )

Ligando	Solvente	AN <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon^b$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_1^c$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_2^c$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$\Delta E_{12}$
py	Agua	54.8	318	5460	31.4	27.1	4.3
	Metanol	41.5	349	4890	28.8	24.4	4.4
	Etanol	37.9	362	5150	27.7	23.5	4.2
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20.4	393	6300	25.4	21.4	4.0
	Acetonitrilo	18.9	403	6030	24.9	20.7	4.2
pz	Agua	54.8	386	6435	26.0	21.6	4.4
	Metanol	41.5	422	6450	23.6	19.0	4.6
	Etanol	37.9	438	7260	22.7	18.2	4.5
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20.4	464	9440	21.6	17.5	4.1
	Acetonitrilo	18.9	479	9760	20.9	16.8	4.1
Mepz <sup>+</sup>	Agua	54.8	532	14970	18.8	14.5	4.3
	Metanol	41.5	582	19180	17.2	11.7	5.5
	Etanol	37.9	597	19790	16.9	10.9	6.0
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20.4	597	16875	16.9	8.6	8.3
	Acetonitrilo	18.9	589	17070	17.1	9.0	8.1

<sup>a</sup> Referencia 96. <sup>b</sup> Obtenidos por dilución de una solución madre en acetonitrilo. Error estimado  $\pm 5\%$ . <sup>c</sup> Obtenidos por deconvolución gaussiana de las bandas TCML. Error estimado  $\pm 0.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.23:** Espectros de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  en diferentes solventes : (a) agua, (b) metanol, (c) etanol, (d) diclorometano, (e) acetonitrilo

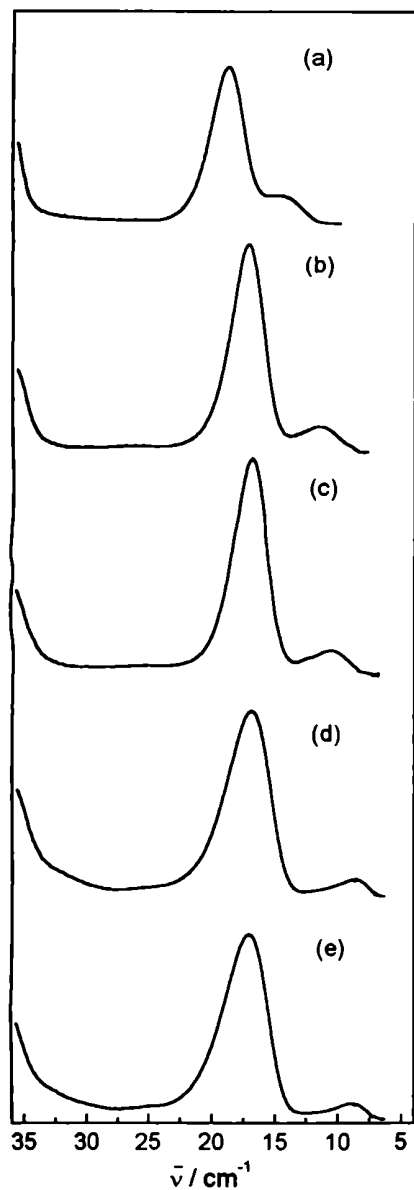


Figura 3.24: Espectros de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$  en diferentes solventes: (a) agua, (b) metanol, (c) etanol, (d) diclorometano, (e) acetonitrilo

Para los complejos  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  se observa el mismo comportamiento que en los compuestos cianurados de hierro.<sup>16, 89</sup> A medida que aumenta el número aceptor del solvente, se incrementa la energía a la que ocurre la transición TCML, debido a que el par de electrones libres de los cianuros coordinados puede interactuar con el solvente. Si éste es muy ácido (alto número aceptor) se reduce la densidad electrónica sobre el cianuro coordinado, disminuyendo su capacidad  $\sigma$ -donora al metal y aumentando su poder  $\pi$ -aceptor. Esto conduce a una estabilización de los orbitales d del metal y a un incremento en la energía de la transición TCML. La estabilización de los orbitales del metal al aumentar el número aceptor del solvente también se pone de manifiesto en los potenciales redox para las cuplas  $\text{M}^{\text{III/II}}$ . (Tabla 3.14).

Tabla 3.14: Potenciales redox en distintos solventes para las cuplas  $[\text{Os}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{L}]^*$  ( $L = \text{py}, \text{pz}, \text{Mepz}^+$ )

	AN <sup>a</sup>	$E_{1/2}(\text{py})^b$	$E_{1/2}(\text{pz})^b$	$E_{1/2}(\text{Mepz}^+)^b$
Agua	54.8	0.65	0.78	0.96
Metanol	41.5	0.42	0.47	0.76
Etanol	37.9	0.30	0.46	0.68
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20.4	-0.11	0.04	0.49
Acetonitrilo	18.9	-0.15	0.01	0.50
A (V) <sup>c</sup>		$-0.57 \pm 0.04$	$-0.39 \pm 0.03$	$0.23 \pm 0.04$
B (mV/AN) <sup>c</sup>		$23 \pm 1$	$21 \pm 1$	$13 \pm 1$

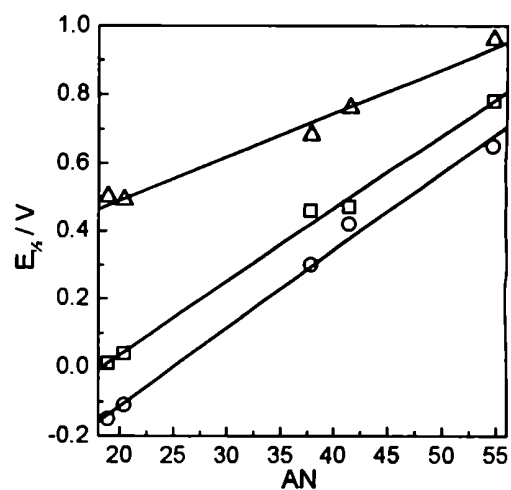
<sup>a</sup> Referencia 96. <sup>b</sup> En V vs ENH. Las determinaciones se realizaron en presencia la cupla  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^\ominus$ . <sup>c</sup> Parámetros de regresión lineal a  $E_{1/2} = A + B \times \text{AN}$

Para los tres complejos estudiados, los valores de  $E_{\nu}$  correlacionan linealmente con el número aceptor del solvente. (Figura 3.25). Las diferencias en los valores de pendiente están relacionados con la distinta sensibilidad de los compuestos de py, pz y Mepz<sup>+</sup> a la variación del solvente. Este fenómeno podría deberse a las diferentes basicidades (y por lo tanto diferente capacidad para interactuar de forma específica con el solvente) de los cianuros coordinados. Analizaremos esto en más detalle en la Sección 4.1. De todas formas, la diferencia entre py y pz es pequeña, correspondiendo a esta última un valor de pendiente sólo 8% más bajo.

El análisis de las variaciones espectrales requiere un poco más de cuidado. En los complejos de py y pz las dos bandas TCML correlacionan linealmente con el número aceptor del solvente ( $\bar{\nu}_i = A + B \times AN$ ), conservando constante la separación entre las mismas, dentro del error experimental (Figuras 3.26a y 3.26b).

**Tabla 3.15:** Relación entre máximos de absorción y propiedades del solvente en  $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ : coeficientes de regresión lineal ( $\bar{\nu}_i = A + B \times AN$ )

Banda	A	B
	$10^3 \text{ cm}^{-1}$	$10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ AN}^{-1}$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}, \bar{\nu}_1$	$21.7 \pm 0.5$	$0.171 \pm 0.012$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}, \bar{\nu}_2$	$17.6 \pm 0.5$	$0.168 \pm 0.012$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}, \bar{\nu}_1$	$18.5 \pm 0.7$	$0.128 \pm 0.019$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}, \bar{\nu}_2$	$14.6 \pm 0.9$	$0.116 \pm 0.024$



**Figura 3.25:** Potenciales de reducción en varios solventes (agua, metanol, etanol, diclorometano, acetonitrilo) para cuplas  $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n,(n-1)+}$ . L = py (○), pz (□), Mepz<sup>+</sup> (Δ)

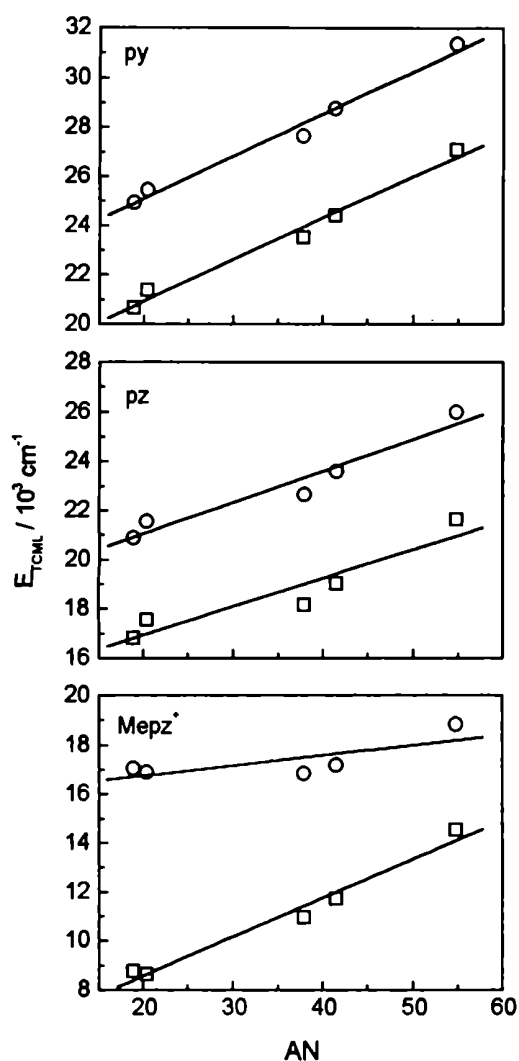


Figura 3.26: Efecto del solvente en la energía de las transiciones TCML en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^+$ , L = py, pz, Mepz<sup>+</sup>

Nuevamente el complejo de pz se muestra menos sensible, pero ahora las pendientes para ambas transiciones difieren en 25%, si se las compara con las obtenidas para py. En el caso del Mepz<sup>+</sup> la situación es muy distinta: la banda de mayor energía es prácticamente insensible al cambio de solvente (al menos para los de bajo AN), y además la diferencia de energía entre las dos bandas varía significativamente al cambiar el solvente (Figura 3.26c). Esta última observación parece contradecir la asignación de las dos transiciones en términos de componentes originadas por acoplamiento espín-orbital realizada previamente!!! Antes de intentar una explicación de estos resultados experimentales, debemos entonces realizar una descripción más completa de los estados involucrados en las transiciones TCML.

#### 3.4.4 ¿Simetría o acoplamiento espín-orbital?

En la discusión sobre el origen de las dos bandas TCML en la región del visible quedaron planteadas dos posibles aproximaciones: una basada en argumentos de simetría, y la otra contemplando el efecto del acoplamiento espín-orbital sobre el estado excitado originado en la transición TCML. Ninguna de las dos puede explicar completamente los resultados experimentales presentados hasta ahora. En la práctica, veremos que ambas son complementarias. Se presenta aquí un modelo de estructura electrónica que integra ambas explicaciones.

Si se adopta como válido el modelo de OM presentado en la Sección 3.4.1.2, existen tres posibles configuraciones que describen estados excitados TCML (Tabla 3.9). En ausencia de interacciones espín-espín, estas configuraciones son buenas descripciones de los estados excitados TCML. En la descripción que sigue nos referiremos a estos estados utilizando sus propiedades de simetría (véase Tabla 3.16).

Desde el estado fundamental  $A_1$  son posibles, de acuerdo a las reglas de selección, transiciones que involucren a los estados excitados  $A_1^*$  y  $B_2^*$  (véase Tabla 3.9 y Figura 3.27). Sin embargo, la segunda de éstas queda descartada pues los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $\pi^*_L$  no se solapan, volviendo nula la probabilidad de la transición (o dicho en otras palabras, es de esperar que su intensidad relativa sea unos dos ordenes de magnitud menor que para la transición al estado  $A_1^*$ ,  $d_{yz} \rightarrow \pi^*_L$ ).

En este momento se introduce el acoplamiento espín-espín. En la medida en que los distintos orbitales pueden ocupar la misma región del espacio, existe acoplamiento entre el espín del electrón promovido y el del electrón impar en el "core"  $d^5$ . Este hecho resuelve los estados excitados en singuletes y tripletes<sup>76</sup> (Tabla 3.16 y Figura 3.27b).

Luego, el acoplamiento espín-orbital puede operar sobre los doce microestados TCML, mezclándolos. De esta forma se puede romper la degeneración, resultando doce estados excitados, para los cuales pierde sentido la diferenciación en singuletes y tripletes. Dado que el operador L.S opera no sólo sobre la parte espacial de la función de onda, sino también sobre las coordenadas de espín,<sup>97</sup> debemos clasificar a los microestados pertenecientes a los estados  ${}^1,3A_1^*$ ,  ${}^1,3A_2^*$ ,  ${}^1,3B_2^*$  según sus propiedades de simetría en el grupo doble  $C_{2v}^2$  (véase Apéndice A2). Esta tarea se simplifica recordando que la representación irreducible para una función es el producto directo de las representaciones irreducibles que corresponden a la parte espacial y a la de espín, y teniendo en cuenta que en dicho grupo puntual las funciones de espín con  $S = 0$  corresponden a la representación irreducible  $A_1$ , mientras que las funciones con  $S=1$  expanden como  $A_2 + B_1 + B_2$ .<sup>97</sup> Las denominaciones de los doce microestados que pueden mezclarse por acoplamiento espín-orbital se dan en la Tabla 3.16. En este momento conviene notar que pueden existir otros estados excitados (por ejemplo provenientes de transiciones TCML a los cianuros coordinados) que presenten la simetría apropiada como para mezclarse con los esta-

dos que nos interesan, complicando el panorama. Sin embargo, esto no afecta las propiedades de simetría de los microestados en juego.

**Tabla 3.16:** Clasificación de los estados excitados TCML en término de sus propiedades de simetría

$\Gamma_{\text{espacial}}$	acoplamiento espín-espín	$\Gamma_{\text{espín}}$	$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_{\text{espacial}} \times \Gamma_{\text{espín}}$
$A_1^*$	$^1A_1^*$	$A_1$	$A_1(^1yz')$
	$^3A_1^*$	$A_2$	$A_2(^3yz')$
		$B_1$	$B_1(^3yz')$
		$B_2$	$B_2(^3yz')$
$A_2^*$	$^1A_2^*$	$A_1$	$A_2(^1xz)$
	$^3A_2^*$	$A_2$	$A_1(^3xz)$
		$B_1$	$B_2(^3xz)$
		$B_2$	$B_1(^3xz)$
$B_2^*$	$^1B_2^*$	$A_1$	$B_2(^1x^2-y^2)$
	$^3B_2^*$	$A_2$	$B_1(^3x^2-y^2)$
		$B_1$	$A_2(^3x^2-y^2)$
		$B_2$	$A_1(^3x^2-y^2)$

El operador L.S acopla los microestados, conduciendo a combinaciones lineales entre aquellos que correspondan a la misma representación irreducible. Estas combinaciones lineales describen a los doce estados TCML en presencia de acoplamiento espín-orbital (Tabla 3.17 y Figura 3.27c).

**Tabla 3.17:** *Combinaciones lineales de microestados TCML por efecto del acoplamiento espín-orbital.*

$$\begin{aligned}
 A_1^j &= c_{j1}^{A_1} A_1({}^1yz') + c_{j2}^{A_1} A_1({}^3xz) + c_{j3}^{A_1} A_1({}^3x^2 - y^2) \quad j = 1 \dots 3 \\
 A_2^j &= c_{j1}^{A_2} A_2({}^3yz') + c_{j2}^{A_2} A_2({}^1xz) + c_{j3}^{A_2} A_2({}^3x^2 - y^2) \quad j = 1 \dots 3 \\
 B_1^j &= c_{j1}^{B_1} B_1({}^3yz') + c_{j2}^{B_1} B_1({}^3xz) + c_{j3}^{B_1} B_1({}^3x^2 - y^2) \quad j = 1 \dots 3 \\
 B_2^j &= c_{j1}^{B_2} B_2({}^3yz') + c_{j2}^{B_2} B_2({}^3xz) + c_{j3}^{B_2} B_2({}^1x^2 - y^2) \quad j = 1 \dots 3 \\
 \sum_i c_{ji}^I c_{ji}^{I*} &= 1 \quad a
 \end{aligned}$$

<sup>a</sup> Condición de normalización para cada combinación lineal

Cabe ahora preguntarse cuantos (y cuales) son accesibles por absorción de luz, dando origen a transiciones espectrales. Para ello calcularemos los elementos de matriz del momento de la transición entre el estado fundamental y cada uno de los estados excitados TCML.

Para las combinaciones de simetría total  $A_1$ , y describiendo a todos los estados en términos de su simetría total:

$$M_{A_1, A_1} = \left\langle A_1 \left| \tilde{\mu} \left[ c_{j1}^{A_1} A_1({}^1yz') + c_{j2}^{A_1} A_1({}^3xz) + c_{j3}^{A_1} A_1({}^3x^2 - y^2) \right] \right. \right\rangle \quad [3.11]$$

Como el momento de la transición opera solamente sobre coordenadas espaciales, conviene factorizar a los microestados como producto directo de su función espacial por la de espín.



$$\begin{aligned}
 M_{A_1 A_1} &= \langle A_1 \times A_1 | \tilde{\mu} | c_{j1}^{A_1} A_1^* \times A_1 + c_{j2}^{A_1} A_2^* \times A_2 + c_{j3}^{A_1} B_2^* \times B_2 \rangle = \\
 &= c_{j1}^{A_1} \langle A_1 | \tilde{\mu} | A_1^* \rangle \langle A_1 | A_1 \rangle + c_{j2}^{A_1} \langle A_1 | \tilde{\mu} | A_2^* \rangle \langle A_1 | A_2 \rangle + \\
 &+ c_{j3}^{A_1} \langle A_1 | \tilde{\mu} | B_2^* \rangle \langle A_1 | B_2 \rangle
 \end{aligned} \quad [3.12]$$

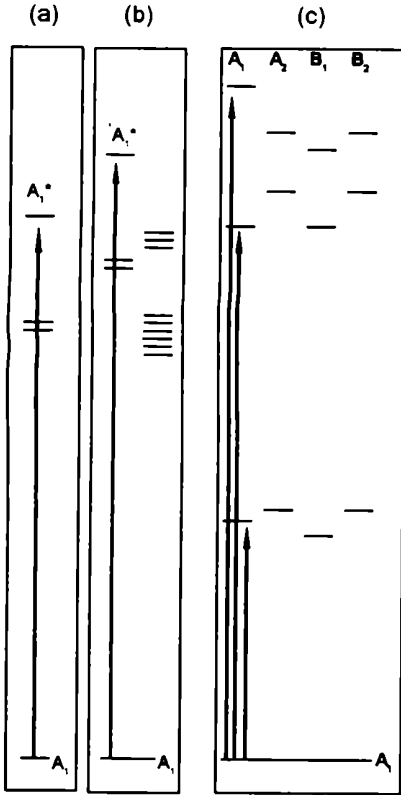


Figura 3.27: Esquema de estados excitados:  
 (a) Sin interacciones entre electrones  
 (b) Con interacciones entre electrones (espín-espín)  
 (c) En presencia de acoplamiento espín-orbital

El segundo y el tercer término son nulos pues difieren las funciones de espín, de forma que

$$M_{A_1 A_1} = c_{j1}^{A_1} \langle A_1 | \mu | A_1^* \rangle \quad j = 1 \dots 3 \quad [3.13]$$

Los restantes elementos de matriz pueden calcularse en forma análoga

$$M_{A_1 A_2} = c_{j2}^{A_1} \langle A_1 | \mu | A_2^* \rangle \quad j = 1 \dots 3 \quad [3.14]$$

$$M_{A_1 B_1} = 0 \quad j = 1 \dots 3 \quad [3.15]$$

$$M_{A_1 B_2} = c_{j3}^{A_1} \langle A_1 | \mu | B_2^* \rangle \quad j = 1 \dots 3 \quad [3.16]$$

Las propiedades de simetría y el solapamiento espacial de las funciones vuelven nulos todos los elementos de matriz del momento de la transición, salvo los  $M_{A_1 A_1}$ . Los argumentos de simetría permiten establecer entonces *un máximo de tres bandas* originadas en transiciones TCML (ver Figura 3.27.c). Las composiciones de los estados excitados involucrados pueden describirse como combinaciones entre el singulete excitado que resulta de la transición  $d_{yz} \rightarrow \pi^* L'$  y componentes de los tripletes excitados  $d_{xz} \rightarrow \pi^* L'$  y  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^* L'$ . Sin embargo, la sola utilización de argumentos de simetría, no permite establecer las energías a las que ocurren las transiciones ni sus intensidades relativas. En la práctica, el número de bandas podría ser menor por degeneración casual de dos o más de los estados involucrados. Para contemplar

esto, es necesario resolver la matriz de acoplamiento espín-orbital considerando explícitamente a las funciones de onda que describen a los distintos estados.

En la Tabla 3.18 se listan los doce estados excitados TCML, las funciones de onda asociadas (de forma que sus funciones de espín se encuentren correctamente adaptadas por simetría) y sus energías en ausencia de acoplamiento espín-orbital, adoptando la energía del estado fundamental como valor de referencia. Para simplificar la notación sólo se indica el orbital "d" semiocupado, aunque para los cálculos que se realizarán más adelante se utilizará la expresión completa de las funciones de onda.

*Tabla 3.18: Estados excitados TCML. Determinantes de Slater asociados a las distintas representaciones irreducibles.*

$\Gamma_{\text{total}}$	Función de onda	Energía <sup>a</sup>
$A_1(^1yz')$	$\frac{1}{2}(d_{yz}'\pi_{L'}^* + \pi_{L'}^*d_{yz}')(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$E_1$
$A_2(^3yz')$	$\frac{1}{2}(d_{yz}'\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{yz}')(\alpha\beta + \beta\alpha)$	
$B_1(^3yz')$	$\frac{1}{2}(d_{yz}'\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{yz}')(\alpha\alpha + \beta\beta)$	$E_2$
$B_2(^3yz')$	$\frac{1}{2}(d_{yz}'\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{yz}')(\alpha\alpha - \beta\beta)$	
$A_2(^1xz)$	$\frac{1}{2}(d_{xz}\pi_{L'}^* + \pi_{L'}^*d_{xz})(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$E_3$
$A_1(^3xz)$	$\frac{1}{2}(d_{xz}\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{xz})(\alpha\beta + \beta\alpha)$	
$B_2(^3xz)$	$\frac{1}{2}(d_{xz}\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{xz})(\alpha\alpha + \beta\beta)$	$E_4$
$B_1(^3xz)$	$\frac{1}{2}(d_{xz}\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{xz})(\alpha\alpha - \beta\beta)$	
$B_2(^1x^2-y^2)$	$\frac{1}{2}(d_{x^2-y^2}\pi_{L'}^* + \pi_{L'}^*d_{x^2-y^2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$E_5$
$A_1(^3x^2-y^2)$	$\frac{1}{2}(d_{x^2-y^2}\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{x^2-y^2})(\alpha\alpha - \beta\beta)$	
$A_2(^3x^2-y^2)$	$\frac{1}{2}(d_{x^2-y^2}\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{x^2-y^2})(\alpha\alpha + \beta\beta)$	$E_6$
$B_1(^3x^2-y^2)$	$\frac{1}{2}(d_{x^2-y^2}\pi_{L'}^* - \pi_{L'}^*d_{x^2-y^2})(\alpha\beta + \beta\alpha)$	

<sup>a</sup> En ausencia de acoplamiento espín-orbital. Referidas a la energía del estado fundamental.

En la descripción de los espín-orbitales (funciones de onda que incluyen explícitamente componentes orbitales y de espín)<sup>98</sup> se utilizaron los orbitales "d" puros  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$ , mientras que se contempló la posibilidad de interacción  $\pi$  M-L incluyendo los orbitales  $d_{yz}'$  y  $\pi^*_{L'}$  definidos en las Ecuaciones 3.1 y 3.2 como combinación lineal de los orbitales  $d_{yz}$  y  $\pi^*_{L}$ . Remarquemos que en estos compuestos los orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  están probablemente involucrados en interacciones de tipo  $\sigma$  y  $\pi$  con los orbitales de los CN $\cdot$  de simetría apropiada. Esta interacción puede ser contemplada luego introduciendo un factor de reducción multiplicativo  $k < 1$  en la matriz de L.S.<sup>82</sup> Este mismo modelo es también aplicable a los  $M(NH_3)_5L^{n+}$ , con la única salvedad de que los  $NH_3$  no pueden involucrarse en interacciones  $\pi$  ( $k = 1$ ).

Para calcular el efecto del acoplamiento espín-orbital debido al metal en los estados excitados, deben evaluarse los elementos de matriz  $\langle \psi_i | L \cdot S | \psi_j \rangle$  entre todos los espín-orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_j$  que describen a los estados excitados.

El cálculo se simplifica teniendo en cuenta que L.S es un operador de un solo electrón, y que los orbitales utilizados constituyen un conjunto ortonormal; por lo tanto:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H_{so} | \psi_j \rangle &= \langle d_n(1)\pi_{lm}^*(2) | H_{so} | d_n'(1)\pi_{lm}^*(2) \rangle = \\ &= \langle d_n(1) | H_{so}(1) | d_n'(1) \rangle \langle \pi_{lm}^*(2) | \pi_{lm}^*(2) \rangle + \\ &+ \langle d_n(1) | d_n'(1) \rangle \langle \pi_{lm}^*(2) | H_{so}(2) | \pi_{lm}^*(2) \rangle \end{aligned} \quad [3.17]$$

El primer término de la Ecuación anterior se anula a menos que  $\pi^*_{lm} = \pi^*_{lm'}$ , y el segundo término es no nulo sólo si  $d_n = d_n'$  (incluyendo el espín). Con estos resultados en mente, pueden calcularse los elementos de matriz L.S expresados en la base de los estados excitados TCML. Aun así la tarea resulta formidable, porque dicha matriz contiene 144 elementos!!! Sin embargo, como mostramos anteriormente, sólo se

producirá acoplamiento entre espín-orbitales que correspondan a la misma representación irreducible, de manera que la matriz del hamiltoniano que incluye el acoplamiento espín-orbital puede ser fragmentada en bloques de  $3 \times 3$ , diagonalizables en forma algebraica.

*Tabla 3.19: Elementos de matriz de L.S.*

	$A_1(^1yz')$	$A_1(^3xz)$	$A_1(^3x^2 - y^2)$
$A_1(^1yz')$	0	$-\frac{im}{2}\lambda$	$-\frac{im}{2}\lambda$
$A_1(^3xz)$	$\frac{im}{2}\lambda$	0	$-\frac{1}{2}\lambda$
$A_1(^3x^2 - y^2)$	$\frac{im}{2}\lambda$	$-\frac{1}{2}\lambda$	0
	$A_2(^3yz')$	$A_2(^1xz)$	$A_2(^3x^2 - y^2)$
$A_2(^3yz')$	0	$-\frac{im}{2}\lambda$	$\frac{im}{2}\lambda$
$A_2(^1xz)$	$\frac{im}{2}\lambda$	0	$\frac{1}{2}\lambda$
$A_2(^3x^2 - y^2)$	$-\frac{im}{2}\lambda$	$\frac{1}{2}\lambda$	0
	$B_1(^3yz')$	$B_1(^3xz)$	$B_1(^3x^2 - y^2)$
$B_1(^3yz')$	0	$-\frac{im}{2}\lambda$	$\frac{im}{2}\lambda$
$B_1(^3xz)$	$\frac{im}{2}\lambda$	0	$\frac{1}{2}\lambda$
$B_1(^3x^2 - y^2)$	$-\frac{im}{2}\lambda$	$\frac{1}{2}\lambda$	0
	$B_2(^3yz')$	$B_2(^3xz)$	$B_2(^1x^2 - y^2)$
$B_2(^3yz')$	0	$-\frac{im}{2}\lambda$	$-\frac{im}{2}\lambda$
$B_2(^3xz)$	$\frac{im}{2}\lambda$	0	$-\frac{1}{2}\lambda$
$B_2(^1x^2 - y^2)$	$\frac{im}{2}\lambda$	$-\frac{1}{2}\lambda$	0

Cada una de estas matrices, con el agregado de los términos diagonales correspondientes a las energías de los estados en ausencia de acoplamiento espín-orbital, permite calcular el grado de mezcla que se introduce por acción de L.S.

Para calcular las posiciones e intensidades de las bandas TCML alcanza, como hemos visto, con evaluar los autovalores de la matriz que vincula a estados de simetría total  $A_1$ . En el caso general esta matriz de  $3 \times 3$  posee tres autovalores distintos. Sin embargo, en los compuestos que estudiamos, es razonable suponer que los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xz}$  son degenerados, de la misma forma que los estados TCML que generan (esto es  $E_4 = E_6$ ). La matriz a diagonalizar se convierte entonces en:

$$\begin{array}{cccc}
 & A_1(^1yz') & A_1(^3xz) & A_1(^3x^2 - y^2) \\
 A_1(^1yz') & E_1 & -\frac{im}{2}\lambda & -\frac{im}{2}\lambda \\
 A_1(^3xz) & \frac{im}{2}\lambda & E_4 & -\frac{1}{2}\lambda \\
 A_1(^3x^2 - y^2) & \frac{im}{2}\lambda & -\frac{1}{2}\lambda & E_4
 \end{array} \quad [3.18]$$

Las siguientes combinaciones lineales permiten remover la degeneración:

$$A_1' = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1(^3xz) + A_1(^3x^2 - y^2)) \quad [3.19]$$

$$A_1'' = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1(^3xz) - A_1(^3x^2 - y^2)) \quad [3.20]$$

Contemplando además el factor de reducción  $k$ , la matriz se convierte en:

$$\begin{array}{ccc}
 & \mathbf{A}_1('yz') & \mathbf{A}_1' & \mathbf{A}_1'' \\
 \mathbf{A}_1('yz') & E_1 & -\frac{imk\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \\
 \mathbf{A}_1' & \frac{imk\lambda}{\sqrt{2}} & E_4 - \frac{k\lambda}{2} & 0 \\
 \mathbf{A}_1'' & 0 & 0 & E_4 + \frac{k\lambda}{2}
 \end{array} \quad [3.21]$$

La matriz queda dividida en dos bloques, uno de  $2 \times 2$  y el otro de  $1 \times 1$ , resultando en sólo *dos* autoestados que son combinaciones lineales que contienen a  $\mathbf{A}_1('yz')$ .

$$\Psi_1 = c_{11}\mathbf{A}_1('yz') + c_{12}\mathbf{A}_1' \quad [3.22]$$

$$\Psi_2 = c_{21}\mathbf{A}_1('yz') + c_{22}\mathbf{A}_1' \quad [3.23]$$

en donde los coeficientes  $c_{ij}$  deben cumplir con la condición de normalización

$$\sum_j c_{ij}c_{ij}^* = 1 \quad [3.24]$$

Este modelo predice ahora *dos* bandas de absorción, cuyas energías corresponden a los autovalores del bloque de  $2 \times 2$  de la Ecuación 3.21 y que se esquematizan en la Figura 3.28.

$$\bar{\nu}_{1,2} = \frac{1}{2}(E_1 + E_4) - \frac{1}{4}k\lambda \pm a \quad [3.25]$$

$$a = \frac{1}{4}\sqrt{4(E_1 - E_4)^2 + 4k\lambda(E_1 - E_4) + \lambda^2k^2(1 + 8m^2)} \quad [3.26]$$

$$\Delta\bar{\nu}_{1,2} = 2a \quad [3.27]$$

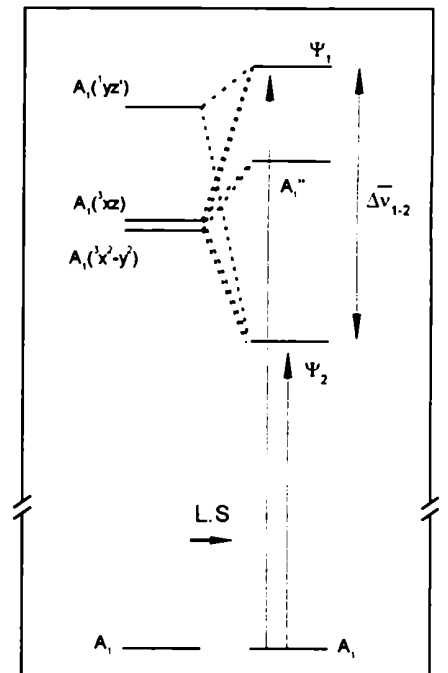


Figura 3.28: Transiciones permitidas en presencia de acoplamiento espín-orbital

Los valores de  $E_1$  y  $E_4$  pueden a su vez relacionarse con los valores de energía de los orbitales vinculados en la transición<sup>99</sup>

$$E_1 = \varepsilon_{\pi^*_{\text{L}}} - \varepsilon_{d'_{yz}} - J_{\pi^*_{\text{L}} d'_{yz}} + 2K_{\pi^*_{\text{L}} d'_{yz}} \quad [3.28]$$

$$E_4 = \varepsilon_{\pi^*_{\text{L}}} - \varepsilon_{d_{xz}} - J_{\pi^*_{\text{L}} d_{xz}} \quad [3.29]$$

J y K son los términos de Coulomb y de intercambio definidos como:<sup>98</sup>

$$J_{AB} = \int dr_1 dr_2 |\Psi_A(r_1)|^2 \frac{1}{r_2 - r_1} |\Psi_B(r_2)|^2 \quad [3.30]$$

$$K_{AB} = \int dr_1 dr_2 \Psi_A^*(r_1) \Psi_B(r_1) \frac{1}{r_2 - r_1} \Psi_B^*(r_2) \Psi_A(r_2) \quad [3.31]$$

de manera que

$$\Delta = E_1 - E_4 = \varepsilon_{d_{xz}} - \varepsilon_{d'_{yz}} + (J_{\pi^*_{\text{L}} d_{xz}} - J_{\pi^*_{\text{L}} d'_{yz}}) + 2K_{\pi^*_{\text{L}} d'_{yz}} \quad [3.32]$$

El valor de  $\Delta$  se incrementa si aumenta la diferencia de energía entre el orbital  $d'_{yz}$  y el conjunto  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , y por lo tanto está relacionado con el grado de interacción  $\pi$ . Sin embargo no depende únicamente de las energías orbitales, sino también de los términos de Coulomb y de intercambio. Los términos de Coulomb tienden a anularse entre sí. La integral de intercambio es una magnitud positiva y por lo tanto tiende a hacer el valor de  $\Delta$  mayor que la diferencia de energía entre los orbitales  $d_{xz}$  y  $d'_{yz}$ . Su valor absoluto se incrementa

a medida que los orbitales  $d'_{yz}$  y  $\pi^*_L$  tienden a ocupar la misma región del espacio, es decir a medida que se incrementa el grado de retrodonación  $\pi$  metal-ligando. Los valores de  $\Delta$  resultan entonces mayores que lo esperado considerando sólo el incremento en la diferencia de energía de los orbitales del metal.

La diferencia de energía entre ambas transiciones predichas es una función creciente de  $\Delta = E_1 - E_4$  (Figuras 3.29 y 3.30). Para valores de  $\Delta \ll \lambda$ , y en la aproximación de baja interacción  $\pi$  (esto es,  $m \cong k \cong 1$ ), el modelo predice dos transiciones cuyas energías difieren en  $3/2 \lambda$  (Ecuaciones 3.25-3.27 y Figura 3.29), tal como se observa en toda la serie de los  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  al registrar sus espectros en agua.

Para los casos de  $L = py$  y  $pz$ , la diferencia de energía entre las dos transiciones no se modifica apreciablemente, incluso al cambiar el solvente, indicando que  $\Delta$  permanece aproximadamente constante en esas condiciones. Para estos  $L$ , independientemente del solvente,  $\Delta \bar{\nu}_{1,2} \cong 3/2 \lambda$ , sugiriendo que  $\Delta \ll \lambda$ , y por lo tanto el grado de interacción  $\pi$  es bajo. Obsérvese que ésto no resulta equivalente a decir que no existe retrodonación  $\pi$  en estos complejos. En efecto, la dependencia entre las energías de las transiciones y el número aceptor del solvente para estos dos compuestos (Tablas 3.13 y 3.15) es desigual, y la diferencia entre ambos compuestos es mayor que la que se esperaría en base a las variaciones de  $E_{1/2}$  (que es una medida de la energía de los orbitales del metal). Al aumentar la energía del conjunto de orbitales  $d$ , debido a la menor interacción de los cianuros coordinados con el solvente, se favorece la posibilidad de retrodonación  $\pi$  hacia  $L$ . Esto conduce a una estabilización del orbital  $d'_{yz}$  y a una desestabilización del  $\pi^*_L$ . De esta forma, la transición ocurre a una energía mayor que la que se esperaría de no existir interacción  $\pi$ . De alguna forma, la retrodonación  $\pi$  actúa "amortiguando" el aumento de la energía de los orbitales del centro metálico. Si comparamos compuestos con ligandos con dis-

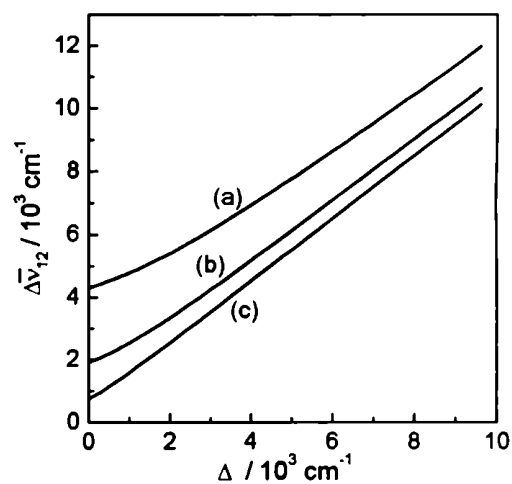


Figura 3.29: Efecto de la variación de  $\Delta = E_1 - E_4$  en la separación entre las bandas TCML para distintos valores de la constante de acoplamiento espín-orbital ( $\lambda$ ): (a)  $2800 \text{ cm}^{-1}$  (Os), (b)  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Ru), (c)  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Fe)



tintas características  $\pi$ -aceptoras, es de esperar una menor variación en la energía de las transiciones a medida que se modifica el solvente para el complejo que contenga el ligando con mayor capacidad  $\pi$ -aceptora. Esto es exactamente lo que se observa en el caso de pz en comparación con py.

El aumento en el grado de mezcla  $\pi$  al disminuir el número aceptor del solvente también se pone también de manifiesto en la intensidad TCML. La Tabla 3.13 muestra que a medida que el solvente se vuelve menos aceptor, se incrementan las absorptividades molares de las bandas TCML. Hemos visto que la intensidad de las transiciones está vinculada con el valor del momento de la transición definido en la Ecuación 3.3. Es un hecho establecido que esta magnitud se incrementa en la medida en que los orbitales involucrados en la transición se mezclan.<sup>9</sup> En forma adicional, el incremento en la intensidad de las transiciones TCML está acompañado de una disminución del ancho de banda (Figura 3.23). Esto puede ser consecuencia de una disminución en la distorsión geométrica del estado excitado respecto del fundamental,<sup>76</sup> y también es indicativo de un aumento en la interacción  $\pi$ .

En los complejos  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  y  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ , sin embargo, el grado de acoplamiento entre los orbitales del metal y del ligando se mantiene lo suficientemente bajo como para no afectar la diferencia de energía entre las dos transiciones TCML ( $\Delta\bar{\nu}_{1-2}$ ). Obsérvese que no es necesaria la ausencia total de interacción  $\pi$  para garantizar la constancia en el valor de  $\Delta\bar{\nu}_{1-2}$ ; en todos los miembros de la serie  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  es probable que exista interacción  $\pi$  M-L aún en agua; sin embargo, el grado de mezcla parece ser bajo y no se manifiesta en sus propiedades espectroscópicas ( $\Delta\bar{\nu}_{1-2}$  permanece constante en la serie (Tabla 3.4)). En el Capítulo 4 estudiaremos otras propiedades que pueden poner de manifiesto la existencia de retrodonación  $\pi$  M-L.

Los resultados obtenidos con  $\text{L} = \text{Mepz}^+$  nos permiten poner más críticamente a prueba las consideraciones ex-

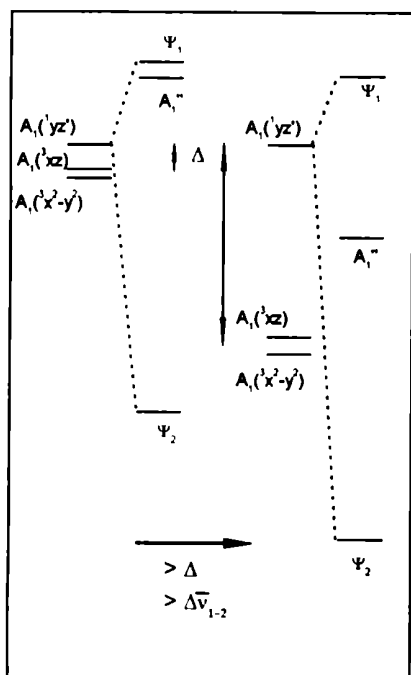


Figura 3.30: Efecto del aumento de  $\Delta$  en la separación entre los estados  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$

puestas para explicar las diferencias halladas con  $L = py$  y  $L = pz$ . Para  $L = \text{Mepz}^+$ , el carácter aceptor  $\pi$  del ligando y el grado de mezcla por vía  $\pi$  (y por lo tanto el efecto de amortiguación) son lo suficientemente grandes como para que la banda de mayor energía se vuelva muy poco sensible al cambio de solvente (Figura 3.26). Adicionalmente, la diferencia de energía entre las transiciones ( $\Delta\bar{\nu}_{1,2}$ ) se incrementa apreciablemente al registrar el espectro en solventes de bajo número aceptor. Esto es una consecuencia directa del aumento de  $\Delta$  debido a la diferencia de energía entre el orbital  $d'_{yz}$  y el conjunto  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$ . El comportamiento de ambas bandas del  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$  pone de manifiesto el incremento de  $\Delta\bar{\nu}_{1,2}$  predicho en la Ecuación 3.27 para valores de  $\Delta$  comparables a la constante de acoplamiento espín-orbital del metal.

La información experimental obtenida con el complejo de  $\text{Mepz}^+$  muestra además que la intensidad relativa de las dos bandas TCML se modifica al variar el solvente (Figura 3.24). A medida que el mismo se vuelve menos aceptor la banda de menor energía se vuelve menos intensa en comparación a la de mayor energía. La intensidad relativa de las bandas depende del grado de mezcla entre los estados  $A_1('yz')$  y  $A_1'$  para generar los estados  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , consecuencia del acoplamiento espín-orbital. Para demostrar esto debemos calcular el valor del momento de la transición que vincula al estado fundamental ( $\Psi_0$ ) con los estados excitados  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  pues la intensidad de absorción es directamente proporcional al cuadrado de  $M_{AB}$ . Utilizando los resultados de la Ecuación 3.13

$$\langle \Psi_1 | \hat{\mu}_o | \Psi_0 \rangle^2 = |c_{11}|^2 \langle A_1 | \hat{\mu}_o | A_1' \rangle \quad [3.33]$$

y en forma análoga,

$$\langle \Psi_2 | \hat{\mu}_o | \Psi_0 \rangle^2 = |c_{21}|^2 \langle A_1 | \hat{\mu}_o | A_1' \rangle \quad [3.34]$$

por lo tanto:

$$I_R = \frac{I_2}{I_1} = \frac{|c_{21}|^2}{|c_{11}|^2} \quad [3.35]$$

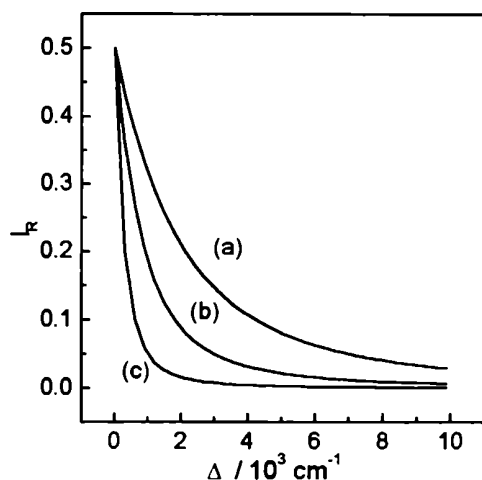


Figura 3.31: Efecto de la variación de  $\Delta = E_1 - E_2$  en la intensidad relativa de las bandas TCML para distintos valores de la constante de acoplamiento espín-orbital ( $\lambda$ ): (a)  $2800 \text{ cm}^{-1}$  (Os), (b)  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Ru), (c)  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Fe)

La relación de intensidades estará dada entonces por la Ecuación 3.35 y depende exclusivamente de los valores de los coeficientes del estado  $A_1(^1yz')$  en los dos estados excitados TCML accesibles por absorción de luz.

Aunque no presentamos una expresión explícita para esos coeficientes, la Figura 3.31 muestra cómo varía la intensidad relativa a medida que se incrementa el valor de  $\Delta$ , utilizando para los cálculos valores de  $c_{11}$  y  $c_{21}$  que surgen de la diagonalización numérica de la matriz de la Ecuación 3.21.

Para explicar esta variación en forma cualitativa, podemos hacer una analogía con lo que ocurre al mezclar orbitales: los estados excitados  $A_1(^1yz')$  y  $A_1'$  se mezclan por interacción espín-orbital para generar dos estados que son combinación lineal de ellos. El grado de mezcla entre los estados se incrementa a medida que aumenta el término de interacción entre ellos, que está directamente vinculado con  $\lambda$ . Al mismo tiempo, el acoplamiento será más efectivo si las energías de los dos estados son similares. Una de estas combinaciones se puede describir como fundamentalmente  $A_1(^1yz')$  con cierta contribución de  $A_1'$ , o dicho de otra forma, es el singlete excitado de simetría espacial  $^1A_1$  con cierta contribución de las componentes de los tripletes excitados de simetría espacial  $^3A_2$  y  $^3B_2$ . La otra combinación estará constituida fundamentalmente por los estados tripletes con cierta contribución del singlete  $^1A_1$ . Como los dos estados presentan distinto coeficiente para  $A_1(^1yz')$ , las intensidades de las transiciones son distintas. Si ahora acercamos en energía los estados que se van a mezclar, las composiciones de los dos estados re-

sultantes empiezan a parecerse más, y las intensidades para las dos transiciones se vuelven similares. Es posible demostrar que en el límite en donde  $\Delta \ll \lambda$  (o sea cuando el grado de mezcla entre los orbitales  $d_{yz}$  y  $\pi^*_L$  es bajo), el grado de acoplamiento por interacción espín-orbital es máximo, y el valor de  $I_R$ , definido en la Ecuación 3.35, tiende a  $1/2$  (véase Figura 3.31). A medida que las energías de los estados excitados  $A_1(^1yz')$  y  $A_1'$  se separan (por ejemplo debido al aumento del grado de mezcla orbital), las composiciones de los dos estados mezcla se diferencian cada vez más (pues disminuye el grado de mezcla por acoplamiento espín-orbital), hasta que en el límite no se produce acoplamiento. Simultáneamente, se produce una disminución relativa de la intensidad de la banda de menor energía (Figura 3.24), que cada vez presenta menor carácter de singulete.

El comportamiento del complejo de  $Mepz^+$  sigue este patrón: en solventes cada vez menos aceptores se incrementa el grado de interacción  $\pi$  Os- $Mepz^+$ . Esto conduce a un incremento en el valor de  $\Delta$ , que lleva a un incremento en  $\Delta\bar{\nu}_{12}$  (Ecuación 3.27 y Figura 3.29). Simultáneamente, disminuye el grado de mezcla de los estados excitados por interacción espín-orbital, disminuyendo la intensidad relativa de la banda de menor energía, como se aprecia en las Figuras 3.24 y 3.31. La aplicación del modelo que venimos trabajando permite calcular los valores de  $\Delta$  y las intensidades relativas esperadas para este compuesto. Los valores se resumen en la Tabla 3.20, y aunque fueron calculados suponiendo  $m \cong k \cong 1$ , concuerdan con la discusión cualitativa que acabamos de presentar.

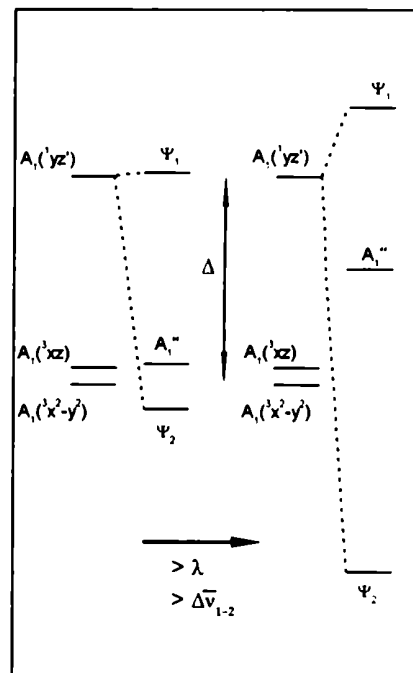


Figura 3.32: Efecto del aumento de  $\lambda$  en la separación entre los estados  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$

**Tabla 3.20:** Valores de  $\Delta$  e  $I_R$  calculados para  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ .

solvente	$\Delta\bar{\nu}_{1-2}^a$	$\Delta^b$	$I_R$
Agua	4.3	0.3	$0.43 \pm 0.07$
Metanol	5.5	2.4	$0.18 \pm 0.02$
Etanol	6.0	3.1	$0.14 \pm 0.02$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.3	5.9	$0.064 \pm 0.003$
Acetonitrilo	8.1	5.7	$0.068 \pm 0.005$

<sup>a</sup> Error estimado  $\pm 0.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> Error estimado  $\pm 0.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Recapitulando, este modelo provee una explicación consistente para las diferencias de solvatochromismo en los complejos  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ : cuando  $L = \text{py}$  o  $\text{pz}$ , el grado de mezcla orbital es bajo (baja retrodonación  $\pi$ ),  $\Delta$  es pequeño y por lo tanto el grado de mezcla por espín-orbital es alto. Esto genera dos estados excitados de composición orbital similar que presentan una distribución electrónica muy semejante y por lo tanto igual comportamiento al modificar el solvente. Cuando  $L = \text{Mepz}^+$ , el grado de mezcla orbital es más elevado (mayor interacción  $\pi$ ), se incrementa el valor de  $\Delta$ , y por lo tanto disminuye la mezcla debida al acoplamiento espín-orbital. Los dos estados excitados accesibles presentan composiciones orbitales con proporciones muy diferentes: uno de ellos corresponde fundamentalmente a la excitación de un electrón desde el orbital delocalizado sobre el metal y el ligando  $d_{yz}$  al orbital de características similares  $\pi^*_L$ ; la composición orbital del otro estado excitado corresponde predominantemente a la excitación desde una combinación de los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{x^2-y^2}$  (totalmente localizados en el metal) hacia el orbital  $\pi^*_L$  delocalizado sobre el ligando y el metal. Las distribuciones electrónicas de estos estados excitados difieren mucho entre sí, y por ello las dos transiciones obser-

vadas presentan distinto comportamiento frente al cambio de solvente.

Podemos aplicar el mismo modelo para analizar el comportamiento espectral en las series de compuestos relacionados que vinimos discutiendo en este capítulo.

Los valores para la diferencia de energía entre las dos transiciones observadas en la serie  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  son mayores que  $3/2 \lambda$  (Tabla 3.12). Estos compuestos presentan una mayor interacción  $\pi$  entre el centro metálico y el sexto ligando, debido a la ausencia de cianuros coordinados que compitan por la densidad  $\pi$ .<sup>49</sup> El mayor grado de mezcla orbital lleva a un aumento de  $\Delta$  y a un incremento en la separación entre las bandas, en forma similar a lo que ocurre en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$  en solventes poco aceptores. La asignación espectral, sin embargo, es distinta a la realizada por Taube:<sup>80</sup> en nuestro análisis, las dos bandas no se corresponden con las dos transiciones permitidas por simetría (véase Sección 3.4.1.2), sino a una transición a un estado predominantemente singulete y a otro predominantemente triplete. La diferencia de energía entre las dos transiciones ya no es más una medida directa del grado de retrodonación  $\pi$ , sino que está vinculada indirectamente a través de la Ecuación 3.27.

El mismo razonamiento que aplicamos en los complejos  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ , permite explicar la ausencia de una segunda banda en las series  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  y  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ : los menores valores para la constante de acoplamiento espín-orbital de Fe y Ru comparados con Os, introducen menor mezcla entre los estados excitados (Figura 3.32), de forma que las dos transiciones aparecen a energías cercanas (véase Figura 3.29). En forma adicional,  $I_R$  disminuye dramáticamente a medida que se incrementa  $\Delta$  (Figura 3.31); de esta forma, la transición de menor energía queda "sumergida" en la banda correspondiente a la transición mas probable.

En la serie  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  también aparece en la mayoría de los casos una sola banda, aunque cuando  $\text{L} = \text{Mepz}^+$  se resuelven dos bandas, debido al carácter fuertemente  $\pi$ -acceptor del  $\text{Mepz}^+$ . Esto incrementa el valor de  $\Delta$  mucho más que en el compuesto análogo conteniendo cianuro, debido al mayor carácter  $\pi$ -donor del fragmento  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$  (véase Sección 4.1), separándose ambas transiciones lo suficiente como para poder ser detectadas.

En conclusión, hemos demostrado que la consideración unilateral de las propiedades de simetría o del efecto del acoplamiento espín-orbital no pueden dar cuenta por sí solos de los resultados experimentales (número de bandas, energías e intensidades de las mismas) observados al cambiar sistemáticamente los diferentes parámetros (metal central, coligandos, L, solvente). Por el contrario, un modelo adecuado contemplando ambos factores ha permitido una comprensión muy satisfactoria de nuestros resultados con los  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y sus análogos de Fe y Ru y los obtenidos con las series  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ).

# Capítulo 4

Propiedades de enlace y reactividad

en  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$





En el Capítulo 3 hemos estudiado detalladamente la estructura electrónica de los compuestos  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  en base a sus propiedades espectroscópicas. En éste analizaremos otras propiedades relacionadas con la estructura electrónica, fundamentalmente la problemática de la interacción  $\sigma$ - $\pi$ .

Nos referiremos a dos temas: en la Sección 4.1 se estudian las propiedades ácido base de ligandos coordinados a  $\text{Os}(\text{CN})_5^{3-}$ . La determinación del  $\text{p}K_a$  de la pirazina coordinada a  $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$  y  $\text{Ru}(\text{CN})_5^{3-}$ , (y también  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  y  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ) ha sido utilizada como una medida de la capacidad de retrodonación  $\pi$  del metal central al ligando coordinado.<sup>9, 35, 49, 78, 100, 101</sup> En este trabajo retomamos el estudio de estos compuestos, incorporando el compuesto cianurado de osmio y discutiendo la validez de la metodología aplicada.

En la Sección 4.2 presentamos los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de disociación de ligandos L coordinados a  $\text{Os}(\text{CN})_5^{3-}$ . Los estudios realizados previamente con los compuestos análogos de hierro permitieron establecer tendencias generales en las velocidades de sustitución, en principio interpretables en términos de propiedades de enlace (carácter  $\sigma$  vs  $\pi$ ).<sup>9</sup> Para  $\text{Ru}(\text{CN})_5^{3-}$  los estudios son más escasos, y los resultados no parecen mostrar tendencias claras.<sup>36, 39-41, 43, 44, 102</sup> Se completa ahora el estudio de la serie conteniendo a los tres metales del mismo grupo, y se analizan los resultados en forma comparativa para los tres metales.

#### **4.1 Propiedades ácido-base de los complejos $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$**

La modificación de la basicidad de la pirazina por coordinación a fragmentos  $\text{MX}_5$  ha sido utilizada como una medida de la capacidad de retrodonación  $\pi$  hacia L.<sup>49, 100</sup> Para  $\text{X} = \text{NH}_3$ , el  $\text{p}K_a$  de la pirazina se modifica desde 0.65 en el ligando libre<sup>74</sup> hasta 2.5 y 7.4 para  $\text{M} = \text{Ru}(\text{II})$ <sup>101</sup> y  $\text{Os}(\text{II})$ <sup>78</sup> respectivamente. Este hecho fue atribuido al incremento de la densidad electrónica sobre la pirazina como consecuencia de

la retrodonación  $\pi$  desde el metal central. Los estudios sobre fragmentos cianurados conteniendo Fe y Ru se iniciaron en la década del 70 con los trabajos de Toma sobre  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  <sup>9</sup> y posteriormente los de Shepherd sobre el análogo de rutenio.<sup>35</sup> Ambos sugieren que las variaciones de basicidad son menos espectaculares que con los fragmentos aminados, aunque el tratamiento del tema presenta contradicciones e inexactitudes. De todas formas, constituyen la inspiración sobre la que se basan los estudios que se presentan en esta sección.

#### 4.1.1 Desarrollo experimental

Los  $\text{pK}_a$ 's para los distintos equilibrios de protonación se determinaron espectrofotométricamente, preparando soluciones conteniendo cantidades medidas de los complejos y concentraciones variables de  $\text{HClO}_4$ , manteniendo la fuerza iónica constante ( $I = 1\text{M}$ ) por agregado de  $\text{NaClO}_4$ . En todos los casos ( $\text{H}^+$ ) fue tomada como la concentración de  $\text{HClO}_4$  agregado. Las soluciones fueron preparadas de forma tal que la concentración de  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  fuese aproximadamente  $2 \times 10^{-5}\text{ M}$ , para evitar la precipitación de las especies protonadas. Las determinaciones fueron realizadas con soluciones recientemente preparadas y en cubetas de cuarzo de 5 cm de paso óptico. Cada determinación espectrofotométrica fue realizada en forma reiterada para garantizar la estabilidad de los compuestos bajo condiciones ácidas.

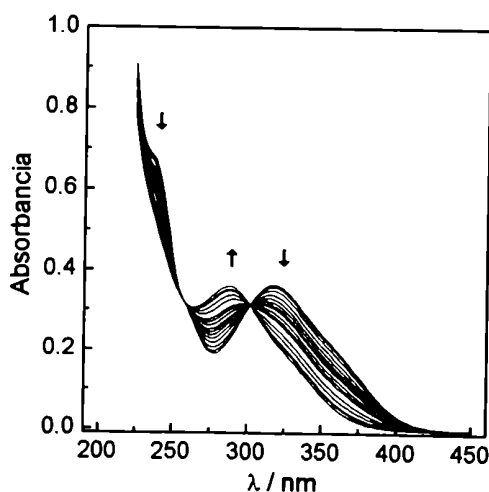


Figura 4.1: Titulación espectrofotométrica de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ . Las flechas señalan los cambios al aumentar la acidez del medio.

#### 4.1.2 Resultados

Los compuestos de fórmula  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  pueden ser divididos en dos grupos:

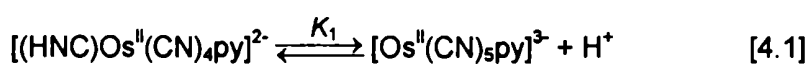
**Categoría I** Aquellos en los cuales L es un ligando monofuncional (py,  $\text{Mepz}^+$ , etc.). Pueden presentar equilibrios ácido base que involucren protonaciones (una o más, dependiendo de la acidez del medio) sobre los nitrógenos de los cianuros coordinados.

**Categoría II** Aquellos en los que L es un ligando bifuncional (pz, 2,6-dmpz, 4,4'-bpy, etc.). Pueden protonarse tanto en los cianuros como en la posición libre de L.

Se detallan ahora un conjunto de experimentos sobre complejos de los dos tipos.

#### 4.1.2.1 Categoría I: Titulación de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$

La Figura 4.1 muestra el experimento realizado sobre  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ . Al disminuir el pH del medio, la banda TCML de 318 nm (con hombro en 375 nm) disminuye su intensidad, mientras aparece una nueva banda en 286 nm (hombro en 330 nm), con puntos isobécticos en 257 y 302 nm. Una mayor acidificación induce la precipitación del compuesto, incluso para soluciones muy diluidas, impidiendo el estudio en zonas de mayor acidez. La presencia de puntos isobécticos sugiere un equilibrio simple de protonación, hecho que es confirmado por el análisis factorial de los espectros obtenidos, que indica la presencia de sólo *dos* especies coloreadas en equilibrio. Los cambios observados pueden entonces ser interpretados en base al siguiente esquema:



Las expresiones para las concentraciones de las dos especies involucradas en el equilibrio ácido-base están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$([\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}) = \frac{C_0 K_1}{[\text{H}^+] + K_1} \quad [4.2]$$

$$([( \text{HNC} ) \text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{py}]^{2-}) = \frac{C_0 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \quad [4.3]$$

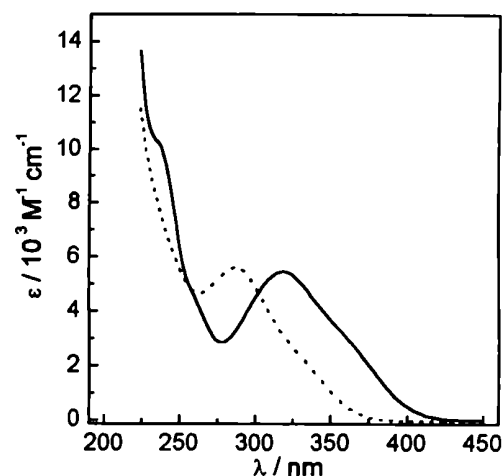


Figura 4.2: Titulación espectrofotométrica de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ . Espectros de las especies presentes en solución obtenidos por análisis factorial aplicando el modelo descrito en el texto (—)  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ , (---)  $[(\text{HNC})\text{Os}(\text{CN})_4\text{py}]^{2-}$

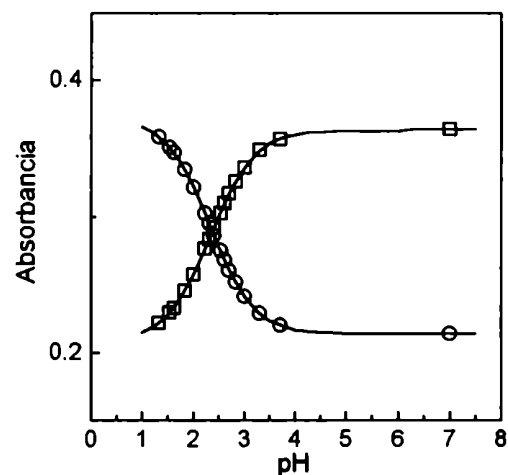


Figura 4.3: Titulación espectrofotométrica de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda: (○) 286 nm, (□) 318 nm

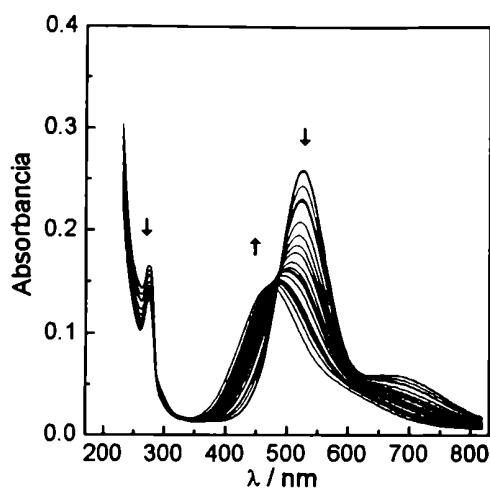


Figura 4.4: Titulación espectrofotométrica de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . Las flechas señalan los cambios al aumentar la acidez del medio.

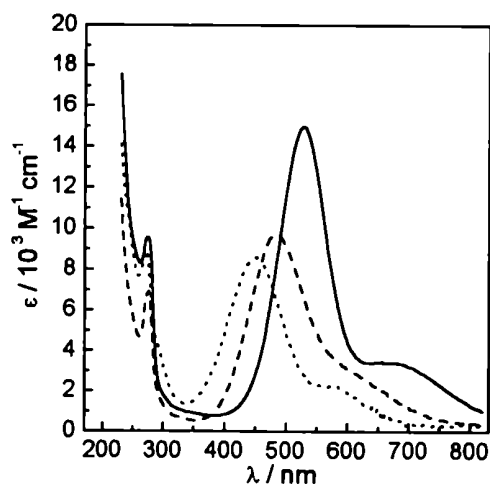


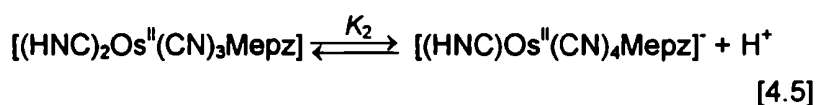
Figura 4.5: Titulación espectrofotométrica de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . Espectros de las especies presentes en solución obtenidos por análisis factorial aplicando el modelo descrito en el texto

(—)  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ ,  
 (---)  $[(\text{HNC})\text{Os}(\text{CN})_4\text{Mepz}]$ ,  
 (⋯)  $[(\text{HNC})_2\text{Os}(\text{CN})_3\text{Mepz}]$

El  $\text{p}K_a$  obtenido por ajuste a estas expresiones resulta  $2.33 \pm 0.02$ . La Figuras 4.2 y 4.3 muestran los espectros hallados para las distintas especies presentes en la solución del complejo de py, y los resultados a distintas longitudes de onda del ajuste realizado por análisis factorial, utilizando el modelo descrito por las Ecuaciones 4.2 y 4.3.

#### 4.1.2.2 Categoría I: Titulación de $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$

La Figura 4.4 muestra los resultados de la titulación espectrofotométrica realizada sobre  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . Al aumentar la acidez del medio la banda TCML centrada en 527 nm (con hombro en 665 nm) disminuye en intensidad, a medida que aparece una nueva banda en 484 nm (hombro en 630 nm), con puntos isobécticos en 376 y 492 nm. Para pH menores los puntos isobécticos desaparecen, mientras el máximo de absorción de la banda del visible se desplaza a 450 nm (hombro en 576 nm). El análisis factorial de los espectros muestra la presencia de tres especies coloreadas, consistente con un esquema de dos protonaciones sucesivas.



$$([\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}) = \frac{C_0 K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad [4.6]$$

$$([(HNC)\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{L}]^-) = \frac{C_0 [\text{H}^+] K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad [4.7]$$

$$([(HNC)_2\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_3\text{L}]) = \frac{C_0 [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad [4.8]$$

En este caso, las expresiones para los perfiles de concentración en función de la acidez del medio vienen dados por las Ecuaciones 4.6 - 4.8, que se utilizaron para el ajuste global de los espectros obtenidos, resultando  $pK_{a1} = 1.05 \pm 0.03$  y  $pK_{a2} = 0.0 \pm 0.4$ . La Figuras 4.5 y 4.6 muestran los espectros hallados para las distintas especies presentes en la solución del complejo de  $\text{Mepz}^+$ , y los resultados del ajuste a distintas longitudes de onda.

La Tabla 4.1 resume los resultados para los dos compuestos anteriores, incluyendo los valores de  $pK_a$  obtenidos, la posición de las bandas TCML y sus absorptividades molares.

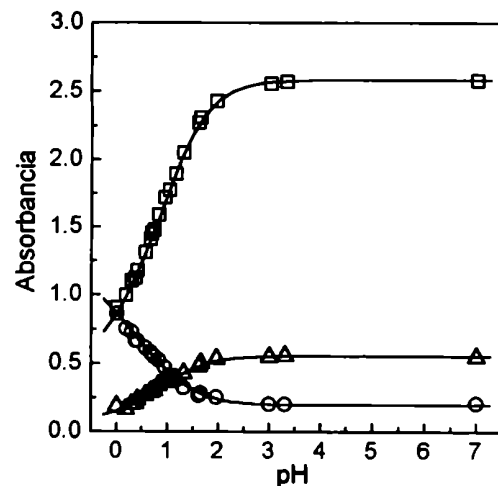
**Tabla 4.1:** Valores de  $pK_a$  para  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$  y  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$

	py	Mepz <sup>+</sup>
$pK_{a1}^a$	$2.33 \pm 0.02$	$1.05 \pm 0.03$
$pK_{a2}^a$		$0.0 \pm 0.4$
$\lambda_{\text{ML}}^d(\epsilon^c)$	318 (5460)	528 (14970)
$\lambda_{\text{HML}}^d(\epsilon^c)$	286 (5600)	484 (9730)
$\lambda_{\text{H}_2\text{ML}}^d(\epsilon^c)$	-	450 (8600)

<sup>a</sup>  $I = 1\text{M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>  $pK_a([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}) = 2.10$ , referencia

9. <sup>c</sup>  $pK_a([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}) = 0.73$ , referencia 9. <sup>d</sup> Valores en nm.

<sup>e</sup> Valores en  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.8:** Titulación espectrofotométrica de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda: (○) 420 nm, (□) 530 nm, (△) 700 nm.

#### 4.1.2.3 Categoría II: Titulación de $[M(CN)_5pz]^{3-}$ ( $M = Fe, Ru, Os$ )

Las determinaciones de basicidad de pirazina coordinada a  $Fe(CN)_5^{3-}$  y  $Ru(CN)_5^{3-}$  están descritas en la literatura.<sup>35</sup> Si bien experimentalmente son inobjectables, la interpretación de los datos en términos de los equilibrios presentes en la solución no es la correcta y ha conducido a un valor sospechosamente bajo para el Fe (0.065). Es por esto que además de presentar los resultados para el complejo de osmio, en esta sección se "re-visitan" los compuestos de Fe y Ru.

La Figura 4.7 muestra los resultados obtenidos en la titulación espectrofotométrica del complejo  $[Os(CN)_5pz]^{3-}$ . Se muestran además los resultados del mismo experimento realizado sobre los complejos análogos de Fe y Ru. Para Os, al aumentar la acidez en el rango de pH comprendido entre 7 y *ca.* 2 se observa un decaimiento en la intensidad de la banda TCML de 384 nm (con hombro en 470 nm), acompañado por la aparición de *dos* nuevas bandas en 345 (hombro en 412 nm) y 514 nm (hombro en 682 nm), esta última apenas detectable debido a su baja intensidad. Una mayor acidificación conduce a nuevos cambios, con disminución de la intensidad de las bandas TCML y aparición de nuevas absorciones en 315 y 460 nm.

Para soluciones de  $Na_3[Fe(CN)_5pz] \cdot 4H_2O$  en el rango de pH 7 a *ca.* 2 el aumento de acidez viene acompañado de la disminución de la intensidad de la banda TCML de 452 nm, mientras aparecen *dos* nuevas bandas en 408 y 636 nm, con puntos isobésticos en 272, 321, 418 y 544 nm. Para soluciones más ácidas los puntos isobésticos desaparecen y los máximos de las bandas se desplazan a menores longitudes de onda (378 y 556 nm).

El comportamiento es similar para el complejo de rutenio. En el rango de pH 7 a 2 la banda TCML de 374 nm desaparece y es reemplazada por *dos* absorciones en 342 y 504 nm, con puntos isobésticos en 257, 352 y 652 nm. Una mayor acidificación conduce a nuevas bandas en 322 y 344 nm.

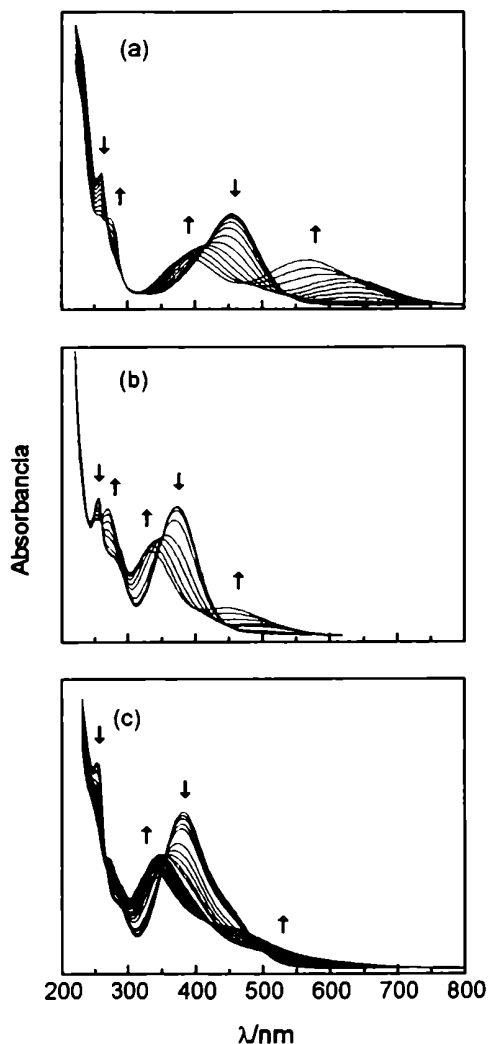
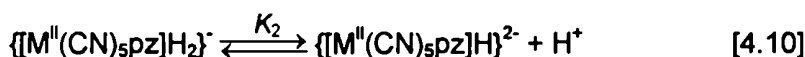
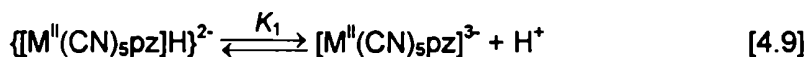


Figura 4.7: Titulación espectrofotométrica de  $[M(CN)_5pz]^{3-}$ ,  $M = Fe$  (a),  $Ru$  (b),  $Os$  (c). Las flechas señalan los cambios al aumentar la acidez del medio.

Para los tres complejos el análisis factorial muestra la existencia de *tres* especies coloreadas, consistente con un esquema de dos protonaciones sucesivas "similar" al presentado para el complejo  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$ , sólo que ahora las protonaciones pueden ocurrir sobre los cianuros o la pirazina.



$$([\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}) = \frac{C_0 K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad [4.11]$$

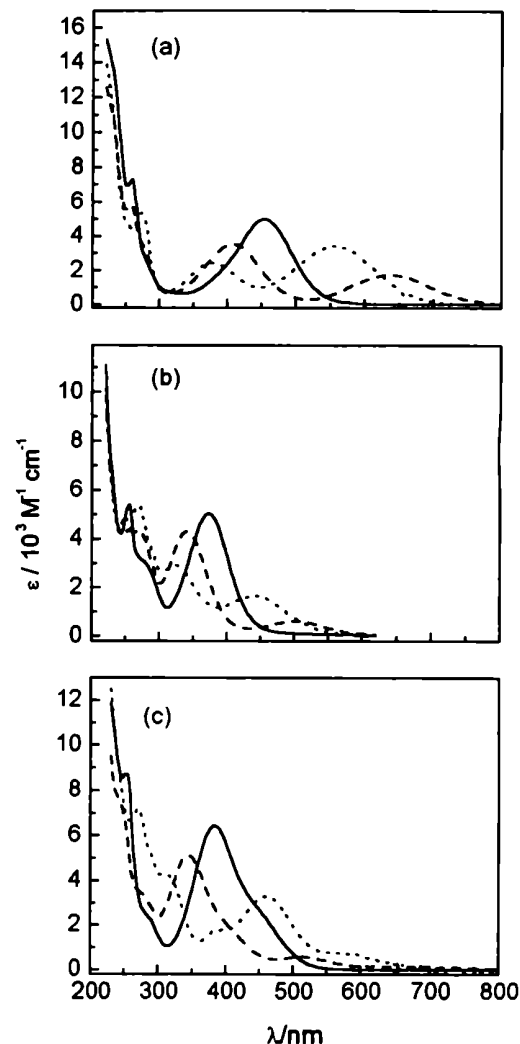
$$(\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]\text{H}\}^{2-}) = \frac{C_0[\text{H}^+]K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad [4.12]$$

$$(\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]\text{H}_2\}^-) = \frac{C_0[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad [4.13]$$

Aplicando el modelo descrito por las Ecuaciones 4.9 – 4.13, se obtuvieron los espectros para las especies mono- y di-protonadas que se muestran en las Figura 4.8 y los valores de  $\text{p}K_a$  que se muestran en la Tabla 4.2. La Figura 4.9 muestra el resultado del ajuste a distintas longitudes de onda. Independientemente de la similitud con el complejo de  $\text{Mepz}^+$  en términos de la dependencia espectral con el pH, existen importantes diferencias cualitativas. Las "especies" protonadas de complejos de pirazina presentan *dos* bandas de absorción en la zona del visible, a diferencia de las especies de la Categoría I que sólo presentan una banda (Tabla 4.1).

#### 4.1.2.4 Categoría II: Titulación de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ )

Al discutir críticamente los resultados de Shepherd,<sup>35</sup> Toma y Stadler<sup>73</sup> estudiaron los equilibrios de protonación con



**Figura 4.8:** Titulación espectrofotométrica de  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ ,  $M = \text{Fe}$  (a),  $\text{Ru}$  (b),  $\text{Os}$  (c). Espectros de las "especies" presentes en solución obtenidos por análisis factorial aplicando el modelo descrito en el texto  
(—)  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ ,  
(-- --)  $\{[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]\text{H}\}^{2-}$ ,  
(⋯)  $\{[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]\text{H}_2\}^-$



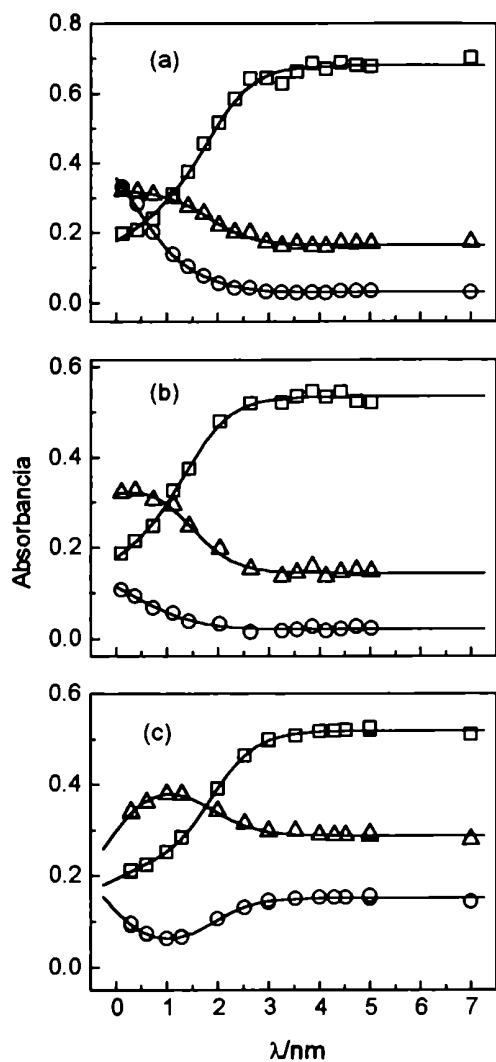
L = dmpz. Por razones que expondremos más adelante, se realizó el mismo estudio en el derivado de osmio. Los datos que involucran M = Fe y Ru fueron tomados de las figuras de la referencia 73. La Figura 4.10 muestra la evolución de los espectros con el pH para los tres metales, y las Figuras 4.11 y 4.12 los resultados del análisis. El aspecto general es similar al descrito para los complejos de pirazina, y las diferencias serán analizadas más adelante.

La Tabla 4.2 resume los resultados para los compuestos de la Categoría II, incluyendo los valores de  $pK_a$  obtenidos, la posición de las bandas TCML y sus absorptividades molares.

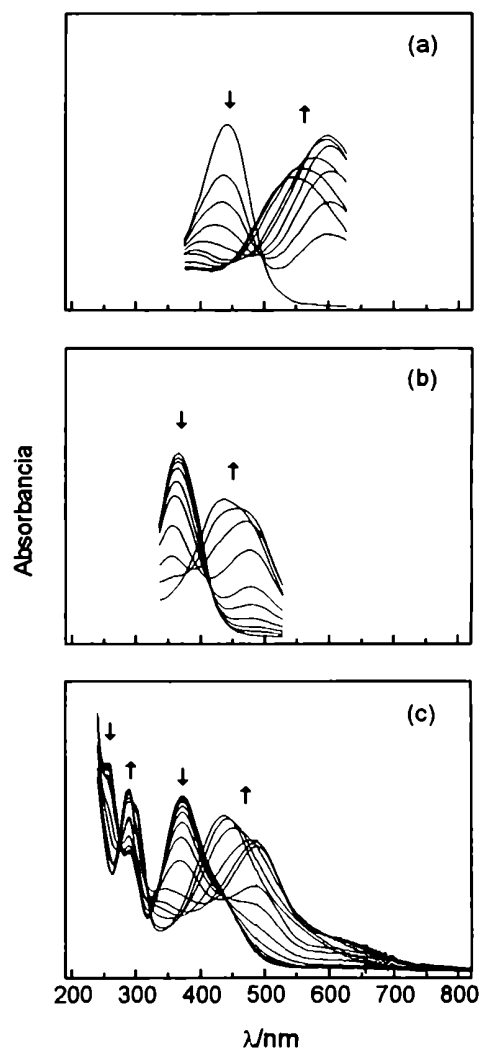
**Tabla 4.2:** Valores de  $pK_a$  ( $I = 1M$  ( $NaClO_4$ ),  $T = 25$  °C) y máximos de absorción aparentes para las especies mono- y di-protonadas presentes en soluciones de  $[M^{II}(CN)_5L]^n$  ( $M = Fe, Os, Ru$ ;  $L = pz, dmpz$ )

		$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$\lambda_{ML} (\epsilon_{ap})$ nm ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda_{MLH} (\epsilon_{ap})$ nm ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda_{MLH_2} (\epsilon_{ap})$ nm ( $M^{-1} cm^{-1}$ )
Fe	pz	$1.84 \pm 0.05$	$0.4 \pm 0.1$	454 (5014)	408 (3525)	378 (2419)
					636 (1738)	556 (3397)
	dmpz <sup>a</sup>	$2.73 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.1$	441 (5000)	381 (1709)	
					604 (6339)	526 (4331)
Ru	pz	$1.44 \pm 0.05$	$0.3 \pm 0.6$	374 (5060)	342 (4327)	322 (2925)
					504 (617)	444 (1661)
	dmpz <sup>a</sup>	$1.77 \pm 0.03$	$1.0 \pm 0.1$	366 (7700)	342 (4150)	
					480 (5838)	432 (6410)
Os	pz	$1.88 \pm 0.05$	$-0.2 \pm 0.6$	384 (6435)	345 (5156)	315 (4272)
					514 (574)	460 (3327)
	dmpz	$2.31 \pm 0.05$	$0.9 \pm 0.1$	374 (6590)	336 (3131)	
					492 (6091)	436 (6690)

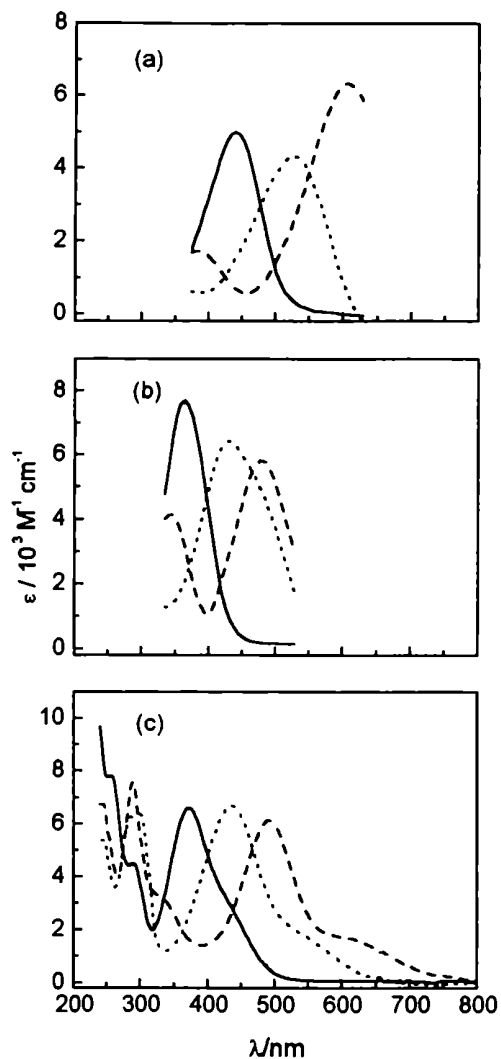
<sup>a</sup> Valores calculados utilizando las figuras de la referencia 73 y la metodología descrita en el texto. Valores informados en la referencia 73:  $pK_{a1} = 2.9$ ,  $pK_{a2} = 1.5$  (Fe).



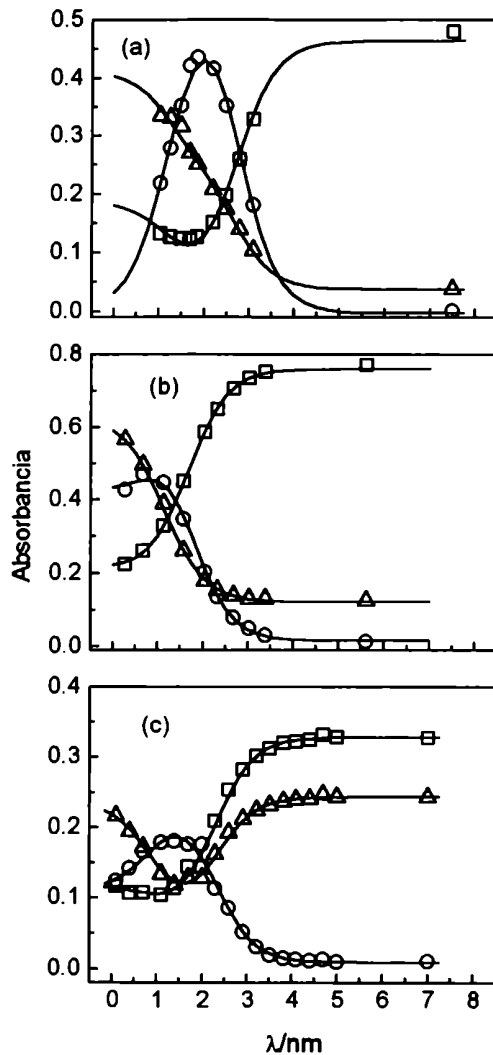
**Figura 4.9:** Titulación espectrofotométrica de  $[M(CN)_5pz]^{3-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda:  
 (a)  $M = Fe$ ; ( $\Delta$ ) 370 nm ( $\square$ ) 450 nm, ( $\circ$ ) 560 nm  
 (a)  $M = Ru$ ; ( $\Delta$ ) 320 nm ( $\square$ ) 374 nm, ( $\circ$ ) 470 nm  
 (a)  $M = Os$ ; ( $\Delta$ ) 350 nm ( $\square$ ) 386 nm, ( $\circ$ ) 470 nm



**Figura 4.10:** Titulación espectrofotométrica de  $[M(CN)_5dmpz]^{3-}$ ,  $M = Fe$  (a),  $Ru$  (b),  $Os$  (c). Las flechas señalan los cambios al aumentar la acidez del medio. Figuras (a) y (b) extraídas de la Referencia



**Figura 4.11:** Titulación espectrofotométrica de  $[M(CN)_5dmpz]^{3-}$ ,  $M = Fe$  (a),  $Ru$  (b),  $Os$  (c). Espectros de las "especies" presentes en solución obtenidos por análisis factorial aplicando el modelo descrito en el texto  
 (—)  $[M(CN)_5dmpz]^{3-}$ ,  
 (--)  $\{[M(CN)_5dmpz]H\}^{2-}$ ,  
 (···)  $\{[M(CN)_5dmpz]H_2\}^{-}$



**Figura 4.12:** Titulación espectrofotométrica de  $[M(CN)_5dmpz]^{3-}$ . Resultados del ajuste a distintas longitudes de onda:  
 (a)  $M = Fe$ : ( $\square$ ) 454 nm, ( $\Delta$ ) 526 nm, ( $\circ$ ) 625 nm  
 (a)  $M = Ru$ : ( $\square$ ) 366 nm, ( $\Delta$ ) 426 nm, ( $\circ$ ) 492 nm  
 (a)  $M = Os$ : ( $\square$ ) 370 nm, ( $\Delta$ ) 400 nm, ( $\circ$ ) 520 nm

#### 4.1.2.5 Una o dos bandas TCML?

En los casos en los cuales  $L$  no es un ligando bifuncional, los equilibrios ácido-base sólo afectan a los cianuros coordinados al metal central. Las especies mono- y di-protonadas evidencian una única transición TCML hacia  $L$ , desplazadas a mayor energía respecto del mismo complejo sin protonar. El corrimiento espectral se puede explicar en base a un diagrama simplificado de OM. La protonación sobre los nitrógenos de los cianuros coordinados induce modificaciones en su carácter  $\sigma$ -donor y  $\pi$ -donor/aceptor. La disminución de la densidad electrónica los transforma en ligandos menos donores y más aceptores (más ácidos en el sentido de Lewis), disminuyendo la densidad electrónica sobre el centro metálico. El resultado es una estabilización del HOMO (centrado fundamentalmente en el metal), y un aumento en la energía de la transición TCML (Figura 4.13).

Cuando además  $L$  puede participar de equilibrios ácido-base, las especies mono- y di-protonadas parecen presentar *dos* transiciones TCML. Esto es consecuencia de que la protonación puede ocurrir ahora no sólo sobre los cianuros sino también sobre el nitrógeno expuesto del ligando heterocíclico. Las posiciones de protonación no son equivalentes, en términos de las consecuencias espectrales: la protonación sobre el cianuro coordinado induce un aumento en la energía de la transición TCML. Contrariamente, la protonación de la pirazina coordinada disminuye la energía del LUMO (centrado fundamentalmente sobre  $L$ ), de forma tal que las propiedades espectroscópicas de las distintas especies monoprotonadas (sobre  $\text{CN}^-$  o sobre  $\text{pz}$ ) son diferentes (Figura 4.13). La presencia de dos bandas en el espectro de la especie "monoprotonada" indica que, en realidad, estas dos especies coexisten en solución, aunque son detectadas espectroscópicamente como una sola. Para comprender esto analicemos el caso general, considerando un especie química que presenta posibilidad de protonación en  $n$  sitios que no son necesaria-

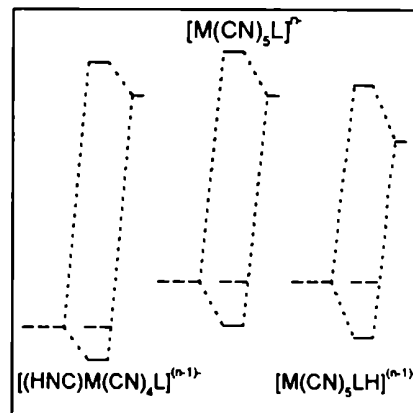
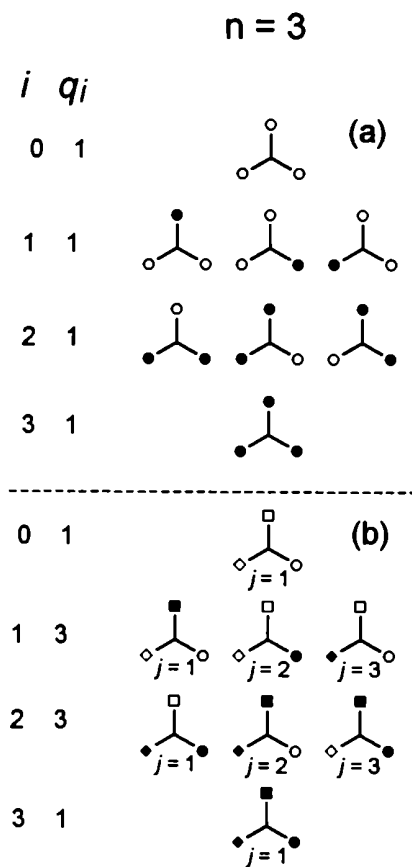


Figura 4.13: Efecto de la protonación en la energía de las transiciones TCML.



**Figura 4.14:** Conjunto de especies mono-, di- y triprotonadas para una sustancia con tres sitios equivalentes (a) y no equivalentes (b).

mente equivalentes, de forma que puedan existir distintas configuraciones, todas con el mismo número de protones totales, pero distribuidos en distinta forma en los sitios disponibles (Figura 4.14). Llamemos  $q_i$  al número de configuraciones distintas con el mismo número de sitios protonados. El subíndice  $i$  indica la cantidad total de protones. Así por ejemplo, si la sustancia presenta tres sitios no equivalentes de protonación, existen tres posibles especies mono-protonadas ( $q_1 = 3$ ), tres especies di-protonadas ( $q_2 = 3$ ) y una triprotonada ( $q_3 = 1$ ). Cada una de las especies individuales con el mismo número de protones (identificadas con el mismo subíndice  $i$ ), se caracteriza con un segundo subíndice  $j$ . En el caso en que  $q_i = 0$  (por ejemplo para la especie totalmente desprotonada, si ésta no presenta varios isómeros interconvertibles en solución), el uso de dos subíndices es redundante y sólo se indica el número de protones totales. Con esta nomenclatura se pueden definir las distintas  $K_{ij}$  como las constantes de equilibrio para los procesos



Cada una de la especies caracterizadas con un par de índices puede presentar distintas características espectrales. Cada uno de los espectros individuales se identifica como  $\epsilon_{ij}$ .

En lo que sigue se deducirán las expresiones que permiten expresar los espectros de la solución como una función del pH del medio. Se puede escribir el balance de masa y la expresión para la absorbancia de la solución de la siguiente manera:

$$C_T = C_0 + (C_{11} + C_{12} + \dots + C_{1q_1}) + (C_{21} + \dots + C_{2q_2}) + \dots + (C_{n1} + \dots + C_{nq_n}) \quad [4.15]$$

$$A = c_0 \varepsilon_0 + (c_{11} \varepsilon_{11} + c_{12} \varepsilon_{12} + \dots + c_{1q_1} \varepsilon_{1q_1}) + \dots + (c_{n1} \varepsilon_{n1} + \dots + c_{nq_n} \varepsilon_{nq_n}) \quad [4.16]$$

La expresión del balance de masa se puede reescribir de la siguiente manera:

$$c_T = \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_{ij} \right) \quad [4.17]$$

donde los términos entre paréntesis corresponden a la concentración total en solución de especies con  $i$  protones. De aquí en más, llamaremos

$$C_i = \sum_{j=1}^q c_{ij} \quad [4.18]$$

y por lo tanto

$$c_T = \sum_{i=0}^n C_i \quad [4.19]$$

La magnitud  $C_i$  puede interpretarse como la concentración total en solución de todas las especies que tienen el mismo número de protones. Utilizando la definición de  $K_{ij}$ , puede introducirse la dependencia con la acidez del medio:

$$K_{ij} = \frac{c_{ij}}{c_0(H^+)^i} \Rightarrow c_{ij} = c_0 K_{ij} (H^+)^i \quad [4.20]$$

$$c_T = \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_{ij} \right) = \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_0 K_{ij} (H^+)^i \right) = c_0 \sum_{i=0}^n \left[ (H^+)^i \sum_{j=1}^q K_{ij} \right] \quad [4.21]$$

Definimos ahora

$$\beta_i = \sum_{j=1}^q K_{ij} \Rightarrow c_T = c_0 \sum_{i=0}^n \beta_i (H^+)^i \quad [4.22]$$

De forma tal que

$$c_T = \sum_{i=0}^n C_i \Rightarrow \sum_{i=0}^n C_i = c_0 \sum_{i=0}^n \beta_i (H^+)^i \quad [4.23]$$

Como además  $c_0 = C_0$ ,

$$C_i = C_0 \beta_i (H^+)^i \Leftrightarrow \beta_i = \frac{C_i}{C_0 (H^+)^i} \quad [4.24]$$

Esta última expresión muestra que la concentración total de especies con el mismo número de protones evoluciona con el pH de la misma forma que lo haría una única especie cuya constante de formación *aparente* equivale a  $\beta_i$ , y concentración aparente  $C_i$ . Además, el cociente de las concentraciones de dos especies cualesquiera con igual número de protones (igual valor de "i") es constante e independiente del pH.

La absorbancia puede expresarse en función de las concentraciones de *todas* las especies presentes en la solución:

$$A = \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_{ij} \varepsilon_{ij} \right) \quad [4.25]$$

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_{ij} \varepsilon_{ij} \right) = \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_0 K_{ij} (H^+)^i \varepsilon_{ij} \right) = \\ &= \sum_{i=0}^n \left( \sum_{j=1}^q c_0 K_{ij} \frac{\beta_i}{\beta_i} (H^+)^i \varepsilon_{ij} \right) = \sum_{i=0}^n \left( c_0 (H^+)^i \beta_i \sum_{j=1}^q \frac{K_{ij} \varepsilon_{ij}}{\beta_i} \right) \end{aligned} \quad [4.26]$$

pero a la vez, definiendo

$$E_i = \sum_{j=1}^q \frac{K_{ij} \varepsilon_{ij}}{\beta_i} \quad [4.27]$$

puede expresarse en términos de la concentración total de especies con el mismo número de protones

$$A = \sum_{i=0}^n C_0 \beta_i (H^+)^i E_i = \sum_{i=0}^n E_i C_i \quad [4.28]$$

$E_i$  puede ser visto como el *espectro de absorción aparente* de las "especies" con  $i$  protones. Esta última ecuación muestra además que un experimento de titulación espectrofotométrica sobre un sistema complejo como el que venimos describiendo hasta ahora, en donde una sustancia puede presentar varios sitios de protonación, sólo brindará información sobre los valores de las constantes aparentes  $\beta_i$  y los espectros aparentes  $E_i$ .

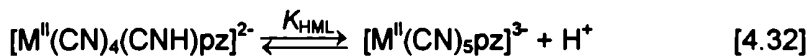


En este momento se puede volver al análisis de los resultados experimentales. En el caso de los complejos con pirazina, el espectro observado para la especie monoprotonada corresponde en realidad a una mezcla de los correspondientes para  $[(\text{HNC})\text{M}(\text{CN})_4\text{pz}]^{2-}$  y  $[\text{M}(\text{CN})_5(\text{pzH})]^{2-}$ . Tal como hemos mostrado anteriormente, los perfiles de concentración para estas dos especies poseen la misma dependencia con el pH, o lo que es lo mismo, su relación de concentraciones no depende de la acidez del medio, y la mezcla se comporta espectroscópicamente como si se tratara de una única sustancia pura, cuyos  $pK_a$  global y espectro aparente se relacionan con las especies verdaderas de acuerdo a las Ecuaciones 4.29 y 4.30.

$$K_1 = \frac{K_{\text{MLH}}K_{\text{HML}}}{K_{\text{MLH}} + K_{\text{HML}}} \quad [4.29]$$

$$\varepsilon_{\text{obs}}(\lambda) = \frac{K_{\text{HML}}\varepsilon_{\text{MLH}}(\lambda) + K_{\text{MLH}}\varepsilon_{\text{HML}}(\lambda)}{K_{\text{MLH}} + K_{\text{HML}}} \quad [4.30]$$

donde las constantes corresponden a los procesos



Al igual que en el caso con  $\text{L} = \text{Mepz}^+$  o  $\text{py}$ , la protonación sobre el cianuro conduce a una especie cuyo máximo de absorción se encuentra desplazado hacia mayor energía respecto de la especie sin protonar. En cambio, la protonación de la pirazina desplaza la banda TCML a menores energías.

La combinación de especies protonadas en ambos sitios justifica la aparición de dos bandas en la especie "monoprotonada". La relación de concentraciones para ambas especies no varía con el pH (sus perfiles de concentración no son linealmente independientes) y por lo tanto, las constantes individuales  $K_{MLH}$  y  $K_{HML}$  sólo pueden determinarse estimando la absorptividad molar de alguna de las especies individuales  $[(HNC)M(CN)_4pz]^{2-}$  y  $[M(CN)_5(pzH)]^{2-}$ . Este último complejo puede pensarse como perteneciente a la serie  $[M(CN)_5L]^n$ , en donde el sexto ligando es  $pzH^+$ . En la Tabla 3.4 se presentaron los máximos de absorción y las intensidades para distintos compuestos de osmio. Se mostró que la tendencia general indicaba un aumento en la intensidad de absorción a medida que las bandas se desplazaban al rojo. Este comportamiento también se observó en los compuestos de Fe y Ru. Conociendo la posición del máximo de absorción para  $[M(CN)_5(pzH)]^{2-}$ , es posible estimar su absorptividad molar por interpolación en un gráfico de  $\epsilon$  vs  $\lambda$ , para las tres series. Para  $M = Fe, Ru, Os$  y  $L = pzH^+$  y  $dmpzH^+$  las bandas TCML aparecen en una posición intermedia entre las observadas para los correspondientes compuestos conteniendo  $pz$  y  $Mepz^+$ , y por lo tanto, el valor de  $\epsilon$  utilizado en el cálculo también lo está. A partir de estos valores, se estimaron los  $pK_a$ 's individuales para los compuestos conteniendo  $pz$  y los tres metales. Las Ecuaciones 4.29 y 4.30 permiten además calcular los valores de absorptividad molar para las especies  $[(HNC)M(CN)_4pz]^{2-}$ .

Para los complejos  $[M(CN)_5dmpz]^n$  el razonamiento es totalmente análogo. Los resultados para ambos ligandos se presentan en la Tablas 4.3 y 4.4.

**Tabla 4.3:** Máximos de absorción (nm) y valores de  $pK_a$  individuales para  $[M^{II}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ).

	Fe	Ru	Os
$\lambda_{\text{max}}([\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-})^a$	452 (5011)	374 (5040)	384 (6435)
$\lambda_{\text{max}}([\text{M}(\text{CN})_5\text{pzH}]^{2-})^b$	636 (6900)	504 (6540)	514 (12700)
$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	6400	7040	6600
$\lambda_{\text{max}}([\text{(HNC)M}(\text{CN})_4\text{pz}]^{2-})^d$	408 (4710)	342 (4750)	345 (5380)
$\lambda_{\text{max}}([\text{(HNC)M}(\text{CN})_4\text{pzH}]^-)$	556	444	460
$\lambda_{\text{max}}([\text{(HNC)}_2\text{M}(\text{CN})_3\text{pz}]^-)$	378	322	315
$pK_{\text{MLH}}^e$	$1.24 \pm 0.07^f$	$0.41 \pm 0.06^f$	$0.53 \pm 0.05$
$pK_{\text{HML}}^e$	$1.71 \pm 0.09$	$1.40 \pm 0.06$	$1.86 \pm 0.04$

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a la absorptividades molares  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). <sup>b</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a la absorptividades molares estimadas (véase el texto). <sup>c</sup> Diferencia de energía entre los máximos de absorción de  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  y  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pzH}]^{2-}$ . <sup>d</sup> Absorptividades molares calculadas según la Ecuación 4.30. <sup>e</sup> Este trabajo,  $I = 1 \text{ M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ . <sup>f</sup> 0.065(Fe); 0.4 (Ru), referencia 35.

**Tabla 4.4:** Máximos de absorción (nm) y valores de  $pK_a$  individuales para  $[M^{II}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ).

	Fe	Ru	Os
$\lambda_{\text{max}}([\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-})$	440 (5000) <sup>a</sup>	364 (7700) <sup>a</sup>	372 (6590)
$\lambda_{\text{max}}([\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpzH}]^{2-})$	604	480	492
$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	6170	6640	6560
$\lambda_{\text{max}}([\text{(HNC)M}(\text{CN})_4\text{dmpz}]^{2-})$	381	342	- <sup>c</sup>
$\lambda_{\text{max}}([\text{(HNC)M}(\text{CN})_4\text{dmpzH}]^-)$	526	432	436
$\lambda_{\text{max}}([\text{(HNC)}_2\text{M}(\text{CN})_3\text{dmpz}]^-)$			
$pK_{\text{MLH}}^d$	$2.68 \pm 0.06^e$	$1.51 \pm 0.06^e$	$1.99 \pm 0.04$
$pK_{\text{HML}}^d$	$1.74 \pm 0.08$	$1.43 \pm 0.07$	$2.02 \pm 0.05$

<sup>a</sup> Referencia 73 <sup>b</sup> Diferencia entre los máximos de absorción de  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$  y  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpzH}]^{2-}$ . <sup>c</sup> No disponible por solapamiento espectral con las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligando. <sup>d</sup> Este trabajo,  $I = 1 \text{ M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ . <sup>e</sup> 2.80 (Fe); 1.90 (Ru), referencia 73.

### 4.1.3 Discusión

La coordinación a un centro metálico modifica la densidad electrónica de la pirazina. Si las interacciones metal-ligando son sólo de tipo  $\sigma$ , cabe esperar una disminución de la basicidad respecto del ligando libre. La retrodonación  $\pi$  desde el metal puede contrarrestar y aún superar este efecto.

Los valores de  $pK_a$  de la pirazina coordinada a los tres centros metálicos siguen la tendencia Fe (1.24) > Os (0.53) > Ru (0.41); en estos dos últimos los valores observados no son significativamente diferentes del informado para el ligando libre (0.65).<sup>74</sup> Esto sugiere que la retrodonación  $\pi$  se manifiesta más fuertemente en el complejo de Fe mientras que en Ru y Os, a diferencia de lo que ocurre en los complejos  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$  y  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ , apenas alcanza para compensar la disminución de densidad electrónica por efecto  $\sigma$ . Los valores de  $pK_a(\text{pz})$  en los complejos  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pzH}]^{2-}$  sólo pueden ser obtenidos realizando suposiciones sobre los valores de absortividad molar de los mismos, como consecuencia de la superposición con otros equilibrios en solución. Esto introduce indeterminación en los valores de  $pK_a$  calculados y complica la discusión en términos de propiedades  $\sigma/\pi$  donador/aceptor. Un posible acercamiento para subsanar los problemas de los equilibrios simultáneos fue utilizado por Toma: el ligando pz fue reemplazado por 2,6-dmpz, cuya mayor basicidad intrínseca permitiría desacoplar su protonación de la que ocurre sobre los cianuros. La reevaluación de los resultados experimentales presentados,<sup>73</sup> muestra que esto es parcialmente cierto: si bien las constantes de equilibrio están más separadas, sigue habiendo señales que indican la presencia simultánea de  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{dmpzH}]^{2-}$  y  $[(\text{HNC})\text{M}(\text{CN})_4\text{dmpz}]^{2-}$  en solución. Sin embargo, es posible obtener valores de  $pK_a$ 's más precisos que en el caso de pz. Con la dmpz se repite el ordenamiento Fe (2.68) > Os (1.99) > Ru (1.51). En el caso del Fe, y para cualquiera de estos dos ligandos, es evidente el incremento de basicidad respecto del ligando libre ( $pK_a \text{ dmpz} = 1.9$ )<sup>74</sup>, sugiriendo que en estos compuestos la retrodonación  $\pi$  supera la disminución de car-

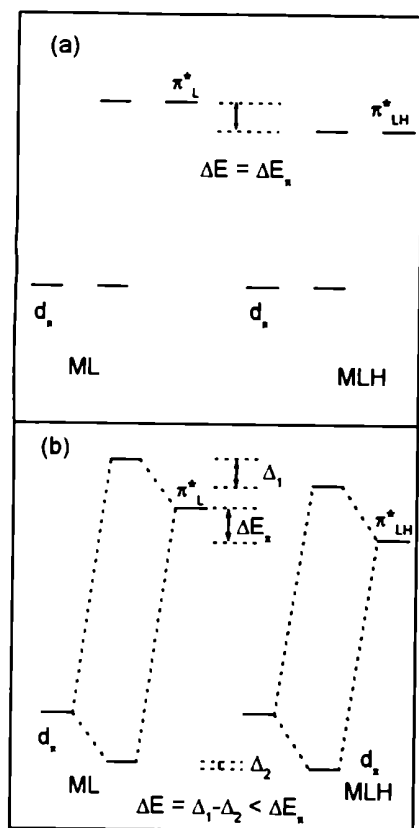


Figura 4.16: Efecto de la interacción  $\pi$  en el corrimiento espectroscópico que sigue a la protonación de L. (a) En ausencia de interacción  $\pi$ . (b) En caso de interacción.

ga originada por efecto donador  $\sigma$ . Para Ru y Os, las diferencias respecto del ligando libre son mucho menores, aunque la tendencia indica una ligera disminución de basicidad en Ru y un pequeño incremento en Os.

En forma complementaria, la evidencia espectroscópica apunta en el mismo sentido que la información ácido-base. La Tabla 4.3 muestra que las variaciones en energía de las bandas TCML entre las especies sin protonar y aquellas en las cuales la pirazina se encuentra protonada ( $\Delta E$ ) se encuentran en el rango de 6000 a 7000  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, los valores son dependientes de la identidad del metal central, resultando  $\Delta E (\text{Fe}) < \Delta E (\text{Os}) < \Delta E (\text{Ru})$ . En ausencia de mezcla entre los orbitales del metal y el orbital  $\pi^*_L$ , los valores de  $\Delta E$  deberían ser independientes del metal central y aproximadamente iguales a la diferencia de energía entre el orbital  $\pi^*$  de la pirazina y el orbital  $\pi^*$  correspondiente de la pirazina protonada. En el caso de acoplamiento por vía  $\pi$  entre orbitales de M y L, la sensibilidad de la banda TCML a la protonación en L debe disminuir a medida que aumenta la interacción  $\pi$  M-L (Figura 4.15). Un caso límite de muy alta interacción  $\pi$  M-L y consecuente bajo  $\Delta E$  fue observado en  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ .<sup>49</sup> Los valores observados (tanto para pz como para dmpz) sugieren nuevamente que la retrodonación  $\pi$  disminuye en el sentido  $\text{Fe} > \text{Os} > \text{Ru}$ .

En el trabajo de Johnson y Shepherd,<sup>35</sup> la incorrecta interpretación de los resultados experimentales llevó a reportar valores incorrectos para los  $\text{p}K_a$  de la pirazina coordinada a  $\text{M}(\text{CN})_5$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  (0.065), Ru (0.4)) y por lo tanto a una evaluación equivocada de las tendencias de los metales para actuar como  $\pi$ -donores ( $\text{Ru} > \text{Fe}$ ). En dicho trabajo se propuso además que las señales de  $^1\text{H}$ -RMN podrían ser utilizadas para evaluar el grado de retrodonación  $\pi$ . En el ligando libre los cuatro protones del anillo son equivalentes, conduciendo a una única señal en el espectro de RMN ( $\delta_{\text{pz}} = 8.69$  ppm). Sin embargo, cuando la pirazina se coordina a un fragmento  $\text{M}(\text{CN})_5$ , las señales se desdoblan en dos grupos: los proto-

nes más cercanos al centro metálico ( $H_\alpha$ ) aparecen desprotegidos a valores de  $\delta > \delta_{pz}$ , mientras que los más lejanos ( $H_\beta$ ) aparecen a  $\delta < \delta_{pz}$  (Tabla 4.5).

**Tabla 4.5:** Señales de  $^1\text{H-RMN}$  para  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) y  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$  ( $L = \text{pz}, \text{Mepz}^+$ )

	$H_\alpha$	$H_\beta$	$\text{CH}_3$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ <sup>a</sup>	9.09	8.24	
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ <sup>a</sup>	8.72	8.45	
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	9.08	8.33	
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ <sup>a</sup>	8.06	8.72	
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	9.68	8.13	4.05
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	9.63	8.60	4.29
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$	9.69	8.38	3.86
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Mepz}]^{3+}$	8.00	9.20	3.20

<sup>a</sup> Referencia 35

Para explicar esta observación experimental se sugirió que la densidad electrónica en las vecindades de los  $H_\alpha$  experimentaba una gran disminución, consecuencia del carácter  $\sigma$ -donor del ligando. A pesar de la existencia de retrodonación  $\pi$ , ésta no alcanzaría para compensar la reducción local de la densidad electrónica, conduciendo a un incremento en el valor de  $\delta$  para dichos protones. Alrededor de los  $H_\beta$ , en cambio, la disminución por efecto  $\sigma$  es menor debido a su posición más alejada del centro metálico. Sin embargo, experimentan un incremento local de la densidad electrónica proveniente de la interacción  $\pi$  con el metal. En base a estos resultados, y teniendo en cuenta los datos de la Tabla 4.5, los autores ubicaron al Fe como un mejor donador  $\pi$  que el Ru, en desacuerdo con los valores de  $pK_a$  obtenidos por ellos mis-

mos. Los valores de  $pK_a$  informados en este trabajo eliminan esta contradicción. Aún así, surgen algunas dificultades.

Cuando la pz se coordina a  $M^{II}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  ( $M = \text{Ru}, \text{Os}$ ), también se produce un desdoblamiento de la señal de RMN, pero ahora son los  $H_\alpha$  los que aparecen a  $\delta < \delta_{pz}$ !! (Tabla 4.5).<sup>103</sup> Esto sugiere que la explicación dada anteriormente es, al menos, incompleta. El diferente comportamiento observado al coordinar a centros  $\text{MX}_5$  de carga opuesta (negativa para  $X = \text{CN}^-$  y positiva para  $\text{NH}_3$ ), sugiere que la densidad local sobre los protones está influenciada por la polarización inducida en la nube electrónica del ligando coordinado. Así, para fragmentos cargados positivamente, ésta se desplaza hacia las cercanías del metal, mientras que lo opuesto ocurre con los centros de carga negativa.

En ausencia de una teoría que pueda explicar correctamente las tendencias observadas en las distintas familias de compuestos, es razonable cuestionar la relación entre las señales de RMN y la retrodonación  $\pi$  desde el metal central. Hemos recurrido a los cálculos de DFT para establecer el grado de retrodonación  $\pi$  en los compuestos  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{pz}]^{n-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ).<sup>55</sup> Podemos utilizar esta información para intentar evaluar la relación entre la magnitud de la interacción  $\pi$  y los desplazamientos químicos de los protones del ligando coordinado.

**Tabla 4.6:** Cargas parciales y poblaciones orbitales en  $[\text{M}^{II}(\text{CN})_5\text{pz}]^{n-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) calculados por DFT.<sup>55</sup>

	<b>Fe</b>	<b>Ru</b>
$H_\alpha$	-0.031	-0.029
$H_\beta$	-0.113	-0.102
$\pi^*_{pz}$	0.409	0.333

Puede observarse que en base a las poblaciones computadas para el orbital  $\pi^*_{pz}$ , el Fe se comporta como mejor donador  $\pi$  que el Ru. Los valores de densidad de carga sobre los protones pirazínicos predicen el desdoblamiento correcto, de acuerdo con lo observado experimentalmente. Al mismo tiempo, la comparación entre los  $H_\beta$  de Fe y Ru muestra que en presencia de mayor interacción  $\pi$  con el metal la densidad electrónica sobre los mismos se incrementa. Los cálculos teóricos muestran entonces que la señal del protón más alejado puede usarse como una medida indirecta de la retrodonación  $\pi$  en los  $M(CN)_5$ . Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que los resultados presentados en la Tabla 4.6 corresponden a cálculos realizados en el vacío. La ausencia de un solvente que pueda interactuar con los cianuros coordinados conduce por lo tanto a una sobreestimación del grado de retrodonación  $\pi$ .

Los resultados teóricos inducen a utilizar, aunque cautelosamente, la información provista por esta técnica para complementar la evidencia ácido-base y espectroscópica.

Los valores de  $\delta$  para los protones alejados ( $H_\beta$ ) en  $[M(CN)_5pz]^3-$  siguen la tendencia  $Fe < Os < Ru$ . La misma progresión se observa para los protones análogos en  $[M(CN)_5Mepz]^2-$ . Toda la información presentada hasta este momento señala al Fe como el centro con mayor capacidad de interacción  $\pi$ , seguido por Os y Ru. Esto se contradice en principio con el hecho de que la extensión radial de los orbitales "d" (y la posibilidad de solapamiento con los orbitales del ligando) aumenta en el sentido  $3d < 4d < 5d$ . Sin embargo, no debe perderse de vista que para que la interacción sea efectiva, es necesario que la diferencia de energía entre los orbitales que interactúan sea la menor posible. Los valores de  $E_{1/2}$  para los complejos conteniendo pz y los tres metales siguen la tendencia  $E_{1/2}(Fe) < E_{1/2}(Os) < E_{1/2}(Ru)$ . En la comparación entre compuestos análogos, cuanto menor sea el valor del potencial de reducción, mayor será la energía del HOMO.



El hierro presenta entonces orbitales con energías más favorables para interactuar con L. En síntesis, en la comparación entre los tres metales, es el valor de energía de los orbitales del centro metálico el que estaría determinando el grado de retrodonación  $\pi$ , por encima de la extensión radial de los orbitales en juego.

Los valores de  $pK_a$  para los tres  $[M(CN)_5pzH]^{2-}$  son más bajos que los correspondientes a  $[M(NH_3)_5pzH]^{3+}$ , confirmando las tendencias discutidas al analizar las propiedades espectroscópicas de todas las familias relacionadas y poniendo de manifiesto la posibilidad de los cianuros de competir con el sexto ligando por la retrodonación  $\pi$ .

Para completar la discusión, analizaremos las tendencias observadas en los  $pK_a$  de los cianuros coordinados. La basicidad en los  $[Os(CN)_5L]^n$  sigue la progresión  $py > dmpz > pz > Mepz^+$ . El mismo tipo de comportamiento se observó previamente en la serie de los  $[Fe(CN)_5L]^n$ .<sup>9</sup> La secuencia es compatible con la disminución del carácter donador  $\sigma$  y el incremento de la capacidad aceptora  $\pi$  de L. Independientemente de cuál de los dos efectos es el predominante, ambos conllevan a una disminución de la densidad electrónica sobre el centro metálico, y consecuentemente sobre los nitrógenos expuestos de los  $CN^-$  coordinados.

Una comparación entre los valores de  $pK_a$  para compuestos análogos de las tres series de transición (Tablas 4.1, 4.3 y 4.4) muestra que el  $pK_a$  de los cianuros coordinados sigue la secuencia  $Os > Fe > Ru$ , sugiriendo el mismo orden para el grado de interacción  $\pi$  M-CN.

En la serie  $[Fe(CN)_5L]^n$ , la protonación del cianuro disminuye la intensidad de la banda TCML  $d \rightarrow \pi^*_L$ . Esto es consecuencia del menor grado de mezcla entre el orbital  $d_{yz}$  del metal y el orbital  $\pi^*$  a medida que aumenta la diferencia de energía entre ambos.<sup>9</sup> Los valores obtenidos para  $[Os(CN)_5L]^n$  muestran la misma tendencia y validan las suposiciones realizadas (la anomalía observada para

$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$  se origina simplemente en el gran solapamiento espectral con las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $\text{Os}(\text{II}) \rightarrow \text{CN}^-$ . En este compuesto de categoría I, la evaluación experimental de  $\epsilon$  para la especie protonada surge directamente de los datos experimentales sin necesidad de estimaciones adicionales como las realizadas en los complejos de pz y dmpz).

## 4.2 Disociación de ligandos en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ .

Son pocos los casos en la literatura donde la sustitución de ligandos pudo ser estudiada en forma sistemática en compuestos análogos de las tres series de transición.<sup>104-106</sup>

### 4.2.1 Metodología experimental

Las determinaciones experimentales se realizaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, registrando a intervalos regulares de tiempo los espectros en el rango de 190 a 820 nm mediante un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett-Packard 8452A.

La cubeta cerrada herméticamente se termostató por circulación de agua, utilizando un termostato Lauda RC-6. Los prolongados tiempos de reacción y las altas temperaturas utilizadas obligaron a un monitoreo continuo dentro de la celda de reacción. Para ello se utilizó un termistor calibrado, y un multímetro Analogic DP100 interfaseado a una computadora personal. Durante todo el tiempo de la corrida (dependiendo de la temperatura, de una a 96 horas) se controló la temperatura en el interior de la celda, a intervalos de 15 segundos (dos minutos para las corridas más lentas), registrándose fluctuaciones de temperatura menores que  $\pm 0.1$  °C.

Las reacciones de disociación de la pz en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^n$  se estudiaron registrando las constantes de primer orden por análisis de los espectros sucesivos en soluciones conteniendo el complejo estudiado ( $c \approx 5 \times 10^{-5}$  M), un ligero exceso del

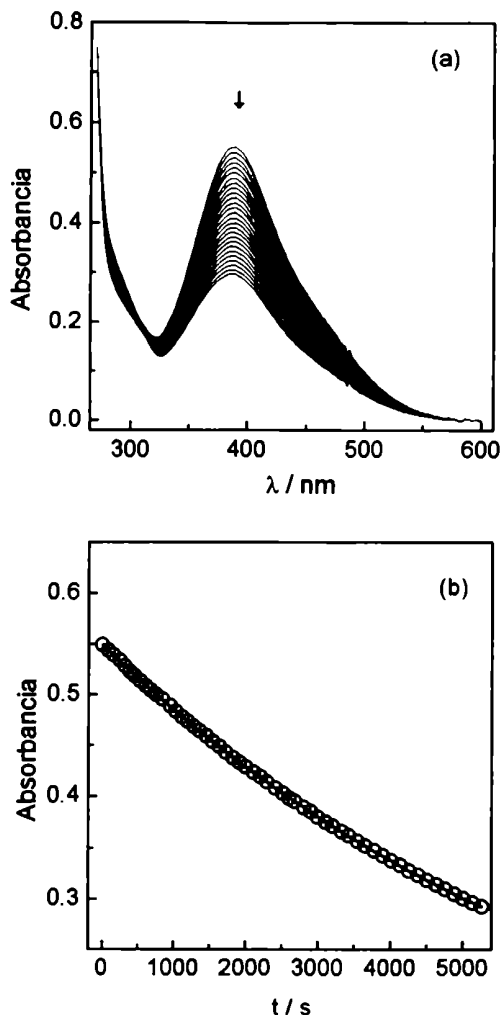


Figura 4.16: Disociación de pz en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  en presencia de dmsol 0.1 M,  $I = 1$  M (NaCl)

a)  $T = 92.4$  °C,  $\Delta T = 180$  s.

b) Ajuste de los datos a  $\lambda = 386$  nm,  $\Delta T = 90$  s

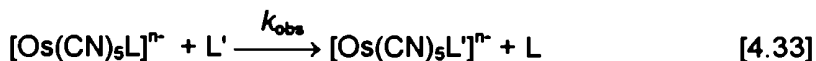
ligando saliente (ca  $2 \times 10^{-4}$  M), y cantidades crecientes del ligando secuestrante (dmsol) hasta 0.1 M. Las determinaciones de los parámetros de activación se realizaron determinando las constantes de primer orden en condiciones de saturación, a altas concentraciones de dmsol. En los casos en que el solapamiento espectral lo permitió, se realizaron determinaciones confirmatorias de las constantes de velocidad utilizando otros ligandos entrantes (pz, Mepz<sup>+</sup>). Todas las determinaciones se realizaron a  $I = 1$  M (NaCl).

Para el estudio de sustitución de  $L = \text{N}_2\text{H}_4$  en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4]^{3-}$ , se trabajó en forma similar a lo realizado para los otros ligandos, pero bajo argón para garantizar la ausencia de  $\text{O}_2$ . Los estudios se realizaron en distintas condiciones de acidez, utilizando soluciones reguladoras de fosfato o acetato (dependiendo del pH),  $I = 1$  M (NaCl) y pirazina como ligando secuestrante.

## 4.2.2 Resultados y discusión

### 4.2.2.1 Disociación en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ ; $L = \text{py}, \text{pz}, \text{Mepz}^+$ .

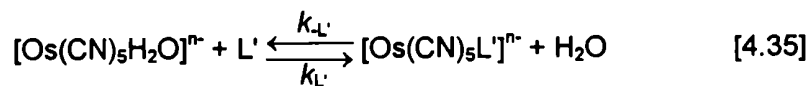
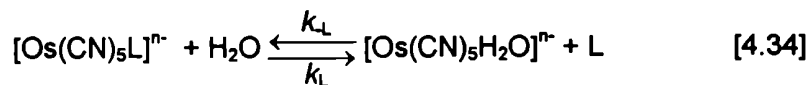
Las Figuras 4.16 y 4.17 muestran típicos experimentos de salida de pz en presencia de dmsol o Mepz<sup>+</sup> como ligandos secuestrantes, respectivamente. Las Figuras 4.16b y 4.17b muestran las trazas de absorbancia en función de tiempo. El comportamiento corresponde a un proceso de primer orden, al menos durante tres vidas medias (en los experimentos a temperaturas más altas el comportamiento se mantiene hasta conversión total). La presencia de un punto isobéptico en el experimento con Mepz<sup>+</sup> como ligando entrante evidencia que la reacción ocurre limpiamente de acuerdo a la Ecuación 4.33, sin la aparición de especies secundarias.



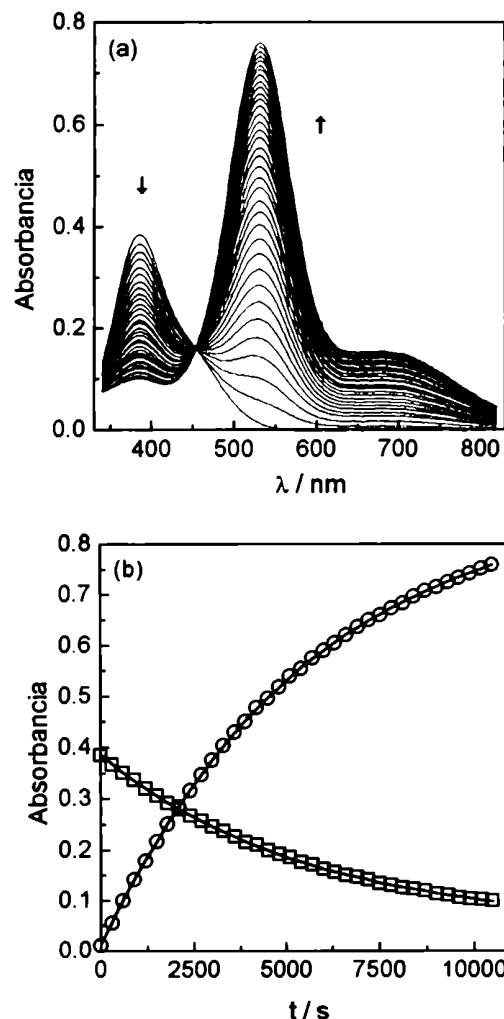
**Tabla 4.7:** Disociación de  $pz$  en  $[Os^{II}(CN)_5pz]^3-$ .  $k_{obs}$  obtenida para distintas concentraciones de ligando entrante (dmsO).  $T = 60.0\text{ }^\circ\text{C}$

Conc (M)	$k_{obs}$ ( $s^{-1}$ )
$2.8 \times 10^{-4}$	$6.07 \times 10^{-7}$
$8.4 \times 10^{-4}$	$9.87 \times 10^{-7}$
0.0084	$1.25 \times 10^{-6}$
0.028	$1.42 \times 10^{-6}$
0.056	$1.44 \times 10^{-6}$
0.084	$1.45 \times 10^{-6}$

La Tabla 4.7 resume los resultados obtenidos en la determinación de las constantes de pseudoprimer orden para la salida de  $pz$  a distintas concentraciones de ligando entrante. La dependencia entre  $k_{obs}$  y la concentración de dmsO muestra un incremento en la velocidad de reacción a medida que se aumenta la concentración, para luego alcanzar un valor de saturación (Figura 4.18). Además, el valor de  $k_{obs}$  en condiciones de saturación es independiente de la identidad del ligando entrante ( $k_{obs} = 1.49 \times 10^{-6} s^{-1}$ ,  $T = 60.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Mepz^+ 0.1\text{ M}$ ). Este tipo de comportamiento fue observado previamente en los complejos análogos conteniendo Fe y Ru e interpretado en términos de un mecanismo de intercambio disociativo ( $I_d$ ):<sup>10, 104</sup>



$$k_{obs} = \frac{k_{-L}k_{L'}[L'] + k_Lk_{-L}[L]}{k_L[L] + k_{L'}[L']} \quad [4.36]$$



**Figura 4.17:** Disociación de  $pz$  en  $[Os(CN)_5pz]^3-$  en presencia de  $Mepz^+ 0.1\text{ M}$ ,  $I = 1\text{ M}$  (NaCl)  
a)  $T = 93.9\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 300\text{ s}$ .  
b) Ajuste de los datos a  $\lambda = 386\text{ nm}$  ( $\square$ ) y  $532\text{ nm}$  ( $\circ$ );  $\Delta T = 90\text{ s}$ ,  $k_{pz} = 1.76 \times 10^{-4} s^{-1}$

expresión que en condiciones de saturación ( $k_L[L'] \gg k_L[L]$ ) se reduce a:

$$k_{\text{obs}} = k_{-L} \quad [4.37]$$

La Tabla 4.8 contiene los valores de  $k_L$  obtenidos a distintas temperaturas para los complejos conteniendo py, pz y Mepz<sup>+</sup>. En base a dichos resultados, el gráfico de  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$  (Figura 4.19) y la Ecuación 4.38 se obtienen los parámetros de activación que se muestran en la Tabla 4.9.

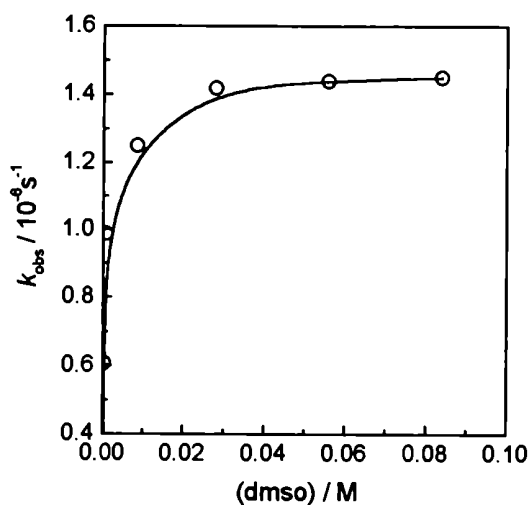


Figura 4.18: Efecto de la concentración de dmsos en la sustitución de pz en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2+}$ .  
T = 60.0 °C, I = 1 M (NaCl)

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right) \quad [4.38]$$

Tabla 4.8:  $k_L$  en función de la temperatura para la disociación de L en  $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n+}$ ; L = py, pz, Mepz<sup>+</sup>.

py		pz		Mepz <sup>+</sup>	
T (°C)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	T (°C)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	T (°C)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
60.0	$2.55 \times 10^{-6}$	60.0	$1.45 \times 10^{-6}$	60.0	$4.08 \times 10^{-6}$
75.7	$2.86 \times 10^{-5}$	75.3	$1.45 \times 10^{-5}$	68.6	$1.38 \times 10^{-5}$
79.8	$4.90 \times 10^{-5}$	77.8	$1.92 \times 10^{-5}$	73.8	$2.77 \times 10^{-5}$
85.3	$1.13 \times 10^{-4}$	85.1	$5.21 \times 10^{-5}$	80.7	$6.61 \times 10^{-5}$
91.1	$2.49 \times 10^{-4}$	86.6	$6.61 \times 10^{-5}$	85.4	$1.27 \times 10^{-4}$
95.1	$4.08 \times 10^{-4}$	88.4	$8.32 \times 10^{-5}$	91.4	$2.53 \times 10^{-4}$
95.2	$4.17 \times 10^{-4}$	91.5	$1.25 \times 10^{-4}$	94.8	$3.92 \times 10^{-4}$
		92.4	$1.40 \times 10^{-4}$		
		93.9	$1.73 \times 10^{-4}$		

**Tabla 4.9:** Parámetros de activación para la disociación de L en  $[Os^{II}(CN)_5L]^{n-}$ ; L = py, pz, Mepz<sup>+</sup>.

	Fe <sup>a</sup>		Ru <sup>b</sup>		Os	
	$\Delta H^\ddagger_c$	$\Delta S^\ddagger_d$	$\Delta H^\ddagger_c$	$\Delta S^\ddagger_d$	$\Delta H^\ddagger_c$	$\Delta S^\ddagger_d$
py	24.8	11	24.9	5	$34.7 \pm 0.4$	$19.8 \pm 0.3$
pz	26.4	14	28.4	13	$33.5 \pm 0.4$	$15.0 \pm 0.2$
Mepz <sup>+</sup>	27.5	18	29.3	21	$31.2 \pm 0.3$	$10.2 \pm 0.1$

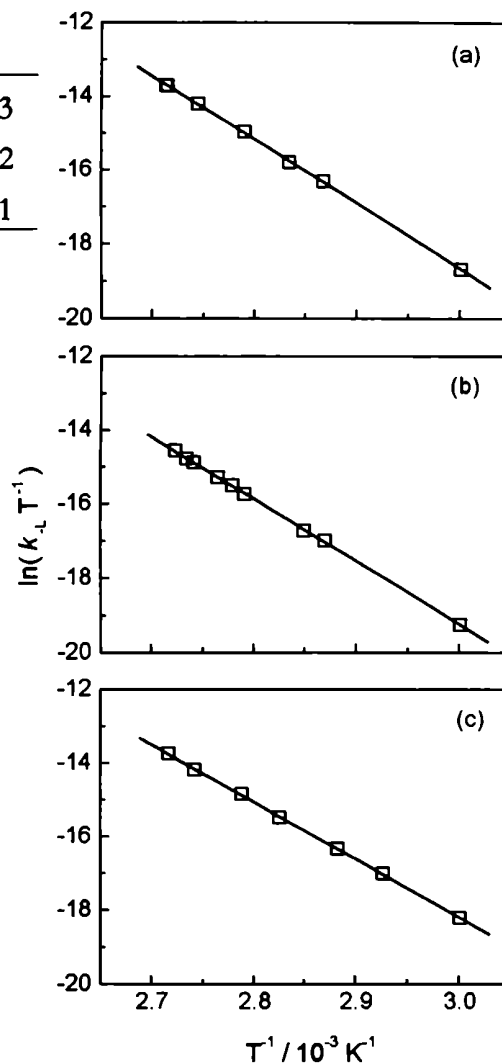
<sup>a</sup> Referencia 9. <sup>b</sup> Referencia 41. <sup>c</sup> En kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> En cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.10:**  $k_{-L}$  a 25 °C para  $[M^{II}(CN)_5L]^{n-}$  (M = Fe, Ru, Os; L = py, pz, Mepz<sup>+</sup>, I = 1M)

	$k_{Fe^a}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{Ru^b}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{Os}$ (s <sup>-1</sup> )
py	$1.1 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-9}$
pz	$4.2 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-9}$
Mepz <sup>+</sup>	$2.8 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-8}$

<sup>a</sup> Referencia 9. <sup>b</sup> Referencia 41

Los resultados muestran que la disociación es mucho más lenta en los complejos de Os que en sus análogos de Fe y Ru. La extrapolación de las constantes de velocidad a 25 °C arroja valores que son varios órdenes de magnitud menores que los observados en los  $[Fe(CN)_5L]^{n-}$  y  $[Ru(CN)_5L]^{n-}$ . Este efecto está vinculado fundamentalmente con un incremento en  $\Delta H^\ddagger$ . Los valores de  $\Delta S^\ddagger$  son positivos, como es de esperar en un mecanismo de tipo disociativo,<sup>104</sup> y similares a los observados en los complejos de Fe y Ru.



**Figura 4.19:** Efecto de la temperatura en  $k_{-L}$ . L = py (a), pz (b), Mepz<sup>+</sup> (c).

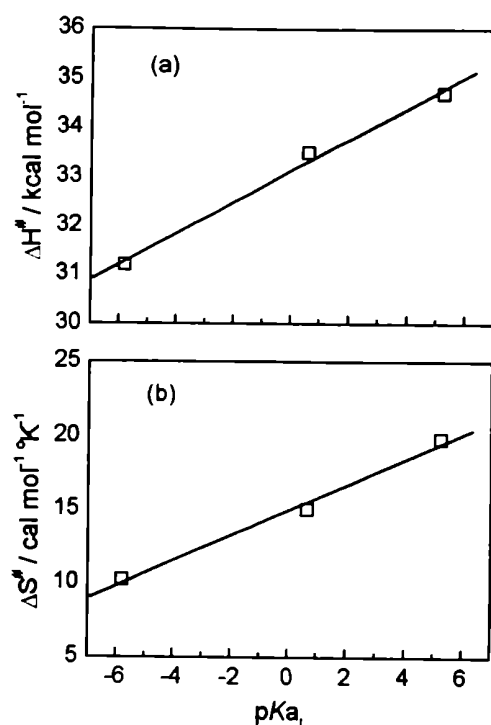


Figura 4.20: Correlación entre los parámetros de activación para la disociación de L y  $pK_{aL}$  en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^+$ , L = py, pz, Mepz<sup>+</sup>

La disminución de la reactividad frente a la sustitución de ligandos fue observada anteriormente en otros compuestos de la tercera serie de transición, aunque no existe una explicación simple para este fenómeno. Una posible razón podría estar vinculada al aumento de la extensión radial de los orbitales "d" en el sentido  $3d < 4d < 5d$ , que permitiría un mayor solapamiento con los orbitales del metal, fortaleciendo el enlace M-L. Algunos autores<sup>75</sup> en cambio, consideran que la disminución brusca de reactividad observada en la tercera serie de transición podría deberse a efectos relativistas.

La comparación entre los distintos ligandos muestra una tendencia opuesta a la observada en los complejos de Fe y Ru, pues  $\Delta H^\ddagger$  disminuye en los complejos de Os en el sentido  $\text{py} > \text{pz} > \text{Mepz}^+$ . En el caso del osmio, las entalpías de activación correlacionan con el  $pK_a$  del ligando libre (Figura 4.20), sugiriendo que las interacciones  $\sigma$  son determinantes en la velocidad de sustitución. Volveremos sobre este punto más adelante.

#### 4.2.2.2 Reacciones de disociación de $\text{N}_2\text{H}_4$ en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4]^{2+}$ .

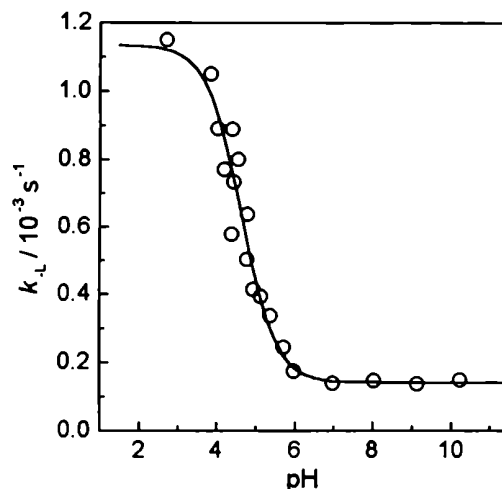
Se decidió estudiar la sustitución para el caso en que el ligando saliente no presente posibilidad de interacción  $\pi$  con el metal central, para poder discriminar las componentes  $\sigma$  y  $\pi$  que pueden afectar la velocidad de sustitución. Se eligió el complejo de hidracina, teniendo en cuenta la experiencia previa con los compuestos análogos de Fe<sup>14</sup> y Ru,<sup>36</sup> en donde la dependencia de  $k_{\text{obs}}$  con el pH permitió obtener el  $pK_a$  del ligando coordinado, que permite obtener información complementaria sobre el grado de interacción  $\sigma$  M-L. Además, el estudio de la reactividad de este compuesto es interesante en sí mismo, en la medida en que la hidracina puede participar de procesos redox, generando por oxidación diaceno o incluso nitrógeno.<sup>107</sup> Cualquier experimento de oxidación de hi-

dracina coordinada requiere del conocimiento previo de las propiedades de sustitución de la misma.

La Tabla 4.11 contiene los valores de  $k_L$  en condiciones de saturación, obtenidos en distintas condiciones de acidez.

**Tabla 4.11:**  $k_L$  para la disociación de hidracina en  $[Os(CN)_5N_2H_4]^{3-}$  en función de la acidez del medio.  $T = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$

pH	$k_L$ ( $s^{-1}$ )	pH	$k_L$ ( $s^{-1}$ )
2.75	$1.15 \times 10^{-3}$	4.94	$4.14 \times 10^{-4}$
3.87	$1.05 \times 10^{-3}$	5.14	$3.94 \times 10^{-4}$
4.06	$8.89 \times 10^{-4}$	5.37	$3.36 \times 10^{-4}$
4.21	$7.70 \times 10^{-4}$	5.71	$2.43 \times 10^{-4}$
4.40	$5.77 \times 10^{-4}$	5.98	$1.74 \times 10^{-4}$
4.42	$8.88 \times 10^{-4}$	6.97	$1.39 \times 10^{-4}$
4.45	$7.33 \times 10^{-4}$	8.02	$1.46 \times 10^{-4}$
4.57	$7.99 \times 10^{-4}$	9.13	$1.37 \times 10^{-4}$
4.78	$5.03 \times 10^{-4}$	10.22	$1.48 \times 10^{-4}$
4.80	$6.37 \times 10^{-4}$		

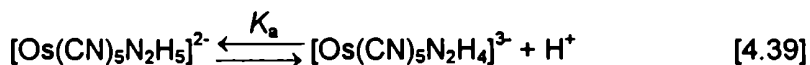


**Figura 4.21:**  $k_{N_H}$  en función del pH del medio.  $T = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 1\text{ M}$  (NaCl)

La dependencia observada al modificar el pH (Figura 4.21) es típica de ligandos coordinados que pueden participar de equilibrios ácido-base.<sup>108</sup> La sustitución de hidracina puede proceder por dos rutas, que involucran la salida de  $N_2H_4$  o la del ligando protonado  $N_2H_5^+$ . Ambos procesos pueden coexistir en determinados rangos de pH, pero sólo uno de ellos predomina en las zonas extremas de acidez.



La inclusión de la Ecuación 4.39 en el esquema general presentado en las Ecuaciones 4.34 y 4.35 permite obtener la relación entre  $k_L$  en condiciones de saturación y la acidez del medio.



$$k_{-L} = \frac{k_{-\text{N}_2\text{H}_5} \cdot (\text{H}^+) + k_{-\text{N}_2\text{H}_4} K_a}{K_a + (\text{H}^+)} \quad [4.40]$$

En la zona de pH neutro a ligeramente alcalino, la especie predominante (y reactiva) es  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4]^{3-}$ . La Tabla 4.11 y la Figura 4.21 muestran una  $k_{-\text{N}_2\text{H}_4}$  (25 °C)  $\cong 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Una disminución del pH lleva a un incremento en la velocidad de sustitución debido a la protonación de la hidracina coordinada. Un ajuste de la Ecuación 4.40 a los datos experimentales arroja un valor de 4.6 para el  $\text{p}K_a$  del hidracinio coordinado. Este valor es inferior a los observados para  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  libre (8.0) y coordinado a  $\text{Fe}(\text{CN})_5$  y  $\text{Ru}(\text{CN})_5$  (6.2 y 5.5 respectivamente)<sup>14, 36</sup>. El incremento de la acidez de la hidracina al coordinarse a centros metálicos parece estar relacionado con la fuerza del enlace  $\sigma$  con el metal; cuanto mayor sea ésta, el nitrógeno expuesto sufre una mayor disminución en la densidad electrónica. Los resultados obtenidos para los tres metales, sugieren que la fuerza del enlace  $\sigma$  se incrementa en el sentido  $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$ , como es de esperar en base a la extensión radial de los orbitales del metal.

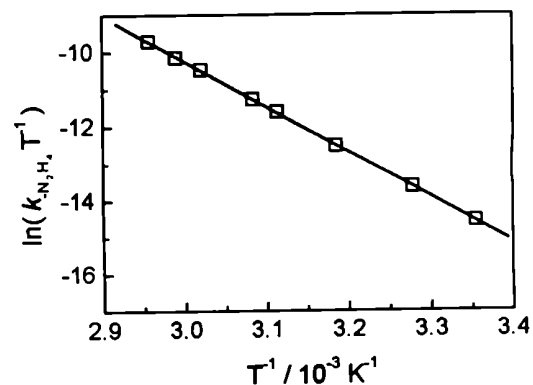
La posibilidad de protonación de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_5]^{2-}$  sobre los cianuros coordinados impidió alcanzar la zona en la cual  $k_{\text{obs}} = k_{-\text{N}_2\text{H}_5^+}$ . Se puede estimar su valor en  $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , prácticamente un orden de magnitud mayor que el observado

para la sustitución de  $N_2H_4$ , como es de esperar debido a la menor capacidad  $\sigma$ -donora del ion hidracinio.

Un estudio de variación con la temperatura en la zona de pH neutro-alcalino permitió obtener los parámetros de activación para la salida de  $N_2H_4$  (Tabla 4.13 y Figura 4.22)

**Tabla 4.12:**  $k_{N_2H_4}$  en función de la temperatura, pH = 8.0.

T (°C)	$k_{N_2H_4}$ (s <sup>-1</sup> )
25.0	$1.41 \times 10^{-4}$
32.0	$3.68 \times 10^{-4}$
40.7	$1.14 \times 10^{-3}$
47.9	$2.93 \times 10^{-3}$
51.0	$4.16 \times 10^{-3}$
57.9	$9.37 \times 10^{-3}$
61.3	$1.31 \times 10^{-2}$
65.0	$2.04 \times 10^{-2}$



**Figura 4.22:** Efecto de la temperatura en  $k_{N_2H_4}$ .

**Tabla 4.13:** Parámetros de activación para la sustitución de  $N_2H_4$  en  $[M(CN)_5N_2H_4]^{3-}$  ( $M = Fe, Ru, Os$ )

	$k_{N_2H_4}^a$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$pK_a^b$
Fe	$1.6 \times 10^{-3}$	25.6	22.5	6.2 <sup>c</sup>
Ru	$1.5 \times 10^{-4}$			5.5 <sup>d</sup>
Os	$1.4 \times 10^{-4}$	$24.2 \pm 0.3$	$5.05 \pm 0.08$	4.6

<sup>a</sup> Determinada a 25 °C. <sup>b</sup> Corresponde al ligando coordinado. <sup>c</sup>  $pK_a$  para  $N_2H_4$  libre, 8.0. <sup>d</sup> Referencia 36.

Los parámetros de activación obtenidos pueden compararse con los correspondientes al complejo de Fe. El  $\Delta H^\ddagger(\text{Os})$  es inesperadamente similar e incluso ligeramente menor que el  $\Delta H^\ddagger(\text{Fe})$  (Tabla 4.13). Esto parece contradecirse con lo discutido anteriormente en base a los valores de  $pK_a$ . Sin embargo, se debe ser cauteloso en la interpretación de las tendencias de  $\Delta H^\ddagger$  basada solamente en términos de la fuerza del enlace entre el metal y el ligando. Es probable que las diferencias en la solvatación del reactivo y del complejo activado jueguen un papel importante en los valores de  $\Delta H^\ddagger$ , y podrían también ser responsables de las diferencias observadas en la entropía de activación.

#### 4.2.3 Sustitución de ligandos y propiedades del enlace M-L.

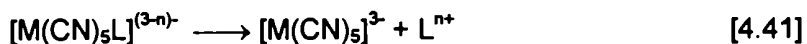
La sustitución de ligandos heterocíclicos ( $\sigma$ -donores y  $\pi$ -aceptores) en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  es mucho más lenta (alrededor de cuatro ordenes de magnitud si se comparan las constantes a 25 °C) que en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4]^{3-}$ , debido fundamentalmente a las diferencias en  $\Delta H^\ddagger$ , poniendo en evidencia la existencia de retrodonación  $\pi$  en los primeros. Este mismo efecto, aunque mucho menos marcado se observó previamente en los compuestos análogos de Fe y Ru (ca uno y dos órdenes de magnitud, respectivamente). La inercia frente a la sustitución de ligandos  $\pi$ -aceptores para los compuestos de osmio comparados con sus análogos de Fe y Ru, no puede atribuirse únicamente a una mayor capacidad  $\pi$ -donora del Os, pues la información presentada hasta el momento indica que el grado de interacción  $\pi$  no se modifica drásticamente al cambiar el metal. Para  $\text{N}_2\text{H}_4$ , que sólo puede interactuar por vía  $\sigma$ , las diferencias observadas en la sustitución para los tres metales son mucho menores (las tres constantes difieren en menos de un orden de magnitud), sugiriendo que la fuerza del enlace  $\sigma$  tampoco puede justificar la magnitud de las diferencias observadas para  $\text{L} = \text{py}, \text{pz}$  y  $\text{Mepz}^+$  entre los tres metales.

Los factores que contribuyen al valor de  $\Delta H^\ddagger$  pueden ser varios, y su análisis resulta complejo. Para dar un ejemplo, retomemos la discusión en términos de extensión radial de los orbitales involucrados. Se ha argumentado que ésta podría ser la causa que justifica la menor reactividad de los  $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  respecto de los  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .<sup>36, 41</sup> Hemos calculado las energías de disociación de L en estas familias de compuestos.<sup>55</sup> Los resultados se resumen en la Tabla 4.14.

**Tabla 4.14:** Energías de disociación de L (*kcal mol<sup>-1</sup>*) en  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}; L = \text{py}, \text{pz}, \text{Mepz}^+$ )<sup>55</sup>

	<b>py</b>	<b>pz</b>	<b>Mepz<sup>+</sup></b>
Fe	17.8	30.3	237.3
Ru	8.3	19.7	218.7

Los cálculos corresponden al proceso de disociación representado por la Ecuación 4.41, y fueron realizados en el vacío. Aunque los procesos no son estrictamente disociativos en la clasificación de Langford y Gray,<sup>105</sup> (el intermediario pentacoordinado nunca fue identificado en solución) los valores calculados deberían ser una buena medida de la energía de activación en ausencia de interacción (dieléctrica o específica) con el solvente.



Los valores presentados en la Tabla 4.14 están probablemente sobrestimados debido a que el cálculo teórico no contempla la posibilidad de solvatación de las especies invo-

lucradas. Así, los valores para  $\text{Mepz}^+$  difieren significativamente respecto del resto de los ligandos, aunque en solución se espera una diferencia menor como consecuencia de la solvatación dieléctrica de las especies cargadas. Hemos visto además que el grado de interacción  $\pi$  disminuye a medida que aumentan las interacciones específicas cianuro-solvente, que no fueron consideradas en estos cálculos. En cualquier caso, las energías de disociación parecen ser menores en los complejos de Ru, en forma opuesta a lo esperado en base a la extensión radial de los orbitales 3d y 4d. Resultados similares se encontraron en estudios teóricos de disociación de carbonilos, en donde el enlace Ru-CO resulta más débil que el Fe-CO,<sup>109, 110</sup> y en otros estudios en donde se comparan metales 3d y 4d como Ni, Pd y Cr, Mo. La evidencia experimental en fase gaseosa confirma estas observaciones.<sup>109, 110</sup> Los valores de energía de disociación están en total acuerdo con las tendencias  $\pi$ -donoras de los metales discutidas en la Sección 4.1.3, y con la progresión experimental de  $\Delta H^\ddagger$  al modificar el ligando (Tabla 4.9).

La Tabla 4.9 muestra en cambio que los  $\Delta H^\ddagger$  son mayores en los compuestos de Ru comparados con los de Fe, sugiriendo que el efecto de solvatación (que puede modificar la diferencia de energía entre el reactivo  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{(3-n)-}$  y el complejo activado "pentacoordinado"  $[\text{M}(\text{CN})_5]^{3-}$ ) puede estar vinculado con las tendencias observadas. Esto también parece evidenciarse en las experiencias realizadas en distintos solventes: al estudiar la salida de  $\text{dmpz}$  en  $\text{Fe}(\text{CN})_5$ , Toma<sup>17</sup> observó que la velocidad de sustitución se incrementa al disminuir el número aceptor del solvente, a pesar del aumento en el grado de interacción  $\pi$  metal-ligando. Además del efecto de solvatación ya mencionado, estos resultados podrían estar vinculados a un incremento en la repulsión M-L cuando el metal se vuelve más rico en electrones debido al menor grado de interacción cianuro-solvente.

Es difícil determinar hasta qué punto la solvatación de las especies no es el factor determinante en las tendencias observadas para la sustitución de py, pz y Mepz<sup>+</sup> en Os(CN)<sub>5</sub>, pues la capacidad de interacción con el solvente disminuye (como indican los valores de pK<sub>a</sub> de los cianuros coordinados) en el mismo orden que los valores de ΔH<sup>‡</sup> para los tres ligandos py, pz y Mepz<sup>+</sup>.

En los complejos de Os (y de otros metales de la tercera serie de transición) los parámetros de activación pueden además estar influenciados por efectos relativistas.<sup>75</sup> La teoría no ha avanzado aún lo suficiente como para tratar estos compuestos con costos computacionales razonables, lo que vuelve difícil evaluar el impacto que esto pueda tener en el tratamiento de las reacciones de disociación.

Para obtener un panorama más completo, es preciso estudiar mayor cantidad de compuestos, y extender los estudios a solventes no acuosos. Como no puede escapar al lector, las reacciones de sustitución en [Os(CN)<sub>5</sub>L]<sup>n-</sup> son extremadamente lentas, requiriendo períodos prolongados para la determinación de los parámetros de activación. Hemos desarrollado una metodología que permite evaluar en pocas horas ΔH<sup>‡</sup> y ΔS<sup>‡</sup> a partir de experimentos de sustitución de ligandos en condiciones no isotérmicas. Los resultados mostraron muy buena concordancia con los experimentos isotérmicos, y la metodología desarrollada tiene por ende alcance general (véase el Apéndice A1 para la información respectiva).



# Capítulo 5

**Caracterización y propiedades de  
los iones  $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{n-}$**



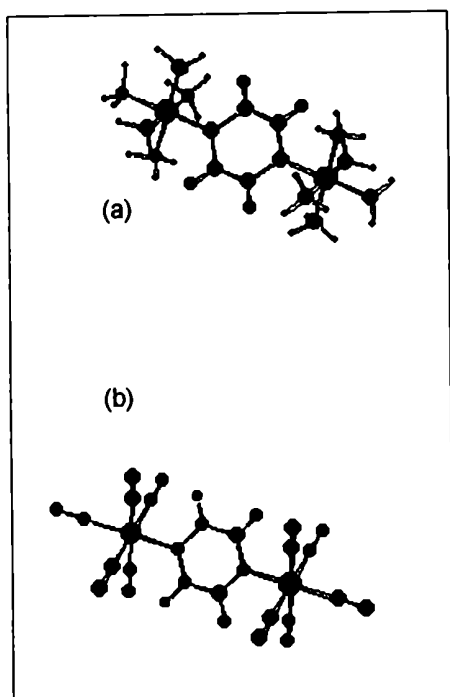


Desde la síntesis por parte de Creutz y Taube del compuesto  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ,<sup>111</sup> se han realizado gran cantidad de trabajos para comprender la estructura electrónica de compuestos binucleares simétricos conteniendo puentes conformados por moléculas potencialmente comunicantes.<sup>112-116</sup> En este sentido se han ensayado muchas variantes sobre el complejo de Creutz y Taube. Los esfuerzos pasaron por modificar el metal central (en general del grupo 8,<sup>112-119</sup> pero también con otros metales de transición<sup>120-122</sup>), el ligando puente (alterando el tamaño,<sup>123, 124</sup> las propiedades donoras oceptoras<sup>125-127</sup> o la distancia entre metales<sup>128-130</sup>), los ligandos espectadores (donores o aceptores,<sup>131, 132</sup> "clásicos" u "orgánicos"<sup>120-122, 133</sup>), la carga global del compuesto, y el medio en el cual se realizaron los estudios.<sup>134, 135</sup> A lo largo de los años, también se han aplicado diferentes estrategias experimentales y teóricas.<sup>136-140</sup> Todo ésto ha contribuido a un mejor entendimiento de la estructura electrónica del grupo de sustancias cuya fórmula describiremos como  $[\text{X}_5\text{M-L-MX}_5]^n$ , en las cuales puede existir algún grado de delocalización del electrón impar en el compuesto de valencia mixta. Así y todo, la comprensión de los factores que influyen en la delocalización no se ha logrado aún satisfactoriamente.<sup>141-143</sup> Resulta pues valioso encarar la síntesis de nuevas familias de compuestos binucleares simétricos, cuyo estudio permita ampliar el entendimiento del fenómeno de delocalización y los factores que lo favorecen.

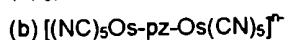
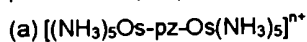
Robin y Day<sup>144</sup> clasificaron a los complejos de valencia mixta en tres categorías:

- ◆ Clase I: de valencia totalmente localizada. Total ausencia de acoplamiento entre los centros metálicos. Sus propiedades se pueden describir como una superposición de las que corresponden al metal en el estado de oxidación más bajo (en nuestro caso  $\text{Os}^{\text{II}}$ ), y del metal oxidado ( $\text{Os}^{\text{III}}$ ).

- ◆ Clase II: valencia localizada. Acoplamiento débil a moderado entre los centros metálicos. Algunas de las propiedades vinculadas a los centros  $M^{II}$  y  $M^{III}$  se ven ligeramente modificadas. Pueden presentar propiedades que no están asociadas a las subunidades que los componen (por ejemplo, nuevas absorciones en el UV-vis-NIR)
- ◆ Clase III: Valencia totalmente delocalizada. Desaparecen las propiedades asociadas a la presencia de centros  $M^{II}$  y  $M^{III}$ .



**Figura 5.1:** Compuestos binucleares puenteados por pz



Las metodologías experimentales que se aplican para caracterizar a los complejos de valencia mixta son variadas. Habitualmente la mayor cantidad de información puede extraerse de técnicas espectroscópicas (UV-Vis-NIR-IR, EPR) y electroquímicas. Aún así, la clasificación de estos compuestos puede ser difícil, tal como quedó demostrado con el complejo de Creutz y Taube.<sup>113, 116</sup> Actualmente se acepta que el compuesto  $[(NH_3)_5RupzRu(NH_3)_5]^{5+}$  y sobre todo su análogo  $[(NH_3)_5OspzOs(NH_3)_5]^{5+}$ ,<sup>117</sup> son de Clase III.<sup>136-140</sup>

Ludi y colaboradores<sup>119</sup> sintetizaron hace algún tiempo el compuesto binuclear de valencia mixta  $[(NC)_5Fe^{II}-pz-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ . La caracterización de esta especie en solución acuosa indica que el acoplamiento entre los centros metálicos mediado por el ligando puente es bajo, y por lo tanto el electrón impar se encuentra localizado. Esto no es extraño, en vista de los resultados presentados en los capítulos anteriores con los monómeros  $[M(CN)_5L]^{n-}$ . Un requisito importante para una buena comunicación electrónica entre dos fragmentos conteniendo centros metálicos parece ser la buena interacción de cada uno de ellos con el ligando puente. Toda la evidencia experimental sugiere que en agua el grado de interacción  $\pi$  M-L en los compuestos con fragmentos cianurados es bajo. Los resultados presentados en la

Sección 4.1 muestran además que el carácter  $\pi$ -donor de los tres metales Fe, Ru y Os en compuestos cianurados no varía dramáticamente. En la búsqueda de un compuesto de valencia mixta fuertemente delocalizado y que contenga fragmentos  $M(\text{CN})_5$ , el cambio de metal no parece ser una estrategia promisoría. Sin embargo, las experiencias en solventes menos aceptores muestran que el panorama puede ser muy distinto. En la medida que disminuye la interacción cianuro-solvente, el metal se vuelve más rico en electrones, y como hemos visto en los capítulos anteriores, aumenta su capacidad de interactuar por vía  $\pi$  con el sexto ligando. En ese caso, resulta conveniente encarar la caracterización de los dímeros en un solvente de bajo número aceptor, como acetonitrilo. La experiencia adquirida en la síntesis de los monómeros  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , y la gran inercia frente a reacciones de disociación que estos presentan, convirtió al compuesto binuclear conteniendo dos unidades de  $\text{Os}(\text{CN})_5$  puenteadas por pirazina en el primer candidato para verificar estas ideas.

En este capítulo presentamos una caracterización completa de los compuestos  $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{n-}$  en sus distintos estados de oxidación.

### **5.1 Comentario sobre los métodos de síntesis**

La experiencia adquirida en la síntesis de los monómeros de la serie  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , así como también otros antecedentes existentes en la literatura,<sup>1</sup> mostraban que los compuestos  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$  y en menor medida  $\text{Os}$ ) presentan una gran tendencia a formar agregados de dos o más unidades puenteadas por cianuro. Al encarar la preparación, todo indicaba que la purificación del producto se vería complicada por la necesidad de separación de las dos especies binucleares  $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{n-}$  y  $[(\text{NC})_5\text{Os-NC-Os}(\text{CN})_4\text{pz}]^{n-}$ .

En la práctica esto no resultó así: en los dos caminos de síntesis utilizados (véase Sección 2.4), el único compuesto binuclear hallado resultó el puenteado por pirazina.

## 5.2 Métodos generales

Los espectros de EPR fueron registrados en la banda X en un equipo Bruker System ESP 300 equipado con un gaussómetro Bruker ER035M y un contador de microondas HP 5350B. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se registraron en un espectrómetro Bruker AC250; los espectros de IR se obtuvieron utilizando alternativamente instrumentos Perkin Elmer modelo 684 y 283 o Paragon 1000 PC (FTIR). Los espectros UV-Vis-NIR se registraron en un espectrómetro Bruins Instruments Omega 10. Las determinaciones de voltametría cíclica se realizaron en acetonitrilo ( $I = 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ ), utilizando un arreglo standard de tres electrodos<sup>68</sup> (carbono vítreo para el electrodo de trabajo, contraelectrodo de Pt y referencia de Ag/AgCl) y se registraron mediante un potencióstato PAR 273. Como referencia interna se utilizó la cupla ferroceno/ferricinio.<sup>145</sup> Las determinaciones espectroelectroquímicas se llevaron a cabo en una celda tipo OTTLE (Optical Transparent Thin Layer Electrode).<sup>146</sup> La misma consta de dos ventanas transparentes, espaciadas entre sí alrededor de  $100 \mu\text{m}$ . La electrólisis se realiza sobre una fina malla de platino colocada en el paso óptico de la celda. Otra malla de platino actúa como contraelectrodo, y como electrodo de referencia se usa un pequeño alambre de plata. En las determinaciones de EPR la especie de valencia mixta se generó por electrólisis *in-situ* utilizando un arreglo de dos electrodos.<sup>147</sup>

## 5.3 RMN

A pesar del análisis elemental compatible con la formulación  $\text{K}_6[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , debió descartarse la posibilidad de estar en presencia de la especie puenteada por

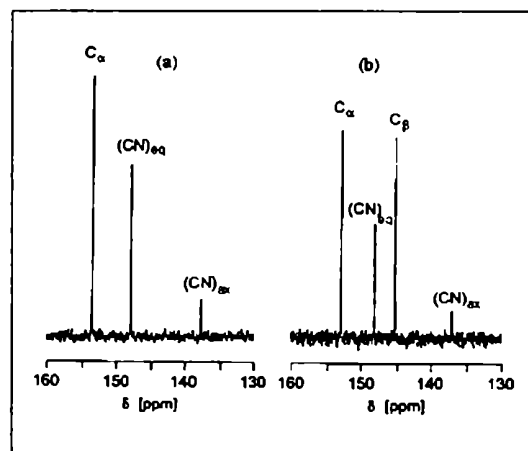
cianuro. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  realizados sobre el compuesto muestran claramente la equivalencia de las señales para los carbonos (Figura 5.2) y protones del anillo pirazínico. Las Tablas 5.1 y 5.2 resumen la información para este compuesto y otros relacionados. Las asignaciones de las señales se realizaron siguiendo los lineamientos de la literatura.<sup>65, 148</sup>

La espectroscopía de RMN ha sido utilizada en repetidas ocasiones como herramienta para evaluar en forma indirecta la densidad electrónica sobre los ligandos coordinados.<sup>35, 103</sup> La señal de  $^1\text{H}$  para los cuatro hidrógenos equivalentes del puente en el complejo binuclear simétrico aparece a un valor de  $\delta$  intermedio entre las señales observadas para los protones pirazínicos del monómero, y similar a la observada para el ligando libre. Esto sugiere que la densidad electrónica en este último y en el puente son similares.

**Tabla 5.1:** Señales de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de  $[(\text{NC})_5\text{Os}(\text{pz})\text{Os}(\text{CN})_5]^{6-}$  y compuestos relacionados

	$\delta(\text{H}_\alpha)^a$	$\delta(\text{H}_\beta)^a$
pz	8.69, s	
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ <sup>b</sup>	9.09, dd	8.24, dd
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ <sup>c</sup>	9.11, dd	8.36, dd
$[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ <sup>d</sup>	8.64, s	
$[(\text{NC})_5\text{Os}(\text{pz})\text{Os}(\text{CN})_5]^{6-}$	8.78, s	

<sup>a</sup> En ppm vs TMS. El subíndice  $\alpha$  indica (cuando corresponda) el protón unido al carbono más cercano al metal; s = singulete; dd = doblete <sup>b</sup> Referencia 35. <sup>c</sup> sistema  $\text{A}_2\text{X}_2$  con  $^3J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 3.3 \text{ Hz}$  y  $^5J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 1.3 \text{ Hz}$ . <sup>d</sup> Referencia 148.



**Figura 5.2:**  $^{13}\text{C}$ -RMN de (a)  $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{6-}$  (b)  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$

**Tabla 5.2:** Señales de  $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{D}_2\text{O}$  de  $[(\text{NC})_5\text{Os}(\text{pz})\text{Os}(\text{CN})_5]^{6-}$  y compuestos relacionados

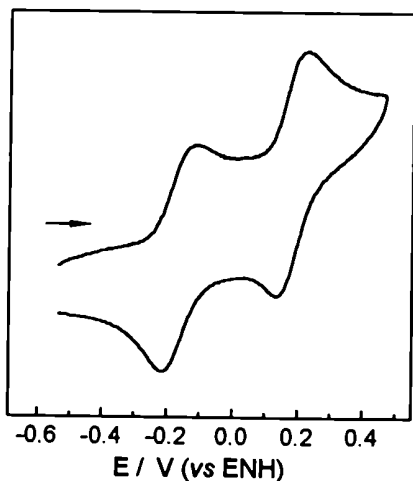
	$(\underline{\text{CN}})_{\text{eq}}^{\text{a}}$	$(\underline{\text{CN}})_{\text{ax}}^{\text{a}}$	$(\underline{\text{CH}})_{\alpha}^{\text{a}}$	$(\underline{\text{CH}})_{\beta}^{\text{a}}$
pz <sup>b</sup>			145.2	
$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ <sup>c</sup>	142.5			
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ <sup>d</sup>	178.4	173.8	153.5	143.1
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	148.0	137.3	152.6	145.2
$[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ <sup>e</sup>	178.2	173.8	150.8	
$[(\text{NC})_5\text{Os}(\text{pz})\text{Os}(\text{CN})_5]^{6-}$	148.1	138.0	153.5	

<sup>a</sup> En ppm vs TMS. El subíndice  $\alpha$  indica (cuando corresponda) el carbono más cercano al metal. <sup>b</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 186$  Hz. <sup>c</sup> Referencia 149. <sup>d</sup> Referencia 65. <sup>e</sup> Referencias 65, 148.

## 5.4 Electroquímica

Los estudios de voltametría cíclica realizados sobre soluciones en acetonitrilo del compuesto  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$  (Figura 5.3) muestran dos ondas de oxidación completamente reversibles en  $-0.16$  y  $0.18$  V (*vs* ENH). También se observa una onda de reducción irreversible a potenciales muy negativos ( $-1.92$  V). Los datos electroquímicos para esta especie y otras relacionadas se resumen en la Tabla 5.3.

Una comparación con el potencial redox de la especie mononuclear  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  muestra que los potenciales para los dos procesos  $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}} \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}} \rightarrow \text{Os}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}$  en el complejo binuclear aparecen en forma aproximadamente simétrica a valores menores y mayores (véase Figura 5.4). Este fenómeno también fue observado previamente en el complejo de Creutz-Taube<sup>79, 117</sup> y en su análogo de osmio.<sup>117, 152</sup> El hecho de que la primer oxidación se vea facilitada respecto del compuesto monomérico sugiere algún tipo de estabilización del producto de oxidación de un electrón.



**Figura 5.3:** Voltametría cíclica para el compuesto  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$  en acetonitrilo,  $[\text{CN}] = 0.1$  M ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ),  $V = 200$  mV  $\text{s}^{-1}$

**Tabla 5.3:** Potenciales redox (vs ENH) de  $[(NC)_5OspzOs(CN)_5]^{6-}$  y compuestos relacionados.

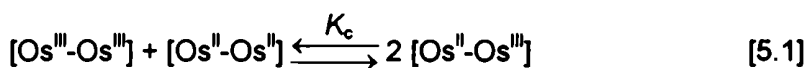
Compuesto	$E_{1/2(ox1)}$	$E_{1/2(ox2)}$	$E_{1/2(red1)}$	$K_c$	Solvente
$[Os(CN)_5pz]^{3-}$ <sup>a</sup>	0.01				acetonitrilo
$[Os(CN)_5Mepz]^{2-}$ <sup>a</sup>	0.50		-0.86		acetonitrilo
$[Os(NH_3)_5pz]^{2+}$ <sup>b</sup>	-0.09				H <sub>2</sub> O
$[Ru(NH_3)_5pz]^{2+}$ <sup>c</sup>	0.49				H <sub>2</sub> O
$[(NC)_5OspzOs(CN)_5]^{6-}$ <sup>a</sup>	-0.16	0.18	-1.92 <sup>d</sup>	$10^{5.8}$	acetonitrilo
$[(NH_3)_5OspzOs(NH_3)_5]^{4+}$ <sup>e</sup>	-0.44	0.32		$10^{12.9}$	H <sub>2</sub> O
$[(NH_3)_5RupzRu(NH_3)_5]^{4+}$ <sup>e</sup>	0.38	0.77		$10^{6.6}$	H <sub>2</sub> O
$[(NH_3)_5RupzRu(NH_3)_5]^{4+}$ <sup>f</sup>	0.44	0.87	-	$10^{7.3}$	acetonitrilo

<sup>a</sup> En acetonitrilo/ 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>; velocidad de barrido 200 mV/s. <sup>b</sup> Referencias 78, 150.

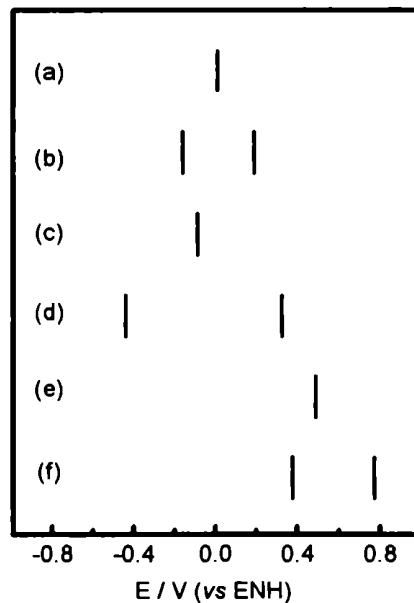
<sup>c</sup> Referencia 151. <sup>d</sup> Potencial del pico catódico irreversible. <sup>e</sup> En HCl 0.1 M, referencia 117.

<sup>f</sup> Referencia 79.

Los potenciales redox pueden ser utilizados como una primera aproximación para la evaluación del "acoplamiento" metal-metal.<sup>114</sup> Los dos procesos redox que llevan desde el compuesto  $[Os^{II}-Os^{II}]$  a  $[Os^{III}-Os^{III}]$  están separados por 0.34 V, lo que de acuerdo a la Ecuación 5.2 se traduce en una constante de comproporción  $K_c = 10^{5.8}$ .



$$K_c = \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \cong 10^{16.91\Delta E} \quad [5.2]$$



**Figura 6.4:** Potenciales redox para:

(a)  $[Os(CN)_5pz]^{3-}$  (acetonitrilo)

(b)  $[(NC)_5OspzOs(CN)_5]^{6-}$  (acetonitrilo)

(c)  $[Os(NH_3)_5pz]^{2+}$  (agua)

(d)  $[(H_3N)_5OspzOs(NH_3)_5]^{4+}$  (agua)

(e)  $[Ru(NH_3)_5pz]^{2+}$  (agua)

(f)  $[(H_3N)_5RupzRu(NH_3)_5]^{4+}$  (agua)



Para complejos de Clase I y II, el valor de  $K_c$  es bajo, generalmente menor que  $10^3$ , y está determinado por la contribución de cuatro términos:<sup>114, 116</sup>

$$\Delta G_c = \Delta G_r + \Delta G_e + \Delta G_s + \Delta G_i \quad [5.3]$$

donde  $\Delta G_c$  es la energía libre de comproporción,  $\Delta G_r$  está asociado al intercambio de resonancia,  $\Delta G_e$  contempla la repulsión electrostática entre centros cargados,  $\Delta G_s$  es un factor entrópico ( $1/2RT \ln 1/4$ ) que refleja la distribución estadística de la Ecuación 5.1 y  $\Delta G_i$  es un factor de sinergismo que refleja la estabilización de los estados +2 ó +3 respectivamente.

Para complejos de Clase I, la única contribución importante proviene de  $\Delta G_s$ . Para los de Clase II, Sutton y Taube<sup>153</sup> mostraron que todos los términos contribuyen, aunque  $\Delta G_r$  sigue siendo relativamente bajo. Para los de clase III, el valor de  $K_c$  es mucho más grande, siendo  $\Delta G_r$  responsable de la mayor contribución.

El valor obtenido para  $[(NC)_5Os-pz-Os(CN)_5]^{5-}$  es ligeramente inferior al calculado para el complejo de Creutz-Taube ( $10^{7.3}$  en acetonitrilo<sup>79</sup> y  $10^{6.6}$  en HCl 0.1M<sup>117</sup>), pero decididamente menor que el obtenido para el compuesto  $[(NH_3)_5Os-pz-Os(NH_3)_5]^{5+}$  ( $10^{13.0}$  en HCl 0.1 M)<sup>117</sup>. En base a estos valores, puede anticiparse que la interacción metal-metal en el compuesto estudiado es seguramente menor que en el análogo conteniendo grupos amino. En cualquier caso, y comparando con los valores de  $K_c$  obtenidos para una larga lista de compuestos considerados como totalmente delocalizados,<sup>116</sup> el valor obtenido sugiere una categorización tentativa como Clase III.

La ventana de potencial disponible en acetonitrilo permitió explorar la reducción de la pirazina-puente, que ocurre a -1.92 V. El proceso de reducción no pudo ser observado en

el monómero de pirazina en ninguno de los solventes estudiados. Este valor es muy cercano al de la pirazina libre (-1.91 V), sugiriendo<sup>154, 155</sup> un mecanismo de compensación entre el efecto  $\sigma$ -donor del puente y el carácter  $\pi$ -donor del Os(II), y es compatible con lo observado en los espectros de RMN. La reducción es irreversible en la escala de tiempo de la voltametría cíclica, y probablemente viene acompañada por pérdida de iones cianuro, en forma análoga a lo hallado en otros  $[M(CN)_5L]^n$ .<sup>57</sup>

### 5.5 UV-Vis-NIR. Espectroelectroquímica.

A partir del compuesto binuclear en estado de oxidación (II,II), la oxidación electroquímica permitió estudiar las características espectroscópicas del compuesto de valencia mixta y de la especie totalmente oxidada. En lo que sigue, analizaremos simultáneamente los cambios en las distintas regiones espectrales, involucrando por lo tanto un amplio rango de energías. Por este motivo, la posición de las bandas se informará generalmente en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.5.1 Caracterización espectroscópica de $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{6-}$

La Figura 5.5 muestra el espectro UV-Vis-NIR del compuesto  $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{6-}$ . Esta especie presenta, al igual que el monómero  $[Os(CN)_5pz]^{3-}$ , bandas intensas en la región UV de 45000 a 50000  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a transferencias de carga de los centros metálicos a los  $CN^-$  coordinados. Se distingue un hombro en 39000  $\text{cm}^{-1}$ , en una región comparable a la observada para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligando en el monómero  $[Os(CN)_5pz]^{3-}$  en el mismo solvente. (Figura 3.23).

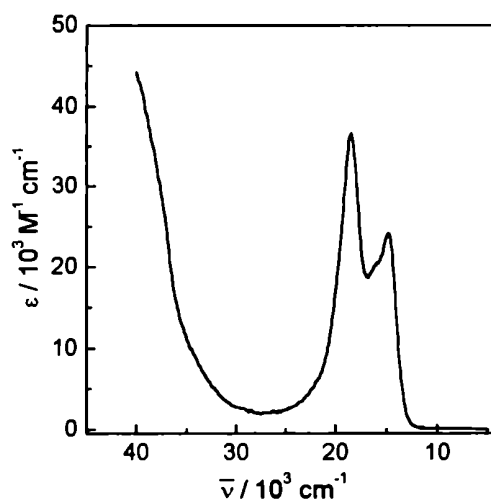
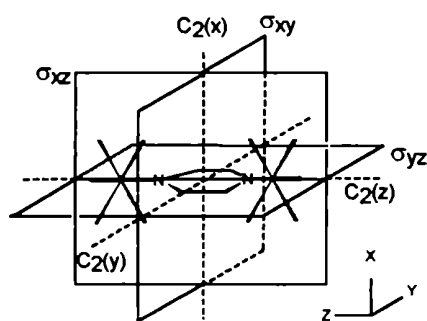


Figura 5.5: Espectro UV-Vis-NIR del compuesto  $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{6-}$  en acetonitrilo

**Tabla 5.4:** Caracterización espectroscópica de  $[(NC)_5Os-pz-Os(CN)_5]^{6-}$ : máximos e intensidades de las bandas en el UV-Vis en solución de acetonitrilo.

$\bar{\nu}_{\max}$ ( $\lambda_{\max}$ ) $cm^{-1}$ (nm)	$\epsilon$ $M^{-1} cm^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ $cm^{-1}$
39000 (256)	(hombro)	
18680 (534)	36600	3500
16150 (619)	(hombro)	
15100 (662)	29300	2600

En la zona visible se aprecia un grupo de bandas intensas, dos de las cuales aparecen al menos parcialmente resueltas, mientras que la tercera se esboza como un hombro a energía intermedia entre las otras dos (Tabla 5.4). En el complejo análogo  $[(NH_3)_5Os-pz-Os(NH_3)_5]^{4+}$ ,<sup>117</sup> también se han reportado dos bandas en 12870 y 18020  $cm^{-1}$ , al registrar el espectro en solución acuosa, mientras que en el mismo solvente, los complejos  $[(NC)_5Fe^{II}-pz-Fe^{II}(CN)_5]^{6-}$  y  $[(NC)_5Ru^{II}-pz-Ru^{II}(CN)_5]^{6-}$  presentan sólo una transición en esa región espectral en 508 nm ( $\log \epsilon = 4.12$ )<sup>119</sup> y 420 nm<sup>156</sup> respectivamente. En base a un modelo simplificado de orbitales moleculares<sup>157</sup> para esta especie, similar al utilizado para  $[(NH_3)_5Ru-pz-Ru(NH_3)_5]^{4+}$ , se puede analizar el origen de estas transiciones. El procedimiento es similar al utilizado para analizar la estructura electrónica de los monómeros  $[Os(CN)_5L]^n-$ .



**Figura 5.6:** Elementos de simetría en  $[(NC)_5Os-pz-Os(CN)_5]^{6-}$ .

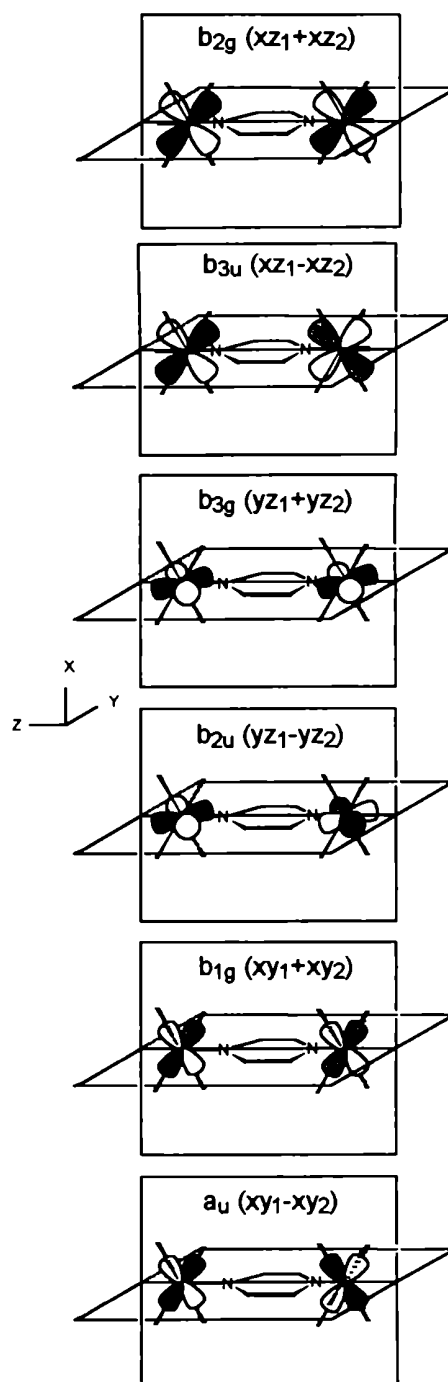
Por analogía con la geometría experimental del dímero de Creutz y Taube, supondremos una simetría  $D_{2h}$  para el complejo que estudiamos (Figura 5.6). Los elementos de simetría molecular están dados por el plano que contiene al ligando puente ( $\sigma_{yz}$ ), un plano perpendicular al anterior y que contiene a los dos centros metálicos ( $\sigma_{xz}$ ), un plano perpendicular a

los dos anteriores ( $\sigma_{xy}$ ) y que contiene al centro de inversión de la molécula y los 3 ejes  $C_2$  que resultan de la intersección de los planos de simetría. Para poder realizar una descripción de orbitales moleculares, debemos analizar las propiedades de simetría de todos los orbitales que puedan participar de los enlaces. Los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  de los centros metálicos no corresponden a ninguna representación irreducible del grupo, si los tratamos individualmente. Una mejor descripción surge de combinar linealmente orbitales equivalentes de los dos metales. Las propiedades de simetría de estas combinaciones se describen en la Tabla 5.5 y en las Figuras 5.7 y 5.8.

**Tabla 5.5:** Combinaciones lineales adaptadas por simetría de orbitales del metal en el grupo puntual  $D_{2h}$ .

CLAS	$\Gamma$
$xz_1+xz_2$	$b_{2g}$
$xz_1-xz_2$	$b_{3u}$
$yz_1+yz_2$	$b_{3g}$
$yz_1-yz_2$	$b_{2u}$
$xy_1+xy_2$	$b_{1g}$
$xy_1-xy_2$	$a_u$
$(x^2-y^2)_1+(x^2-y^2)_2$	$a_g$
$(x^2-y^2)_1-(x^2-y^2)_2$	$b_{1u}$
$z^2_1+z^2_2$	$a_g$
$z^2_1-z^2_2$	$b_{1u}$

Los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  del ligando puente pueden tratarse en forma independiente de los pertenecientes a los cianuros. A su vez, en estos últimos el cianuro axial y los ecuatoriales pueden tratarse en forma separada, pues no existe ninguna operación de simetría del grupo que los interconvierta. Apli-



**Figura 5.7:** Propiedades de simetría de los orbitales del metal relevantes para la construcción del diagrama de orbitales moleculares.

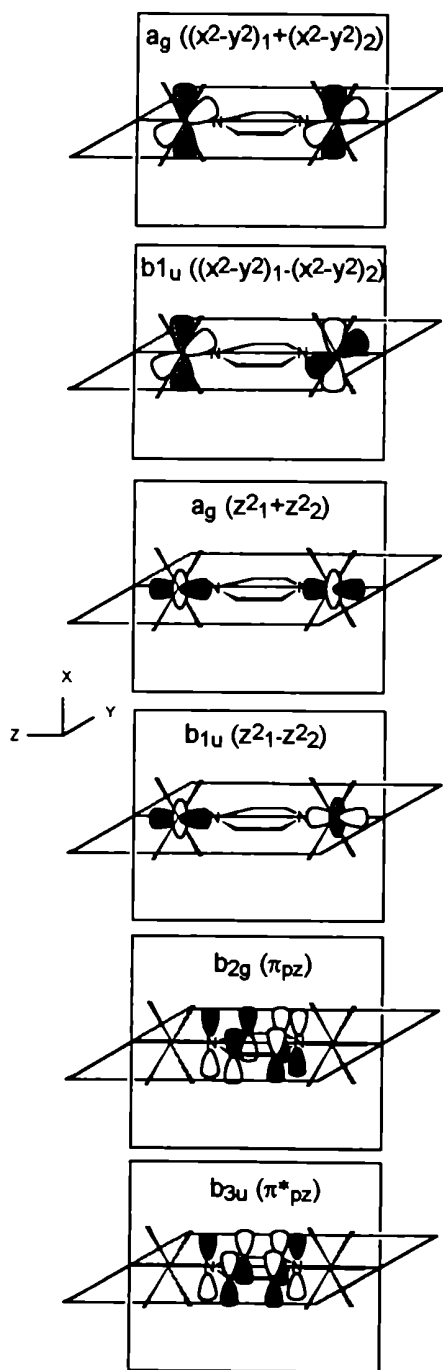


Figura 5.8: Propiedades de simetría de los orbitales del metal y de la pz relevantes para la construcción del diagrama de orbitales moleculares.

cando las operaciones de simetría molecular, se puede ver cómo expanden las distintas combinaciones de orbitales en las representaciones irreducibles del grupo (Tabla 5.6).

Tabla 5.6: Propiedades de simetría de orbitales de los ligandos en el grupo puntual  $D_{2h}$ .

orbitales	$\Gamma$
$\sigma_{pz}$	$a_g + b_{1u}$
$\sigma_{CN(eq)}$	$a_g + b_{1g} + b_{2g} + b_{3g} + a_u + b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$
$\sigma_{CN(ax)}$	$a_g + b_{1u}$
$\pi_{pz}$	$b_{2g}$
$\pi^*_{pz}$	$b_{3u}$
$\pi_{CN(eq)}$	$2a_g + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 2b_{3g} + 2a_u + 2b_{1u} + 2b_{2u} + 2b_{3u}$
$\pi_{CN(ax)}$	$b_{2g} + b_{3g} + b_{2u} + b_{3u}$

Las combinaciones de orbitales  $xy_1+xy_2$ ,  $xy_1-xy_2$ ,  $z^2_1+z^2_2$  y  $z^2_1-z^2_2$  presentan la simetría y el grado de solapamiento adecuado como para interactuar con los orbitales  $\sigma$  de los cianuros ecuatoriales. Las combinaciones pueden además interactuar por vía  $\sigma$  con los cianuros axiales y el puente. Estos cuatro orbitales se desestabilizan respecto del resto de los orbitales metálicos y no participarán de transiciones TCML. Entre los demás orbitales del metal, el  $xz_1-xz_2$  tiene la simetría adecuada para interactuar con el orbital  $\pi^*_{pz}$ , y se estabiliza respecto del resto. Por el contrario, el orbital  $xz_1+xz_2$  interactúa con el  $\pi_{pz}$  y se desestabiliza. El resto de los orbitales pueden considerarse fundamentalmente como no enlazantes. Su orden relativo no es fácilmente predecible. Es probable que los orbitales  $(x^2-y^2)_1+(x^2-y^2)_2$  y  $(x^2-y^2)_1-(x^2-y^2)_2$  estén a energías ligeramente mayores debido a la interacción  $\sigma$  con los cianuros axiales y el ligando puente. En todo caso el ordenamiento relativo del grupo de orbitales no enlazantes no

es relevante para la descripción que sigue. Con esta información se construye el diagrama de la Figura 5.9.

En ausencia de interacción espín-espín y espín-orbital los estados TCML pueden ser descritos a través de sus configuraciones electrónicas. Las propiedades de simetría de sus funciones de onda permiten establecer qué configuraciones son accesibles por absorción de luz (véase Tabla 5.7). Teniendo en cuenta las propiedades de simetría de los orbitales involucrados, resultan en principio permitidas dos transiciones TCML  $d \rightarrow \pi^*_L$  que involucran a los orbitales  $xz_1+xz_2$  y  $(x^2-y^2)_1+(x^2-y^2)_2$ , y que se indican en la Figura 5.9. Sin embargo, la combinación lineal descrita por  $(x^2-y^2)_1+(x^2-y^2)_2$  no presenta alta densidad electrónica sobre el nitrógeno heterocíclico, de forma que la integral de solapamiento se anula, y la transición  $(x^2-y^2)_1+(x^2-y^2)_2 \rightarrow \pi^*_L$  resulta muy poco probable.

Se espera por lo tanto una sola banda TCML, tal como se observara en  $[(NC)_5Fe^{II}-pz-Fe^{II}(CN)_5]^{6-}$ <sup>119</sup> y  $[(NC)_5Ru^{II}-pz-Ru^{II}(CN)_5]^{6-}$ <sup>156</sup>

Como ya hemos visto en la Sección 3.4 los complejos de osmio pueden ver aumentado el número de bandas debido a la activación de transiciones prohibidas, por efecto del acoplamiento espín-orbital. Haremos aquí un análisis basado en propiedades de simetría, análogo al realizado en la Sección 3.4.4 con los monómeros  $[Os(CN)_5L]^{n-}$ .

La interacción espín-espín desdobra los estados excitados en singuletes y tripletes como se indica en la Tabla 5.7. El acoplamiento espín-orbital puede operar sobre estos estados, mezclándolos. De esta forma se puede romper la degeneración, resultando 24 estados excitados, para los cuales pierde sentido la diferenciación en singuletes y tripletes. Dado que el operador LS opera no sólo sobre la parte espacial de la función de onda, sino también sobre las coordenadas de espín, debemos clasificar a los estados  $^1,^3B_{1u}^*$ ,  $^1,^3A_g^*$ ,  $^1,^3B_{1g}^*$ ,  $^1,^3B_{3g}^*$ ,  $^1,^3B_{2u}^*$ ,  $^1,^3A_u^*$ , según sus propiedades de simetría en el grupo doble  $D_{2h}^2$  (Apéndice A2). Esta tarea se simplifica recordando que la representación irreducible para una función es el producto directo de las representaciones irreducibles que co-

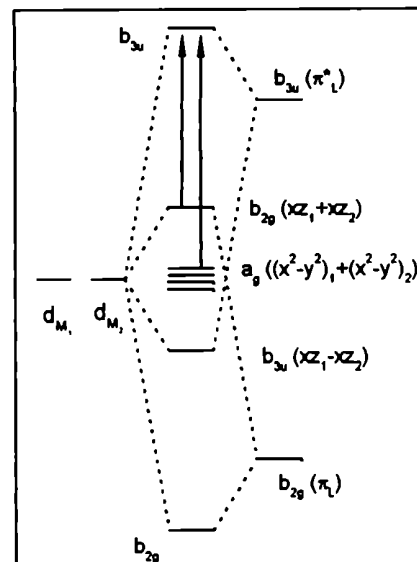


Figura 5.9: Diagrama de orbitales moleculares simplificado para  $[(NC)_5Os-pz-Os(CN)_5]^{6-}$ , indicando sólo los orbitales relevantes para el análisis de las transiciones TCML.

responden a la parte espacial y a la de espín, y teniendo en cuenta que en dicho grupo puntual las funciones de espín con  $S = 0$  corresponden a la representación irreducible  $A_g$ , mientras que las funciones con  $S=1$  expanden como  $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ . Las denominaciones de los 24 estados que pueden mezclarse por acoplamiento espín-orbital se dan en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7:** Propiedades de simetría de los estados excitados TCML en  $[(NC)_5M^{II}-p\tilde{\alpha}-M^{II}(CN)_5]^{6-}$  ( $M$   $d^8$  de bajo espín)

transición	$\Gamma^a$	$\Gamma$ (s-s) <sup>b</sup>	$\Gamma$ (total) <sup>c</sup>
$xz_1+xz_2 \rightarrow \pi^*_L$	$B_{1u}$	$^1B_{1u}$	$1B_{1u}$
$(b_{2g} \rightarrow b_{3u})$		$^3B_{1u}$	$1A_u, 1B_{3u}, 1B_{2u}$
$xz_1-xz_2 \rightarrow \pi^*_L$	$A_g$	$^1A_g$	$1A_g$
$(b_{3u} \rightarrow b_{3g})$		$^3A_g$	$1B_{1g}, 1B_{2g}, 1B_{3g}$
$yz_1+yz_2 \rightarrow \pi^*_L$	$A_u$	$^1A_u$	$2A_u$
$(b_{3g} \rightarrow b_{3u})$		$^3A_u$	$2B_{1u}, 2B_{2u}, 2B_{3u}$
$yz_1-yz_2 \rightarrow \pi^*_L$	$B_{1g}$	$^1B_{1g}$	$2B_{1g}$
$(b_{2u} \rightarrow b_{3u})$		$^3B_{1g}$	$2A_g, 2B_{3g}, 2B_{2g}$
$(x^2-y^2)_1+(x^2-y^2)_2$	$B_{3u}$	$^1B_{3u}$	$3B_{3u}$
$\rightarrow \pi^*_L$		$^3B_{3u}$	$3B_{2u}, 3B_{1u}, 3A_u$
$(a_g \rightarrow b_{3u})$	$B_{2g}$	$^1B_{2g}$	$3B_{2g}$
$(x^2-y^2)_1-(x^2-y^2)_2$		$^3B_{2g}$	$3B_{3g}, 3A_g, 3B_{1g}$
$\rightarrow \pi^*_L$			
$(b_{1u} \rightarrow b_{3u})$			

<sup>a</sup> Desde el estado fundamental de simetría  $A_g$  y en ausencia de acoplamiento espín-orbital, son accesibles estados excitados con simetría espacial  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  ó  $B_{3u}$  (Referencia 76). <sup>b</sup> En presencia de interacciones espín-espín. <sup>c</sup> El número que antecede a la designación no tiene otro sentido que el de diferenciar estados que pertenecen a la misma representación irreducible.

El operador L.S mezclará los estados, conduciendo a combinaciones lineales entre espín-orbitales que correspondan a la misma representación irreducible. De todas ellas, sólo las tres que contienen a  $1B_{1u}$  (que corresponde a la transición  $xz_1+xz_2 \rightarrow \pi^*_L$  sin cambio de espín) serán accesibles por absorción de luz.

Asignamos por lo tanto este grupo de tres bandas no totalmente resuelto en la región del visible (Figura 5.5) a transiciones TCML  $d_\pi \rightarrow \pi^*_L$  y a sus componentes originadas en acoplamiento espín-orbita. Debe aclararse que en el análisis precedente no se consideró la posibilidad de mezcla por vía  $\pi$  de los orbitales del metal con los del ligando, ni con los cianuros coordinados, de ahí que se los considerara orbitales "d puros". Este hecho no altera las propiedades de simetría de los orbitales y por lo tanto no introduce ninguna variación en el análisis. Pueden existir otros estados excitados (por ejemplo provenientes de transiciones TCML a los cianuros coordinados) que presenten la simetría apropiada como para mezclarse con los estados que nos interesan, complicando el panorama. Sin embargo, en el compuesto que estudiamos, éstos pueden ignorarse pues estos estados se encuentran generalmente a energías muy superiores.

En forma similar a lo observado en los monómeros, el número y posición de las bandas TCML termina siendo una función de la constante de acoplamiento espín-orbital del metal. Si bien no hemos realizado aquí un análisis cuantitativo detallado, parece razonable suponer que la separación entre las mismas será al mismo tiempo una función de  $\lambda$  y de las energías relativas de los distintos orbitales.

A menores energías, en la región del IR (Figura 5.10), se observan claramente los modos de estiramiento de los cianuros en 2035 y 2080  $\text{cm}^{-1}$  (el primero bastante más intenso), característicos de  $\text{CN}^-$  coordinado a Os(II). Considerando una simetría local *pseudo*- $C_{4v}$  en cada centro metálico, estas bandas pueden ser asignadas como los modos E(eq) y A(ax)

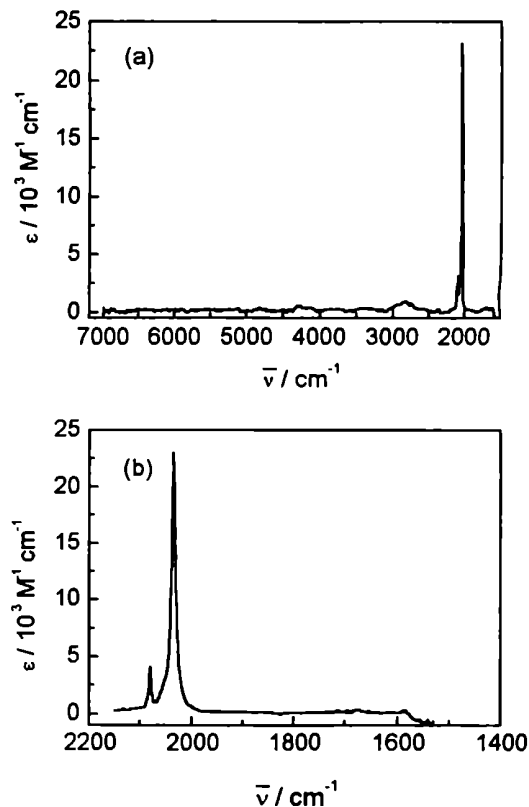


Figura 5.10: Espectros NIR-IR del compuesto  $\{[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]\}_6^+$ .  
(a) Región 7000-1500  $\text{cm}^{-1}$   
(b) Región 2200-1500  $\text{cm}^{-1}$



respectivamente. Una inspección cuidadosa del espectro muestra además un hombro en  $2052\text{ cm}^{-1}$ , originado probablemente en desdoblamiento del modo E bajo la simetría "real"  $D_{2h}$ .

### 5.5.1.1 Efecto de solvente

De la misma forma que lo observado en los monómeros, estas transiciones presentan un marcado efecto solvatocrómico (Tabla 5.8 y Figura 5.11). La interpretación de este efecto es análoga a la efectuada con las especies mononucleares en el Capítulo 3. Los cianuros coordinados pueden interactuar en forma específica con moléculas de solvente. Esto modifica la densidad electrónica sobre el centro metálico, conduciendo a un aumento de energía para las transiciones TCML en solventes de alto número aceptor.

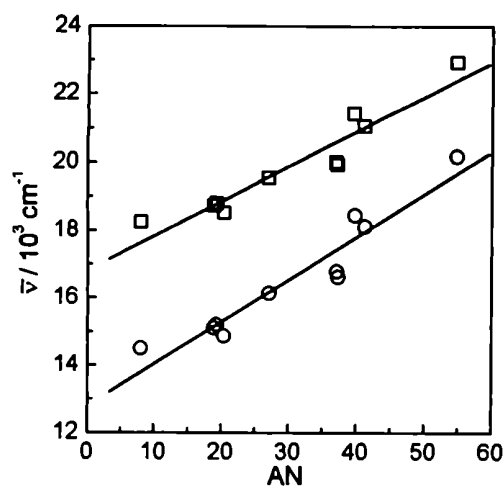


Figura 5.11: Efecto del solvente en la energía de las transiciones TCML en el compuesto  $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{6-}$

Tabla 5.8: Máximos de absorción para transiciones TCML en  $[(NC)_5Os^{II}-pz-Os^{II}(CN)_5]^{6-}$

Solvente	AN <sup>a</sup>	$\lambda_{1max} (\bar{\nu}_{1max})$ nm ( $10^3\text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{2max} (\bar{\nu}_{2max})$ nm ( $10^3\text{ cm}^{-1}$ )
THF	8.0	548(18.3)	690(14.5)
acetonitrilo	18.9	534(18.7)	662(15.1)
DMSO	19.3	532(18.8)	658(15.2)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20.4	540(18.5)	673(14.9)
t-BuOH	27.1	512(19.5)	620(16.1)
EtOH	37.1	500(20.0)	596(16.8)
n-PrOH	37.3	502(19.9)	602(16.6)
Formamida	39.8	467(21.4)	542(18.5)
MeOH	41.3	475(21.1)	552(18.1)
H <sub>2</sub> O	54.8	436(22.9)	496(20.2)

<sup>a</sup> Referencia 96.

Para el conjunto de diferentes solventes, la posición de los máximos de estas bandas correlaciona linealmente con el número aceptor ( $\bar{\nu}_i = A + B \times AN$ ), con parámetros que se incluyen en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9:** Relación entre máximos de absorción y propiedades del solvente: coeficientes de regresión lineal ( $\bar{\nu}_i = A + B \times AN$ )

Banda	A	B
	$10^3 \text{ cm}^{-1}$	$10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ AN}^{-1}$
$\bar{\nu}_1$	$16.8 \pm 0.4$	$0.102 \pm 0.012$
$\bar{\nu}_2$	$12.8 \pm 0.5$	$0.125 \pm 0.014$

Los valores de pendiente obtenidos para ambas bandas no difieren significativamente. A la vez, son comparables a los obtenidos para el monómero  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ , sugiriendo que la interacción CN—solvente es similar en ambos casos.

### 5.5.2 Caracterización espectroscópica de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ . Localización o delocalización?

El estudio del compuesto en los demás estados de oxidación se realizó únicamente en acetonitrilo. La oxidación por un electrón permite obtener el complejo de valencia mixta, al cual no hemos aislado al estado sólido. En esta sección utilizaremos la información espectroscópica disponible para intentar una clasificación apropiada del mismo en la escala de Robin y Day. Un análisis espectral similar al realizado para los monómeros de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y para el dímero totalmente reducido se complica por desconocimiento de la geometría

del compuesto ( $D_{2h}$  ó  $C_{2v}$ , según si los centros son equivalentes o no) y por la gran cantidad de estados que deben contemplarse para dar cuenta de todas las transiciones observadas. Nos limitaremos a una descripción espectral similar a la realizada por Lay, Magnuson y Taube para  $[(NH_3)_5OspzOs(NH_3)_5]^{5+}$ .<sup>117</sup>

### 5.5.2.1 Marco conceptual

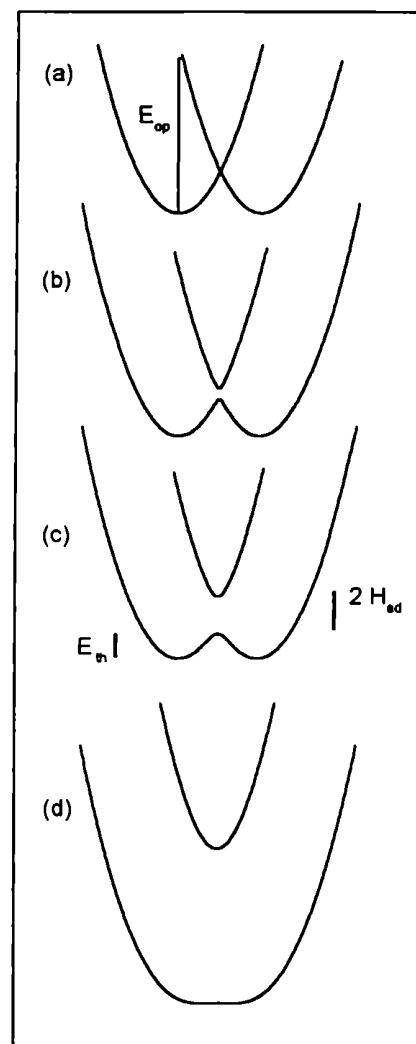
Antes de comenzar el análisis de los resultados experimentales, discutiremos brevemente el fenómeno de transferencia de electrones entre centros metálicos pertenecientes a complejos binucleares de valencia mixta.<sup>113, 158</sup>

Imaginemos la superficie de energía electrónica correspondiente al estado fundamental descrita en función de las  $3N-6$  coordenadas internas del sistema. En esta superficie existen, en principio, dos mínimos que se corresponden con las configuraciones (o estados del sistema)  $[M^{II}-M^{III}]$  y  $[M^{III}-M^{II}]$ . En la medida en que  $kT$  lo permita, el sistema puede oscilar "clásicamente" alrededor de los mínimos de potencial (configuraciones de equilibrio). La descripción de estas oscilaciones es más simple en términos de modos normales. Con cierta frecuencia, el sistema podrá superar la barrera de potencial que separa los dos mínimos dando lugar al evento que denominamos transferencia electrónica. Las trayectorias posibles entre las dos configuraciones de equilibrio son infinitas, pero una de ellas, que transcurre a través de un punto de ensilladura, será la de mínima energía. A esta trayectoria, expresable en términos de los modos normales del sistema la denominaremos camino de reacción. La visualización y análisis de esta superficie  $3N-6$  dimensional es difícil. La situación se vuelve más complicada al considerar además los modos normales del solvente que también afectan la energía del sistema. Para poder entender la transferencia de electrones inducida térmicamente, y al mismo tiempo relacionarla con el

fenómeno de intervalencia provocado por la absorción de luz, Marcus introdujo la siguiente simplificación.<sup>159-161</sup>

Mirado a lo largo de la coordenada de reacción, el sistema se puede describir, en una primera aproximación, en base a dos osciladores armónicos de la misma frecuencia cuyos mínimos coinciden con las posiciones de equilibrio (Figura 5.12 (a)). La curva de la izquierda corresponde al estado inicial del sistema, y la de la derecha al estado final. La transición vertical entre el estado inicial y el final ( $E_{op}$ ) es la energía requerida para fotoexcitar un electrón entre los estados. Esta es la transición de intervalencia. La ruta térmica proviene del acoplamiento vibrónico entre los dos estados, y presenta una energía de activación  $E_{ch}$ . Si se permite la interacción entre los dos estados del sistema, estos se mezclan, distorsionando la superficie de energía potencial. La barrera de potencial  $E_{ch}$  disminuye a medida que aumenta el valor de la integral de intercambio de resonancia  $H_{ad}$ . Con estas ideas, Marcus analizó la dependencia de  $E_{ch}$  con la naturaleza de complejos donador-aceptor débilmente acoplados, y Hush aplicó las mismas ideas al estudio de la transición de intervalencia en compuestos binucleares de valencia mixta de Clase II.<sup>162-164</sup>

Las Figura 5.12 muestra cualitativamente las curvas de energía potencial que describen a sistemas de Clase I, II y III. El último caso corresponde a la situación de delocalización electrónica. Aquí los dos mínimos desaparecen, y pierde sentido describir al sistema en términos de estados  $[M^I-M^{III}]$  y  $[M^{III}-M^I]$ . Para los sistemas de Clase II, el acoplamiento entre los estados es lo suficientemente grande como para disminuir apreciablemente la barrera de activación comparados con los compuestos de Clase I. Aún así, el sistema puede adoptar dos posibles configuraciones, aunque, dependiendo de la altura de la barrera de activación, la interconversión entre ellas puede ser rápida en comparación con la escala de tiempo del experimento que se esté realizando.



**Figura 5.12:** Modelo de Marcus-Hush  
 (a) Sin acoplamiento entre centros (Clase I)  
 (b) Acoplamiento débil (Clase II)  
 (c) Acoplamiento moderado (Clase II)  
 (d) Alto acoplamiento (Clase III)

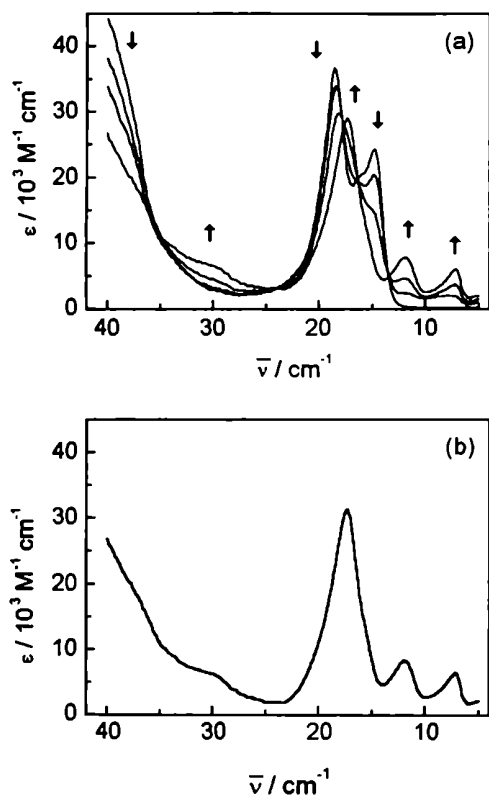


Figura 5.13: Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: oxidación de  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$   
 (a) Espectros en acetonitrilo / 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$   
 (b) Espectro del  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5+}$  obtenido por análisis factorial progresivo

### 5.5.2.2 Resultados

Las Figuras 5.13 - 5.15 muestran los resultados de la oxidación espectroelectroquímica del compuesto  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  en acetonitrilo. La Figura 5.13b muestra el espectro UV-Vis-NIR del compuesto  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5+}$ . Presenta una banda TCML, con máximo en  $17430 \text{ cm}^{-1}$  acompañada de un hombro en la zona de menor energía, acompañada de una disminución en la intensidad de las bandas TCML  $\text{Os}^{\text{II}} \rightarrow \text{CN}^-$ , a la vez que aparecen las transiciones TCLM ( $\text{CN}^- \rightarrow \text{Os}^{\text{III}}$ ) en la zona de  $30000 \text{ cm}^{-1}$ . Todos estos cambios son comparables a los observados en la oxidación de las especies monoméricas, y son evidencia de la presencia simultánea de  $\text{Os}^{\text{II}}$  y  $\text{Os}^{\text{III}}$  en la molécula. Las bandas que aparecen en  $17430$  y  $11900 \text{ cm}^{-1}$  corresponderían entonces a transiciones TCML  $\text{Os}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$ , desplazadas a menor energía respecto del complejo totalmente reducido, tal como se espera de la presencia de un centro de  $\text{Os}(\text{II})$  que actúa como atractor de electrones, coordinado al ligando puente. En esta descripción, el fragmento  $[\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$  puede ser considerado como un ligando cuya capacidad aceptora  $\pi$  es intermedia entre  $\text{pz}$  y  $\text{Mepz}^+$ . Es razonable entonces la presencia de dos bandas TCML a energías intermedias respecto de lo observado para los monómeros  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$  y  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{Mepz}]^{2-}$  en el mismo solvente (Tabla 3.13). La separación entre estas dos bandas resulta mayor que  $3/2\lambda$ , sugiriendo cierto grado de mezcla entre los orbitales del  $\text{Os}(\text{II})$  y el "ligando"  $[\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ . Finalmente, la banda de  $7170 \text{ cm}^{-1}$  puede en principio asignarse a la transición de "intervalencia" (IV).

Se observan también un conjunto de nuevas bandas de menor intensidad en la región del NIR e IR (Figuras 5.14 y 5.15) ubicadas en  $4960$ ,  $3950$ ,  $2480$  y  $1972 \text{ cm}^{-1}$ , sólo presentes en el compuesto binuclear de valencia mixta. Estas no pueden describirse como una combinación de los espectros de los compuestos  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  y  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  (ver luego Figura

5.19b). La Tabla 5.10 resume las transiciones observadas, incluyendo además información equivalente obtenida para  $[(\text{NH}_3)_5\text{OspzOs}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ .<sup>117</sup>

**Tabla 5.10:** Máximos de absorción e intensidades para  $[(\text{NC})_5\text{OspzOs}(\text{CN})_5]^{5-}$  y compuestos relacionados

$[(\text{NC})_5\text{OspzOs}(\text{CN})_5]^{5-}$ <sup>a</sup>		$[(\text{NH}_3)_5\text{OspzOs}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ <sup>b</sup>
$\bar{\nu}_{\text{max}} (\epsilon), \Delta\bar{\nu}_{1/2}$		$\bar{\nu}_{\text{max}} (\epsilon)$
$\text{cm}^{-1} (10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}), \text{cm}^{-1}$		$\text{cm}^{-1} (10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
29700 (6.7)	$\text{CN}^- (\text{pz}) \rightarrow \text{Os}^{\text{III}}$	30777 (h)
17430 (29.0), 3300	$[\text{Os}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{pz}}]^{\text{c}}$	20330 (25.0)
11900 (7.9), 2050	$[\text{Os}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{pz}}]^{\text{d}}$	16478 (2.0)
7170 (6.6), 1450	IV	11239 (2.7)
4960 (1.7), 950		
3950 (0.7)	d-d <sup>e</sup>	3330 (4.0)
2480 (8.1), 960		2940 (3.0)
1972 (7.0), 220	f	

<sup>a</sup> Obtenidos a partir de la espectroelectroquímica en acetonitrilo. <sup>b</sup> En HCl 0.1 M para las transiciones del UV-Vis, DCl 0.1 M para el NIR y pastilla de KBr para el IR; referencia 117. <sup>c</sup> Transición con carácter predominantemente singulete. <sup>d</sup> Transición con carácter predominantemente triplete. <sup>e</sup> Entre estados derivados de acoplamiento espín-orbital. <sup>f</sup> *vide infra*.

Puede apreciarse que en comparación con el compuesto análogo conteniendo grupos amino, el aspecto general del espectro es similar, sólo que las transiciones TCML y de IV

FGE Y N  
 BIBLIOTECA

se encuentran desplazadas a menores energías. Eso es lo predecible, si comparamos los valores de  $E_{1/2(\text{ox2})}$  para ambos compuestos (ver Tabla 5.3).

El complejo análogo  $[(\text{NC})_5\text{Fe-pz-Fe}(\text{CN})_5]^{5-}$  también presenta una transición de intervalencia en la zona del infrarrojo cercano ( $\bar{\nu} = 8300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 4800 \text{ cm}^{-1}$ ) al registrar su espectro *en solución acuosa*. El ancho de banda medio para para la banda de  $7170 \text{ cm}^{-1}$  del complejo de osmio en acetonitrilo es sin embargo mucho menor ( $1450 \text{ cm}^{-1}$ ). Los valores predichos por el modelo de Hush (Ecuación 5.4)<sup>162</sup> para  $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$  en compuestos simétricos de Clase II son  $4380 \text{ cm}^{-1}$  y  $4070 \text{ cm}^{-1}$ , para Fe y Os respectivamente.

$$\Delta\bar{\nu}_{1/2} = (2310\bar{\nu}_{\text{max}})^{1/2} \quad [5.4]$$

La falta de concordancia en el caso del osmio puede tomarse como una evidencia adicional para catalogar a dicho compuesto como de Clase III,<sup>116</sup> pues el bajo  $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$  (similar al hallado en el complejo de Creutz y Taube)<sup>113</sup> revela poca distorsión de la geometría del estado excitado respecto del fundamental, sugiriendo un alto grado de acoplamiento (véase Figura 5.12)

Las transiciones observadas en la región de  $2500\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$  están ausentes en los complejos  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  y  $[(\text{NC})_5\text{Fe-pz-Fe}(\text{CN})_5]^{5-}$  pero son comparables a las observadas alrededor de  $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  en  $[(\text{NH}_3)_5\text{Os-pz-Os}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ . Pueden asignarse por analogía como transiciones entre estados generados por desdoblamiento de centros Os(II.5) por acoplamiento espín-orbital.

La Figura 5.15 muestra los cambios observados en la región del IR. La banda ancha en  $1972 \text{ cm}^{-1}$  aparece superpuesta a los modos de estiramiento de los cianuros coordi-

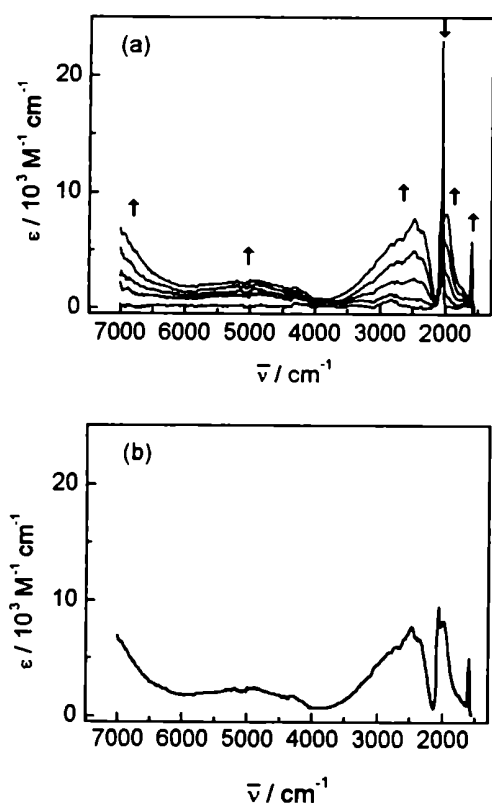
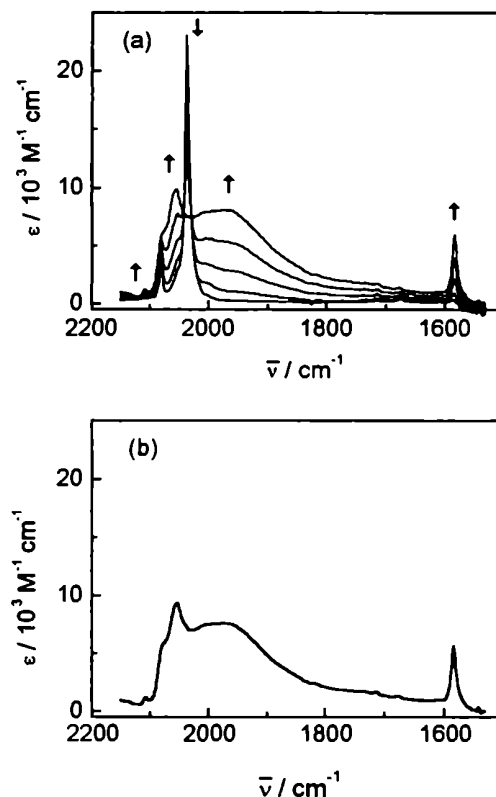


Figura 5.14: Espectroelectroquímica NIR-IR: oxidación de  $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$   
 (a) Espectros en acetonitrilo /  $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$   
 (b) Espectro del  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$  obtenido por análisis factorial progresivo

nados y complica su observación. Esta transición está ausente en el análogo  $[(\text{NH}_3)_5\text{OspzOs}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , y su asignación es compleja: su  $\Delta\bar{\nu}_v = 220 \text{ cm}^{-1}$  es mucho mayor que el observado habitualmente para transiciones vibracionales, sugiriendo como primera aproximación que su origen es electrónico. En la misma región espectral, el análisis de las bandas de estiramiento de los cianuros permitiría obtener información sobre el grado de delocalización electrónica. En el caso en el cual el complejo pueda describirse como completamente delocalizado en la escala de tiempo vibracional ( $10^{-12} - 10^{-13} \text{ s}$ ), se esperarían bandas de estiramiento en una posición intermedia entre las observadas para  $\text{Os}^{\text{II}}$  y  $\text{Os}^{\text{III}}$ . En una situación de localización completa se esperarían señales provenientes de los fragmentos  $\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5$  y  $\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5$ . En este último caso, el espectro IR en la región de estiramiento de los cianuros debería poder describirse como una suma de los espectros de las especies  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  y  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$ .<sup>141</sup> Las Figuras 5.15 y 5.16 sugieren que este compuesto binuclear de valencia mixta no puede encasillarse dentro de ninguno de estos dos extremos.

Sin embargo, existe otra posible explicación para el origen de la banda ancha de  $1972 \text{ cm}^{-1}$ , que lleva a conclusiones similares a las obtenidas a partir del análisis de la banda de intervalencia. Si el tiempo característico para la transferencia electrónica es del orden del que corresponde al proceso vibracional, puede existir coalescencia de la señal de IR de manera similar a lo que ocurre en RMN.<sup>165</sup> Este fenómeno no es extraño, y ha sido observado en compuestos conteniendo carbonilos que isomerizan rápidamente en el orden del picosegundo.<sup>166</sup> Como todo proceso activado, presenta una dependencia con la temperatura, a partir de la cual puede estimarse la barrera de activación. Este mismo comportamiento fue también observado en complejos trinucleares de rutenio conteniendo carbonilos.<sup>167</sup> En nuestro caso, el grupo de señales en la región de estiramiento  $\text{CN}^-$  podría corresponder entonces a las bandas de coalescencia generadas por inter-



**Figura 5.15:** Espectroelectroquímica IR: oxidación de  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  en la región de  $2200\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ .  
(a) Espectros en acetonitrilo /  $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ .  
(b) Espectro del  $\{(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{II}}\text{-pz-Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\}^{5-}$  obtenido por análisis factorial progresivo



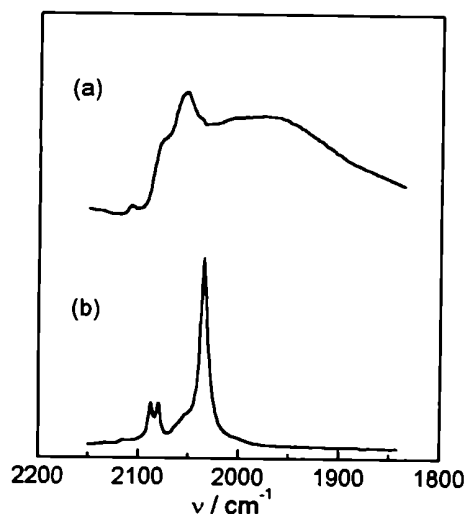


Figura 5.16: Espectro de IR de la especie  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  (a) y  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}] + [\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  (b)

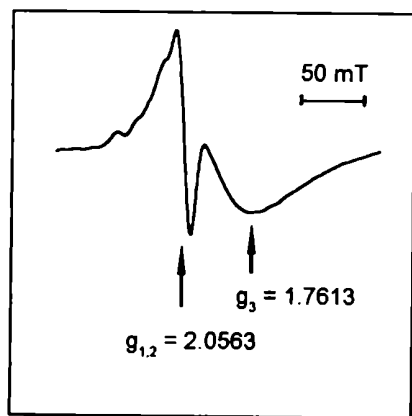


Figura 5.17: Espectro de EPR del  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  a 3.5 K en acetonitrilo / 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$

conversión rápida  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}] \longleftrightarrow [\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$ , que ocurriría con un tiempo característico del orden de  $10^{-12}$ - $10^{-13}$ s.

Se observa también una banda en  $1582 \text{ cm}^{-1}$ , en la región asociada a las vibraciones simétricas ("respiración") propias de anillos aromáticos de seis miembros, que debería aparecer sólo cuando los mismos están coordinados en un entorno asimétrico. La misma no está presente en la pirazina libre ni en la especie  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$  (Figura 5.15) y desaparece también por oxidación a  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  (Figura 5.21). Esta banda aparece con muy baja intensidad en el complejo  $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}-\text{pz}-\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , lo cual fue utilizado como argumento para confirmar la delocalización aún en la escala de tiempo vibracional.

La aparente discrepancia entre los dos "marcadores vibracionales" puede ser explicada de la siguiente manera: a diferencia de lo que ocurre con los cianuros, para los cuales las bandas de infrarrojo son sensibles al estado de oxidación del metal al que coordinan, el modo de respiración del puente aparece en la misma posición, independientemente de la identidad y del estado de oxidación del metal.<sup>156</sup> Es de esperar entonces que la posición de dicha banda no sea afectada por la interconversión  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}] \longleftrightarrow [\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$ . No ocurriría lo mismo con la intensidad de dicha banda: la misma disminuiría a medida que aumenta la velocidad de interconversión, hasta su total desaparición, para una situación de delocalización completa. Esta última afirmación debe ser tomada con precaución, pues existen antecedentes de activación de modos totalmente simétricos cuando estos están acoplados a transiciones de transferencia de carga.<sup>168</sup>

El espectro de EPR obtenido en solución vítrea a 3.5 K (Figura 5.17) es compatible con valores de  $g_{\perp} = 2.0563$  y  $g_{\parallel} = 1.7613$  (simetría axial). No se observa señal a temperatura ambiente ni acoplamiento con el núcleo metálico ( $^{189}\text{Os}$ :  $I = 3/2$ , abundancia natural 16.1%) ni otro tipo de acoplamiento hiperfino. Los valores de anisotropía indican que el espín se

encuentra localizado en un centro metálico.<sup>169</sup> Estos resultados parecen estar de acuerdo con una descripción localizada para el complejo de valencia mixta en la escala de tiempo del experimento (*ca*  $10^{-8}$  s), en oposición a la evidencia espectroscópica presentada hasta ahora. Sin embargo, no debe ignorarse el efecto de la temperatura sobre la velocidad de interconversión  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}] \leftrightarrow [\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$ .

$$k_{\text{et}} = \frac{k_{\text{b}}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \quad [5.5]$$

La Ecuación 5.5 permite estimar la constante de transferencia electrónica a bajas temperaturas. En vista de los resultados obtenidos en la región del IR es razonable suponer un valor de  $k_{\text{et}}$  a temperatura ambiente cercano a  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>. Este valor conduce a  $\Delta G^{\ddagger} = 1$  kcal mol<sup>-1</sup> y  $k_{\text{et}}(3.5 \text{ K}) = 2 \times 10^{-57}$  s<sup>-1</sup>. No es de extrañar entonces que el experimento de EPR sea compatible con una descripción localizada!!

Los valores de  $g$  obtenidos no son tan grandes como los encontrados en el complejo de Creutz y Taube ( $g_1 = 2.799$ ,  $g_2 = 2.489$ ,  $g_3 = 1.346$ ), a pesar de la mayor constante de acoplamiento espín-orbital del osmio. Un factor que podría ser responsable de esta disminución en el valor de anisotropía  $g$  es la delocalización parcial de espín sobre combinaciones lineales de los orbitales  $\pi^*$  de los cianuros coordinados. Se esperaría, por otro lado, un efecto opuesto en el caso de gran acoplamiento entre centros metálicos, debido a la posible existencia de estados excitados de baja energía que provocan un incremento en el valor de anisotropía  $g$  y ensanchamiento de la señal de EPR por relajación rápida.

El valor promedio de  $g$  (1.958) resulta menor que el valor aceptado para el electrón libre (2.0023), sugiriendo la presencia de estados excitados de energía cercana al doblete funda-

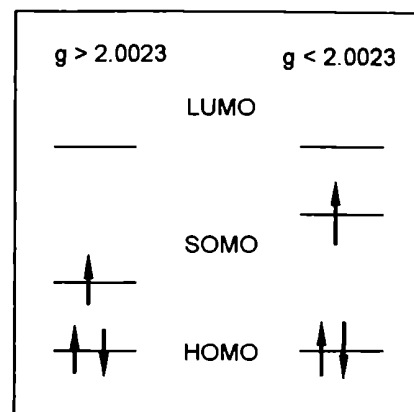


Figura 5.18: Efecto de la presencia de estados vecinos en el valor de anisotropía  $g$ .

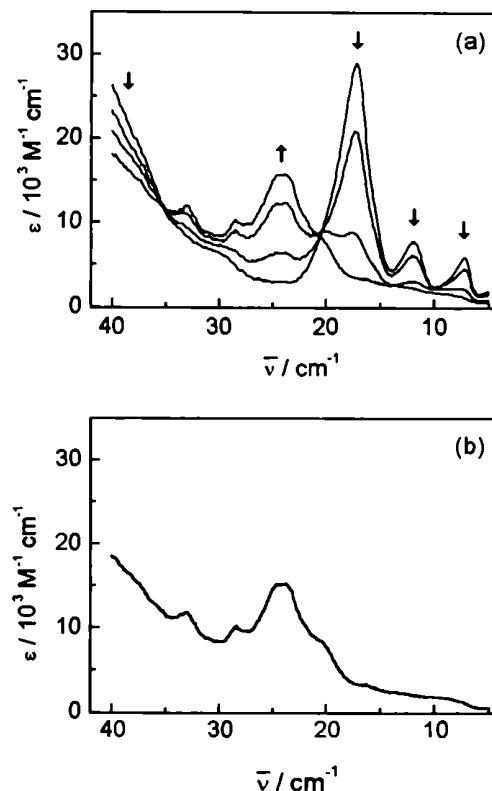


Figura 5.19: Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR: oxidación de  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$   
 (a) Espectros en acetronitrilo / 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$   
 (b) Espectro del  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{\ddagger}$  obtenido por análisis factorial progresivo

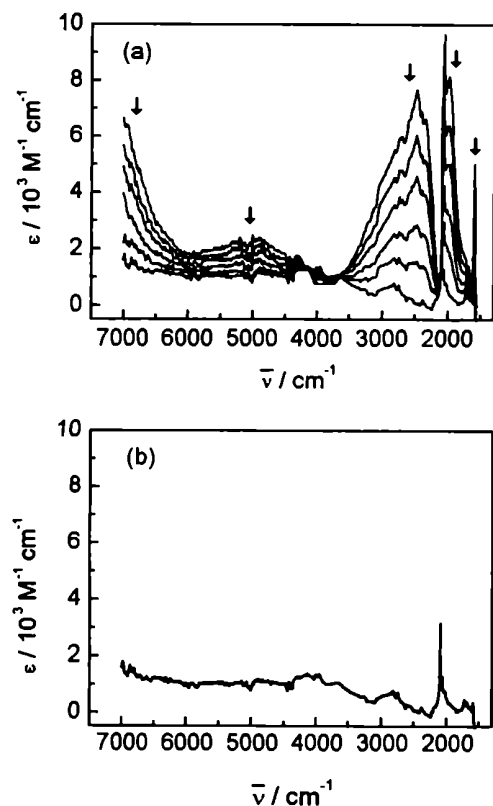


Figura 5.20: Espectroelectroquímica NIR-IR: oxidación de  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$   
 (a) Espectros en acetonitrilo / 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$   
 (b) Espectro del  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^+$  obtenido por análisis factorial progresivo

mental (Figura 5.18 y Ecuación 5.6).<sup>169</sup> Esta disminución en el valor de  $g$  no es muy común en sistemas conteniendo iones  $d^5$  de bajo espín.

$$\Delta g = g - g_0 = k\lambda \left( \frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2} \right) \quad [5.6]$$

La evidencia presentada aquí permite ubicar al complejo de valencia mixta al menos en una zona fronteriza entre los compuestos de Clase II y Clase III. Como parte de su Tesis Doctoral, el Lic. Alejandro Parise se encuentra desarrollando estudios complementarios (IR dependiente de la temperatura, electroabsorción<sup>170, 171</sup>), que eventualmente permitirán una clasificación definitiva. No obstante, nuestros resultados ya permiten anticipar los cambios sistemáticos que ocurren al disolver los complejos en solventes de número aceptor muy diferente (por ejemplo agua y acetonitrilo). Así, las mediciones en acetonitrilo para el complejo de Os (y en base a recientes resultados, para Fe<sup>172</sup> y Ru<sup>156</sup>) evidencian un comportamiento fronterizo entre Clase II y III, en contraste con las mediciones en agua, que muestran un típico comportamiento de Clase II.<sup>119</sup>

### 5.5.3 Caracterización espectroscópica de $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}-\text{pz}-\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^+$

Una posterior oxidación del compuesto (II,III), conduce a la desaparición de las bandas TCML y de IV (Figura 5.19). Sólo se observa un conjunto de bandas en la región del visible que se asignan como transiciones TCLM desde los cianuros hacia los centros de Os(III).

En la región del infrarrojo cercano (Figura 5.20) desaparecen, como es de esperar, todas las transiciones observadas en el complejo de valencia mixta. La Figura 5.21 muestra la región de estiramiento de los  $\text{CN}^-$  coordinados. Las señales

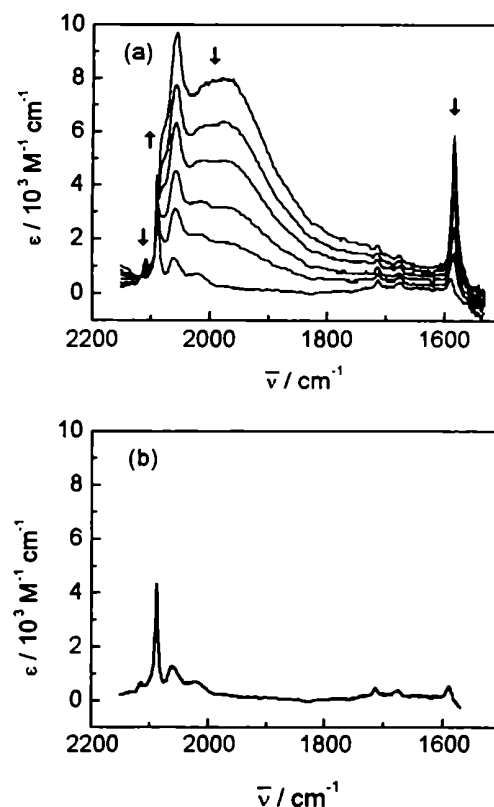
son compatibles con la sola presencia de centros de Os(III). Finalmente, también desaparece el modo de respiración del puente en  $1582\text{ cm}^{-1}$ .

El compuesto binuclear totalmente oxidado no presenta señal de EPR aún a bajas temperaturas, sugiriendo acoplamiento antiferromagnético entre los centros  $d^5$  de bajo espín. Este comportamiento también fue observado en el complejo  $[(\text{NH}_3)_5\text{Os-pz-Os}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ .<sup>173</sup> En la literatura<sup>117</sup> se ofrecen dos posibles explicaciones para esta observación: una involucra acoplamiento antiferromagnético mediado por orbitales  $\pi$  del ligando puente; la otra sugiere acoplamiento por interacciones directas (aunque débiles) de los dos centros metálicos, posible debido a la gran extensión radial de los orbitales 5d. Si este último fuera el caso, no debe descartarse este tipo de interacción en los estados de oxidación inferiores (la extensión radial de los orbitales 5d en Os(II) es mayor que en Os(III)).

## 5.6 Comentarios finales

Hemos presentado aquí la caracterización del complejo binuclear  $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{n-}$  en sus diversos estados de oxidación. El dímero de valencia mixta muestra, en acetonitrilo, un alto grado de delocalización electrónica. Surge como de gran interés la exploración sistemática de otros solventes con número aceptor intermedio entre agua y acetonitrilo con vistas a registrar la transición localización-delocalización a través de los diferentes marcadores espectroscópicos.

En esta sección, tal como se vislumbraba en la Sección 3.4.3, hemos puesto en evidencia el comportamiento peculiar del cianuro. Su posibilidad de interactuar específicamente con el solvente le confiere propiedades muy distintas según el medio en el cual se caractericen los compuestos. Así, de ser un ligando fuertemente  $\pi$ -aceptor en agua, se comporta como si fuera  $\pi$ -donor en solventes poco aceptores modificando espectacularmente la estructura electrónica de los compuestos que integra. En cierta forma, en cada solvente el CN es un ligando diferente!!.



**Figura 5.21:** Espectroelectroquímica IR: oxidación de  $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  a  $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$  en la región de  $2200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .  
(a) Espectros en acetonitrilo /  $0.1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ .  
(b) Espectro del  $[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}\text{-pz-Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2+}$  obtenido por análisis factorial progresivo



# **Capítulo 6**

## **Conclusiones**



En este trabajo hemos desarrollado rutas de síntesis y purificación para una nueva familia de compuestos cianurados de osmio. Los caminos presentados son varios, y permiten encarar la síntesis de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  con diversos ligandos L. El desarrollo de estos procedimientos ha permitido incorporar a nuestro laboratorio el uso de técnicas con estricta exclusión de oxígeno.

El uso de metodologías derivadas de la quimiometría, nos ha permitido obtener una información cuali- y cuantitativamente mucho más rica a partir de los experimentos realizados, algunos de ellos convencionales como las titulaciones ácido base, pero otros de reciente implementación en nuestro grupo como las determinaciones espectroelectroquímicas.

La caracterización de la serie de  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ha permitido completar la información disponible para compuestos relacionados de los tres metales del grupo 8. Disponemos ahora de tres familias de compuestos  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  análogos cuyas propiedades espectroscópicas, electroquímicas y de reactividad pueden comprenderse en forma más completa, y que al mismo tiempo pueden ser moduladas mediante una correcta elección del centro metálico y el ligando L. En el caso del osmio, además, la espectacular inercia química los convierte en candidatos muy apropiados para su incorporación en materiales supramoleculares.

El estudio de las propiedades espectroscópicas ha permitido reevaluar la interpretación de resultados experimentales relevantes a la hora de describir la estructura electrónica de los  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ , y nos ha mostrado la utilidad de diferentes aproximaciones teóricas en cada caso.

El solvatocromismo de los  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  y el estudio del compuesto binuclear simétrico puentado por pirazina nos han permitido obtener una visión diferente del cianuro



como ligando auxiliar cuyas propiedades (y las de los compuestos que integran) pueden ser moduladas mediante una elección adecuada del medio. Esto abre el panorama a una química muy rica, en donde se puede pensar en la posibilidad de coordinación de nitrógeno molecular u otros ligandos considerados hasta hace poco como atípicos, permitiendo abordar nuevas problemáticas vinculadas con la reactividad de moléculas pequeñas.

# **Apéndice A1**

## **Métodos de cinética no isotérmica**



## A1.1 Introducción

En la determinación de constantes cinéticas una de las variables más importantes a controlar es la temperatura. La dependencia entre la constante de velocidad  $k$  y la temperatura viene dada por la Ecuación A1.1:

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}} \quad [A1.1]$$

Como consecuencia de la variación de  $T$  en el rango  $T \pm \Delta T$  durante el tiempo de medición, se introduce una indeterminación en el valor de  $k$  que viene dada por la Ecuación A1.2

$$\Delta k = \left[ 1 + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right] \frac{k_b}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}} \Delta T \quad [A1.2]$$

de forma que el error relativo en la determinación de  $k$  debido a la incertidumbre en  $T$  resulta

$$\frac{\Delta k}{k} = \left[ 1 + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right] \frac{\Delta T}{T} \quad [A1.3]$$

De esta forma, si en la Sección 4.2 la temperatura fue controlada dentro de un intervalo de  $\pm 0.1$  °C, los valores de  $k$  presentados presentan un error relativo del orden de 1-2 % dependiendo del ligando saliente y de la temperatura del experimento.

Para garantizar que la temperatura se mantuviera dentro de ese margen, fue necesario monitorear su valor en el interior de la cubeta mediante el uso de un termistor calibrado. No fueron pocos los casos en los cuales experiencias de larga duración debieron ser descartadas debido a la excesiva deriva térmica. En los experimentos exitosos, inclusive, debieron suprimirse períodos de hasta veinte minutos al comienzo de la determinación, necesarios para alcanzar la condiciones de termostatación deseadas.

Es posible, sin embargo realizar determinaciones cinéticas en condiciones no isotérmicas para obtener los parámetros de activación. Sorprendentemente, no existen muchos ejemplos en la literatura en los cuales esta idea haya sido implementada rigurosamente, aunque sí es posible encontrar algunos trabajos en los que se utilizan soluciones aproximadas.<sup>174</sup> Discutiremos aquí los fundamentos de esta metodología de trabajo, y analizaremos los resultados obtenidos en la determinación de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  en reacciones de sustitución de ligandos en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ( $\text{L} = \text{py}, \text{pz}$  y  $\text{Mepz}^+$ ), comparando los resultados con los obtenidos a partir del análisis de la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad obtenida en condiciones isotérmicas.

## A1.2 Fundamentos

Sea una reacción



Para un proceso como el descrito en la Ecuación A1.4 estudiado en condiciones isotérmicas y que responde a una cinética de primer orden, la variación de la absorbancia con el tiempo a una determinada longitud de onda puede ser calculada a partir de los perfiles de concentración (Ecuaciones A1.5 y A1.6), utilizando la ley de Lambert-Beer (Ecuación A1.7).

$$[R]_t = [R]_{t=0} \times e^{-kt} \quad [A1.5]$$

$$[P]_t = [R]_{t=0} \times (1 - e^{-kt}) \quad [A1.6]$$

$$A(t) = \varepsilon_p b [R]_{t=0} + (\varepsilon_R - \varepsilon_p) b [R]_{t=0} e^{-kt} \quad [A1.7]$$

donde las Ecuaciones A1.5 y A1.6 son las soluciones del sistema de ecuaciones descrito por

$$\frac{d[A]_t}{dt} = -k[A]_t \quad [A1.8]$$

$$[A]_t + [B]_t = [A]_{t=0} \quad [A1.9]$$

$$[B]_{t=0} = 0 \quad [A1.10]$$

La traza de absorbancia en función del tiempo puede entonces describirse como una exponencial creciente o decreciente, dependiendo de los valores relativos de las absorptividades molares de las especies involucradas.

Si la temperatura varía durante el experimento, la "constante" de velocidad pasa a ser una función del tiempo, y las siguientes ecuaciones deben ser incorporadas al esquema

$$T = T(t) \quad [A1.11]$$

$$k(t) = \frac{k_b T(t)}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger - T(t)\Delta S^\ddagger}{RT(t)}} \quad [A1.12]$$

La solución de este nuevo sistema de ecuaciones permite obtener los perfiles de concentración y la variación de absorbancia en un experimento no isotérmico:

$$[R]_t = [R]_{t=0} \times e^{-S(t)} \quad [A1.13]$$

$$[P]_t = [R]_{t=0} \times (1 - e^{-S(t)}) \quad [A1.14]$$

$$S(t) = \int_0^t k(\tau) d\tau = \int_0^t \frac{k_b T(\tau)}{h} e^{-\frac{\Delta H^\circ - T(\tau)\Delta S^\circ}{RT(\tau)}} d\tau \quad [A1.15]$$

$$A(t) = \varepsilon_p b [R]_{t=0} + (\varepsilon_R - \varepsilon_p) b [R]_{t=0} e^{-S(t)} \quad [A1.16]$$

La resolución de la integral de la Ecuación A1.15 implica el conocimiento preciso de la funcionalidad entre la temperatura y el tiempo. El caso isotérmico corresponde a la solución particular en la cual  $T(t) = \text{cte}$ , y por lo tanto  $S(t) = kt$ . En el caso general, la Ecuación A1.15 no posee solución analítica, aunque los valores de  $S(t)$  pueden ser obtenidos por integración numérica. Existen para ello diversos algoritmos fácilmente implementables desde el punto de vista computacional.<sup>175</sup>

La perturbación de temperatura a aplicar al sistema puede en principio presentar cualquier funcionalidad con el tiempo. A los fines de compensar la disminución de velocidad que acompaña al consumo de reactivo (Ecuación A1.8), parece razonable realizar experiencias en las cuales la  $T(t)$  sea creciente. En nuestro caso en particular, elegimos una rampa lineal de temperatura. La misma fue registrada dentro de la cubeta en intervalos de quince segundos durante el tiempo del experimento (ca 8-10 hs), a los fines de minimizar el error en la determinación de  $S(t)$ . El monitoreo de absorbancia (una medida cada dos minutos) fue sincronizado con la determinación de  $T$  para evitar la necesidad de interpolación numérica.

Una vez registrados los valores de  $A(t)$  y  $T(t)$ , los parámetros de activación se obtuvieron por ajuste no lineal de la Ecuación A1.16 a los valores de absorbancia obtenidos experimentalmente, utilizando como parámetros de ajuste los valores de  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\epsilon_R$  y  $\epsilon_P$ .

### A1.3 Resultados

La Figura A1.1 presenta la evolución temporal de la absorbancia para la disociación de L en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  ( $L = \text{py}$ ,  $\text{pz}$ ,  $\text{Mepz}^+$ ) en presencia de dmsO en condiciones de saturación. En la preparación de las soluciones para la realización de estos experimentos se siguieron los lineamientos presentados en la Sección 4.2. El arreglo experimental es similar al utilizado en las experiencias isotérmicas, con la única salvedad de que ahora la temperatura del baño termostático se varió intencionalmente a lo largo de la determinación mediante el uso de una computadora personal conectada al termostato.

La Figura A1.1 muestra también el perfil de temperaturas utilizados en los tres experimentos. Nótese que el comportamiento no es estrictamente lineal, presentando zonas de irregularidad debido a problemas de retroalimentación entre los sistemas de control y monitoreo de la temperatura. Hacia el final de los experimentos se mantuvo el sistema a temperatura constante para permitir un mayor grado de conversión. Estas particularidades no introducen ningún tipo de error en el tratamiento de los resultados, en la medida que se utilicen los valores medidos de  $T(t)$  para el cálculo de  $S(t)$ .

El ajuste del modelo a los datos obtenidos se realizó mediante una rutina de ajuste por cuadrados mínimos no lineales utilizando el método Simplex para minimizar los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los predichos de acuerdo a la Ecuación A1.16. Los resultados de estos ajustes se muestran en la Figura A1.2. La Tabla A1.1 resume los parámetros de activación obtenidos para estos tres procesos.

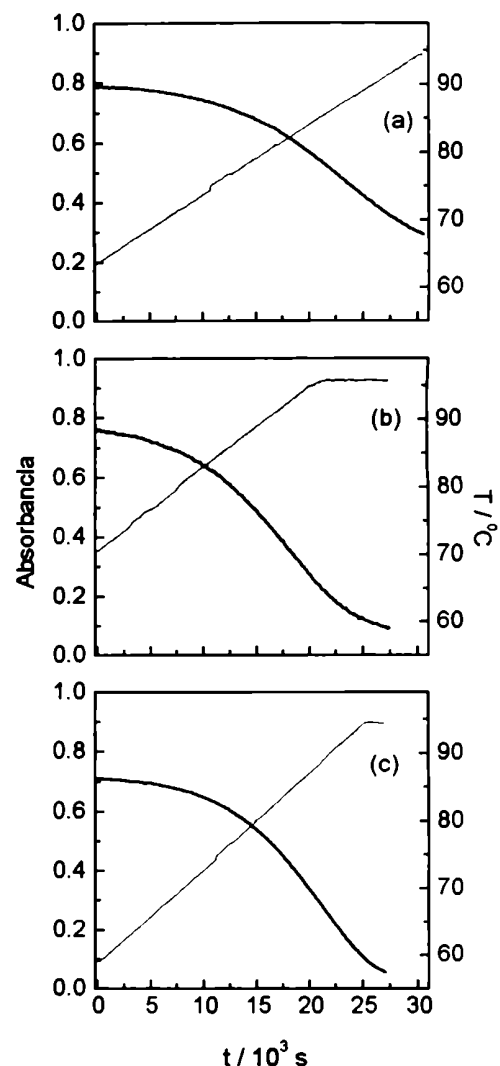


Figura A1.1: Disociación de L en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ : trazas de absorbancia (escala izquierda) y perfiles de temperatura (escala derecha) en función del tiempo para  $L = \text{py}$  (a),  $\text{pz}$  (b) y  $\text{Mepz}^+$  (c)



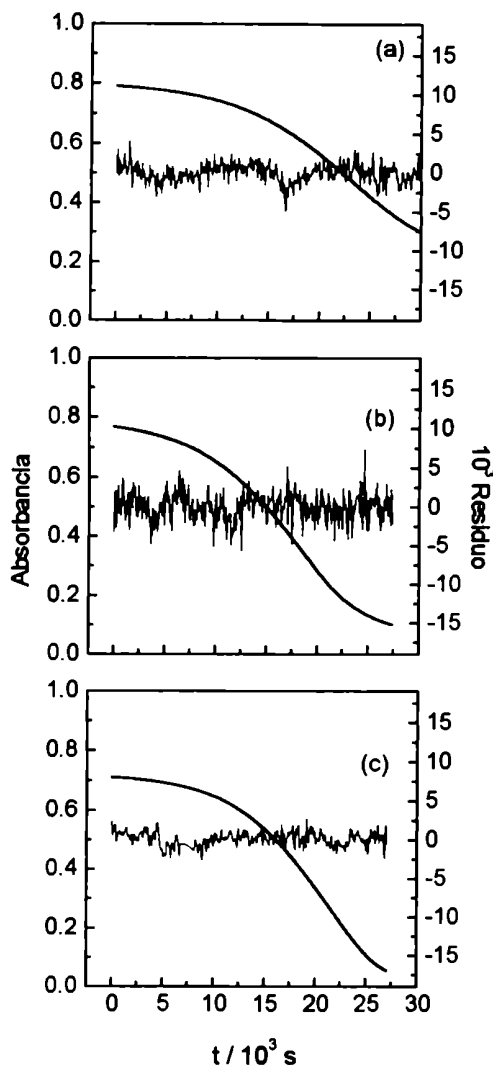


Figura A1.2: Disociación de L en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ : absorbancia predicha (escala izquierda) y residuos (escala derecha) en función de  $t$  para  $L = \text{py}$  (a),  $\text{pz}$  (b) y  $\text{Mepz}^+$  (c)

Tabla A1.1: Parámetros de activación para la disociación de L en  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ ;  $L = \text{py}, \text{pz}, \text{Mepz}^+$ .

	$\Delta H^\ddagger$ <sup>a</sup>	$\Delta S^\ddagger$ <sup>b</sup>
py	36.3	24.1
pz	34.6	18.1
Mepz <sup>+</sup>	32.1	12.8

<sup>a</sup> En kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> En cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

Los valores presentados son reproducibles con un error menor que el 3 %, aún utilizando distintas rampas de temperatura, y reproducen las tendencias cualitativas discutidas en la Sección 4.2. Sin embargo, tanto los valores de  $\Delta H^\ddagger$  como  $\Delta S^\ddagger$  son sistemáticamente mayores que los obtenidos en forma isotérmica. Esto parece estar relacionado con el diferente peso estadístico asignado a los datos experimentales al evaluar los parámetros de activación en ambas metodologías de trabajo.

#### A1.4 Ventajas y limitaciones

Las determinaciones cinéticas en condiciones no isotérmicas con rampas lineales de temperatura han demostrado ser eficientes para reducir el tiempo necesario para obtener los parámetros de activación en procesos extremadamente lentos, como los presentados aquí. En un lapso menor a diez horas, y cubriendo un mayor rango de temperaturas que en el estudio mediante sucesivas determinaciones isotérmicas, es posible obtener toda la información necesaria para la estimación de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ . El ajuste del modelo a los datos experimentales puede ser realizado en pocos minutos en una computadora personal de mediana capacidad. La implementación computacional de los algoritmos de minimización no reviste mayores dificultades. A modo de ejemplo, al final de esta sección se incluye el código necesario para realizar los ajustes, implementado en Matlab 4.0. En forma adicional, no re-

sulta complicada la adaptación para permitir el uso de técnicas de análisis factorial, que se discuten en el Apéndice A3.

Entre las limitaciones debemos señalar:

1. Es necesario conocer *a priori* la ley de velocidad a la que responde el proceso. Las ecuaciones para reacciones de distinto orden global pueden ser resuelta en forma análoga a lo aquí presentado, pero se vuelve muy complicado establecer el orden de la reacción a partir de esta metodología. Es necesario para ello una determinación isotérmica para evaluar la dependencia entre la velocidad del proceso y las concentraciones de los reactivos (o productos). Una vez establecida la ley de velocidad, el método puede ser aplicado a familias de compuestos análogos.

2. La elección de la rampa de temperatura depende en alguna medida de los parámetros de activación que se desea obtener. Deben hacerse algunas experiencias exploratorias para determinar la velocidad de cambio de la temperatura más conveniente para estudiar cada proceso.

3. La pendiente de la rampa de temperatura está limitada por el diseño experimental. En la deducción de la Ecuación A1.16 se ha supuesto que la temperatura dentro del recipiente de reacción es homogénea. Esto resulta cierto para pequeñas velocidades de calentamiento y buena agitación dentro de la cubeta.

En definitiva, la metodología expuesta en esta sección permite obtener valores comparables a los originados por técnicas convencionales, generando al mismo tiempo un importante ahorro de tiempo (y reactivos). En un futuro dará acceso en forma relativamente simple a una gran cantidad de información experimental relacionada con procesos de sustitución de ligandos en  $[M(CN)_5L]^n$ . El ahorro en tiempo, permitirá completar el panorama expuesto en la Sección 4.2 mediante la inclusión de una mayor cantidad de ligandos y medios en los que se estudie la reacción.

## A1.5 Rutinas utilizadas

```
noisot.m
%genera datos de absorbanca y temperatura
equiespaciados en tiempo;
%utiliza como inputs las matrices avst (tiem-
pos en la segunda columna, absorbanca en la
tercera) y tvst(temperaturas en C en la cuarta
columna);
% Parámetros iniciales en el vector a
(a(1)=DH, a(2)=DS, a(3) y a(4) absorbanca a
tiempos cero e infinito);
% Salida: newa, ajuste;

clear temperatura;
clear global datos;

disp('Generando el set de datos');
npuntos =size(avst,1);
datos=zeros(npuntos,3);
global datos;

% tiempos

tmax=avst(size(avst,1),2);
tiempo=[0:tmax/(npuntos-1):tmax]';
datos(:,1)=tiempo;

% temperaturas

if tvst(1,1)==0
    temperatura(:,1)=tvst(:,1);
    temperatura(:,2)=tvst(:,4);
else
    j=size(tvst,1);
    temperatura(1,1)=0;
    temperatura(1,2)=tvst(1,4);
    temperatura(2:j+1,1)=tvst(1:j,1);
    temperatura(2:j+1,2)=tvst(1:j,4);
    clear j;
```

```
end;

da-
tos(:,2)=interp1(temperatura(:,1),temperatura(
:,2),datos(:,1));

% absorbancias

da-
tos(:,3)=interp1(avst(:,2),avst(:,3),datos(:,1
));

clear npuntos tiempo tmax temperatura;

% Parametros iniciales para el fiteo
a(1)=130;
a(2)=50;
a(3)=3500;
a(4)=0;

olda=a;
diferencia=1;
% tic;
%perfil=cvst(a);
%toc;

%pause;
% Fitear y generar un nuevo perfil

trace =1;
tol = 1e-7;
options=[trace,tol];
options(14)=2000;
while diferencia>1e-2;

disp('Comienzo del fiteo');

newa=fmins('difcuad',a,options);
ajuste=newa(3)*cvst(newa)+a(4);
diferencia=(norm(olda-newa)*100/norm(olda));
```

```
disp(diferencia);  
olda=newa;
```

```
r=rand(1,4)*.2+1.1;  
a=newa.*r;  
end;  
end;
```

#### **difcuad.m**

```
% Calcula la suma de los cuadrados de la dife-  
rencias entre datos experimentales y simula-  
dos;
```

```
function res=difcuad(a);  
global datos
```

```
perfil=cvst(a);
```

```
res=norm(a(3)*perfil+a(4)-datos(:,3));
```

```
end;
```

#### **cvst.m**

```
%Resuelve la ecuación diferencial y calcula el  
perfil de concentraciones;
```

```
function res=cvst(a);
```

```
global datos
```

```
ac(1)=-a(1)*1000/8.3144;
```

```
%ac(2)=23.76+exp(a(2)/8.3144);
```

```
ac(2)=8.3144/6.02e23/6.6262e-  
34*exp(a(2)/8.3144);
```

```
t=datos(:,1);
```

```
temp=datos(:,2)+273;
```

```
tt=size(t,1);
aux=zeros(tt,1);
%cte=temp.*exp(ac(1)./temp+ac(2));
cte=temp.*exp(ac(1)./temp);
aux(2:tt)=0.5*(cte(1:tt-
1)+cte(2:tt)).*(t(2:tt)-t(1:tt-1));
res=exp(-ac(2)*cumsum(aux));
%res=ac(2)*cte;
end;
```

**A1-144**

# **Apéndice A2**

## **Introducción a los grupos dobles de simetría**





## A2.1 Grupos dobles de simetría

Al evaluar los elementos de matriz de L.S nos vimos en la necesidad de establecer las propiedades de simetría de las funciones de onda, incluyendo la parte orbital y de espín. Para funciones espaciales, el tratamiento es bastante intuitivo pues uno puede visualizar la "forma" y por lo tanto analizar el efecto de aplicarles las distintas operaciones de simetría del grupo.<sup>81</sup> En el caso de las funciones de espín la situación es distinta ya que resulta imposible la visualización tridimensional. Sin embargo, es posible demostrar<sup>82</sup> que el carácter de una representación cuya base consta de una función de onda caracterizada por un número cuantico de momento angular  $J$  en una operación de simetría que consiste en una rotación por un ángulo viene dado por la siguiente ecuación:

$$\chi(\alpha) = \frac{\text{sen}[(J + \frac{1}{2})\alpha]}{\text{sen}(\alpha/2)} \quad [\text{A2.1}]$$

Es sabido que la rotación de  $2\pi$  es equivalente a la operación identidad y, por lo tanto, debe cumplirse que

$$\chi(\alpha) = \chi(\alpha + 2\pi) \quad [\text{A2.2}]$$

Sin embargo, si  $J$  adopta valores semienteros

$$\begin{aligned} \chi(\alpha + 2\pi) &= \frac{\text{sen}[(J + \frac{1}{2})(\alpha + 2\pi)]}{\text{sen}[(\alpha + 2\pi)/2]} = \\ &= \frac{\text{sen}[(J + \frac{1}{2})\alpha]}{-\text{sen}(\alpha/2)} = -\chi(\alpha) \end{aligned} \quad [\text{A2.3}]$$

Puesto que los caracteres de una representación deben estar bien definidos, se ve que los obtenidos por el procedimiento anterior cuando  $J$  vale la mitad de un entero, no pueden pertenecer a representaciones verdaderas.

Bethe<sup>176</sup> propuso un método sencillo para evitar esta dificultad. En efecto, imaginó que la rotación de  $2\pi$  puede considerarse como una operación de simetría distinta de la operación identidad (lo que es matemáticamente posible, pero físicamente no significativo). Después se puede extender un grupo ordinario cualquiera, tomando el producto de esta nueva operación, que se podría denominar  $R$ , junto con todas las operaciones del grupo. El nuevo grupo contendrá el doble de operaciones y más clases y representaciones (aunque no necesariamente el doble) que el grupo puntual simple del que se partió. Este nuevo grupo se denomina grupo doble.

Una vez determinados los caracteres de todas las nuevas operaciones del grupo doble, se las clasifica de la misma manera que en los grupos simples, o sea, que todas las operaciones que poseen los mismo caracteres están en la misma clase.<sup>81</sup> Los siguientes resultados simplifican la tarea.

1. A diferencia de los grupos simples, la inversa de una operación de rotación  $C_n$  no es en general  $C_n^{n-1}$  pues

$$C_n C_n^{n-1} = R \quad [A2.4]$$

Esto es una consecuencia directa de que la rotación de  $2\pi$  en el grupo doble es distinta de la identidad. La inversa de una rotación  $C_n$  viene dada entonces por

$$(C_n)^{-1} = C_n^{n-1} R \quad [A2.5]$$

pues

$$C_n C_n^{n-1} R = (C_n C_n^{n-1}) R = R R = E \quad [A2.6]$$

Por lo tanto, mientras que en los grupos simples las operaciones  $C_n$  y  $C_n^{n-1}$  pertenecen a la misma clase por el hecho de ser una la inversa de la otra, esto no ocurre en los grupos dobles.

2. La inversa de la operación de reflexión en un plano de simetría viene dada por

$$(\sigma)^{-1} = \sigma R \quad [A2.7]$$

y por lo tanto,  $\sigma$  y  $\sigma R$  pertenecen a la misma clase (con la excepción del grupo  $C_s^2$ ).

3. La identidad (E), la rotación de  $2\pi$  (R) y la inversión (i) constituyen clases por sí mismas.

Con estas propiedades en mente, es posible construir la tabla de caracteres de todos los grupos dobles, y en particular de los grupos  $C_{2v}^2$  y  $D_{2h}^2$  utilizados en este trabajo. Ilustraremos el procedimiento considerando el grupo doble  $C_{2v}^2$ . La Tabla A2.1 reproduce la tabla de caracteres<sup>81</sup> para el grupo puntual simple  $C_{2v}$

**Tabla A2.1:** Tabla de caracteres para el grupo puntual  $C_{2v}$ .

h=4	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A <sub>1</sub>	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1

Las clases que se deben considerar para construir la tabla de caracteres del grupo doble son:

$$E \quad \left| \begin{array}{c} C_2 \\ C_2R \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_{xz} \\ \sigma_{xz}R \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sigma_{yz} \\ \sigma_{yz}R \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} R \\ \end{array} \right|$$

El número de representaciones irreducibles en cualquier grupo puntual es igual al número de clases.<sup>81</sup> El hecho de que existan cinco clases en el grupo doble implica la existencia de una representación extra que se agrega a las cuatro representaciones unidimensionales que existen en el grupo ordinario. Dado que además se debe satisfacer la siguiente relación

$$\sum_{i=1}^5 l_i^2 = h = 8 \tag{A2.8}$$

donde  $l_i$  son las dimensiones de las distintas representaciones irreducibles, y  $h$  es el número de operaciones del grupo, la nueva representación irreducible debe ser bidimensional.

Los caracteres para las representaciones unidimensionales se obtienen a partir de la Ecuación A2.9

$$\chi^\Gamma(gR) = \chi^\Gamma(g) \quad g \in G \tag{A2.9}$$

donde  $G$  es el grupo puntual ordinario, y  $\Gamma$  es cualquiera de sus representaciones irreducibles unidimensionales. En el grupo  $C_{2v}^2$ , tenemos solamente una clase extra, que corresponde a la operación  $R$ , por lo tanto los caracteres para todas las representaciones unidimensionales son los mismos que los caracteres correspondientes a la operación identidad; esto es, todos los caracteres bajo la operación  $R$  son unitarios.

Recordemos que todo este tratamiento se introduce como consecuencia de los resultados de la Ecuación A2.3 Las funciones con espín semientero expandirán entonces como la representación irreducible bidimensional. Para la nueva representación degenerada, se pueden obtener los caracteres usando los siguientes resultados y el teorema de ortogonalidad. La Ecuación A2.3 puede reescribirse en forma más general<sup>97</sup> como

$$\chi^{\Gamma}(gR) = -\chi^{\Gamma}(g) \quad g \in G \quad [A2.10]$$

donde  $\Gamma$  es la representación bidimensional. A la vez, si  $g$  y  $gR$  pertenecen a la misma clase, debe valer que

$$\chi^{\Gamma}(gR) = \chi^{\Gamma}(g) \quad [A2.11]$$

y por lo tanto, los caracteres para la representación bidimensional en todas aquellas clases que contienen al mismo tiempo a  $g$  y  $gR$  deben ser nulos. El carácter de esta representación bajo la operación identidad debe ser 2, pues es una representación degenerada. Este resultado y la Ecuación A2.10 conducen inmediatamente a

$$\chi^{\Gamma}(R) = -2 \quad [A2.12]$$

Con todos estos resultados, puede construirse la tabla de caracteres para el grupo doble  $C_{2v}^2$  (Tabla A2.2)<sup>97</sup>. El procedimiento es análogo para el grupo  $D_{2h}^2$  y los resultados se muestran en la Tabla A2.3.

**Tabla A2.2:** Tabla de caracteres<sup>97</sup> para el grupo doble  $C_{2v}^2$

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	R
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	1
$B_1$	1	-1	1	-1	1
$B_2$	1	-1	-1	1	1
$E_{g/2}$	2	0	0	0	-2

**Tabla A2.3:** Tabla de caracteres<sup>97</sup> para el grupo doble  $D_{2h}^2$ .

	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	i	R	R(i)
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
$E_{g/2}$	2	0	0	0	0	0	0	2	2	-2
$E_{u/2}$	2	0	0	0	0	0	0	-2	2	2

## A2.2 Correlación de funciones de espín en los grupos dobles

La enumeración de los estados moleculares en presencia de acoplamiento espín-orbital requiere el conocimiento de las propiedades de simetría de los espín-orbitales que describen los estados electrónicos en el grupo doble que corresponde a la simetría molecular. Para realizar esto, debe obtenerse el producto directo entre la representación correspondiente a la parte espacial de la función de onda y las representaciones irreducibles en las que expande la parte de espín (Tabla A2.4). La representación obtenida de esta forma se descompone luego en un conjunto de representaciones irreducibles, siguiendo los procedimientos habituales.<sup>97</sup>

**Tabla A2.4:** Correlación de las funciones de spin en los grupos dobles  $C_{2v}^2$  y  $D_{2h}^2$

S	$C_{2v}^2$	$D_{2h}^2$
0	$A_1$	$A_g$
1/2	$E_{1/2}$	$E_{g/2}$
1	$A_2 + B_1 + B_2$	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$
3/2	$2E_{1/2}$	$2E_{g/2}$
2	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$2A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$
5/2	$3E_{1/2}$	$3E_{g/2}$

## A2.3 Funciones de espín adaptadas por simetría

Los cálculos que involucran al acoplamiento espín-orbital requieren la utilización de funciones de espín adaptadas por simetría. Es sabido que la función de espín que describe a un singlete de cualquier configuración expande siempre como



la representación totalmente simétrica. En forma explícita, esta función puede escribirse como

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad [\text{A2.13}]$$

Por lo tanto, las combinaciones apropiadas de funciones de espín para un estado singulete son  $\alpha\beta$  y  $\beta\alpha$  tomadas con signos opuestos. En la Tabla A2.4 puede verse que los estados tripletes pueden expandir en una o más representaciones unidimensionales del grupo doble. La Tabla A2.5 contiene las funciones de spin adaptadas por simetría para el grupo doble  $C_{2v}^2$ .<sup>97</sup> Puede verse que las funciones de espín para un único electrón desapareado ( $\alpha$  ó  $\beta$ ) transforman como la representación degenerada  $E_{1/2}$ . Las funciones de espín para dos electrones ubicados en dos orbitales semicompletos transforman como

$$E_{1/2} \times E_{1/2} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \quad [\text{A2.14}]$$

La representación  $A_1$  corresponde al estado singulete, mientras que  $A_2$ ,  $B_1$  y  $B_2$  corresponden al triplete.

**Tabla A2.5:** Funciones de espín adaptadas por simetría en el grupo doble  $C_{2v}^2$ .

$C_{2v}^2$	
$A_1$	$\alpha\beta - \beta\alpha$
$A_2$	$\alpha\beta + \beta\alpha$
$B_1$	$\alpha\alpha + \beta\beta$
$B_2$	$\alpha\alpha - \beta\beta$
$E_{1/2}$	$(\alpha, \beta)$

# **Apéndice A3**

## **Métodos de análisis factorial**



### A3.1 Fundamentos del método

En cualquier experimento en el cual la concentración de las distintas especies presentes en solución se monitorea a través de la determinación de espectros sucesivos, la absorbancia a cualquier longitud de onda puede expresarse en función de las concentraciones individuales de las especies presentes en solución por medio de la ley de Lambert-Beer (Ecuación A3.1).

$$A_{ij} = \sum_k C_{ik} E_{kj} \quad [A3.1]$$

$$E_{kj} = b \varepsilon_{kj} \quad [A3.2]$$

donde los subíndice  $i$ ,  $j$  y  $k$  indican el  $i$ -ésimo espectro, la  $j$ -ésima longitud de onda y la  $k$ -ésima especie, respectivamente.  $E_{kj}$  se relaciona con la absorptividad molar a través de la Ecuación A3.2, donde  $b$  representa el paso óptico.

La Ecuación A3.1 puede ser reescrita en forma matricial:

$$A = C \times E \quad [A3.3]$$

Las filas de  $A$  contienen los diferentes espectros experimentales, las columnas de  $C$  contienen los perfiles de concentración para las distintas especies expresadas en  $M$ , y las filas de  $E$  sus correspondientes espectros expresados en  $M^{-1}$ . Si llamamos  $N_{\text{esp}}$  al número de espectros obtenidos,  $N_{\lambda}$  al número de longitudes de onda registrados en cada espectro, y  $N_c$  al número de especies coloreadas presentes en la solución, Las dimensiones de  $A$  serán  $N_{\text{esp}} \times N_{\lambda}$ , las de  $C$  serán  $N_{\text{esp}} \times N_c$  y las de  $E$  serán  $N_c \times N_{\lambda}$ .

La matriz  $A$  es adquirida durante el experimento, sea éste una espectroelectroquímica, una titulación ácido-base o una determinación cinética. Sus vectores columna dependerán entonces del potencial, pH o tiempo, respectivamente.

En general, la información relevante ( $E_{1/2}$ ,  $K_a$ ,  $k$ ) se obtiene a partir del ajuste de modelos adecuados al perfil de concentraciones experimental. Si los espectros de todas las especies presentes en solución son conocidos, los perfiles de concentración que mejor ajustan a los datos experimentales (en el sentido de cuadrados mínimos) pueden calcularse como:

$$C = A \times E^t \times (E \times E^t)^{-1} \quad [A3.4]$$

donde  $E^t$  es la matriz transpuesta de  $E$ .

En muchas situaciones, sin embargo, los espectros de todas las especies no son conocidos, y lo que es más, resultan una información valiosa a obtener a partir de los datos experimentales. En esos casos se puede aplicar la metodología conocida como análisis factorial,<sup>177</sup> que se describe a continuación.

La descomposición en valores singulares (SVD)<sup>175</sup> de la matriz  $A$  permite obtener tres matrices  $S$ ,  $U$  y  $V$ . La primera de ellas es una matriz diagonal que posee la mismas dimensiones que  $A$  ( $N_{esp} \times N_\lambda$ ) y cuyos elementos diagonales están ordenados en forma decreciente, y las dos últimas son matrices unitarias de dimensiones  $N_{esp} \times N_{esp}$  y  $N_\lambda \times N_\lambda$  respectivamente. Estas cuatro matrices están vinculadas a través de la Ecuación A3.5

$$A = U \times S \times V^t \quad [A3.5]$$

En el caso ideal en que A es registrada en ausencia de ruido experimental, S presenta sólo  $N_c$  elementos no nulos.} Podemos entonces construir dos matrices T y P, la primera de ellas tomando las primeras  $N_c$  columnas del producto  $U \times S$  (los restantes  $N_\lambda - N_c$  vectores columna son nulos), y la segunda seleccionando las primeras  $N_c$  filas de  $V^t$ . Por construcción, T y C presentan las mismas dimensiones, y lo mismo ocurre con P y E. En ausencia de ruido experimental es válida la siguiente igualdad:<sup>178</sup>

$$A = T \times P \quad [A3.6]$$

En presencia de ruido experimental, la matriz S presenta un número de elementos no nulos mayor que  $N_c$ , dando lugar a vectores adicionales no nulos en la matriz producto  $U \times S$ . Si utilizamos las mismas reglas de construcción para las matrices T y P, la igualdad de la Ecuación A3.6 debe ser reemplazada por:

$$A = T \times P + B \quad [A3.7]$$

donde B es una matriz de las mismas dimensiones que A y que en el caso de una correcta elección del número de especies coloreadas, contiene sólo ruido experimental, y puede ser descartada.<sup>178</sup>

A esta altura cabe preguntarse que relación existe entre las matrices T y P obtenidas por descomposición de los datos experimentales, y las matrices C y E que los generaron. La Ecuación A3.6 puede reescribirse como:

$$A = T \times R \times R^{-1} \times P \quad [A3.8]$$

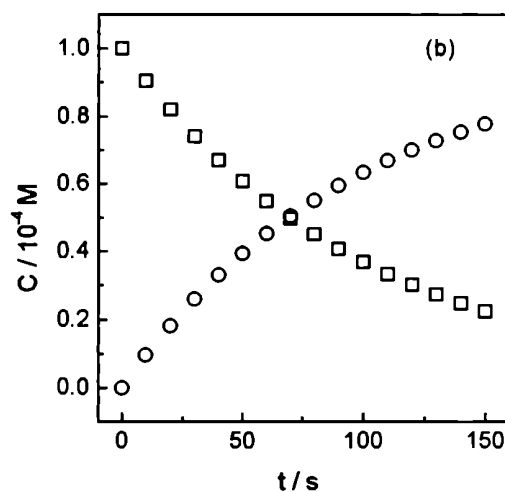
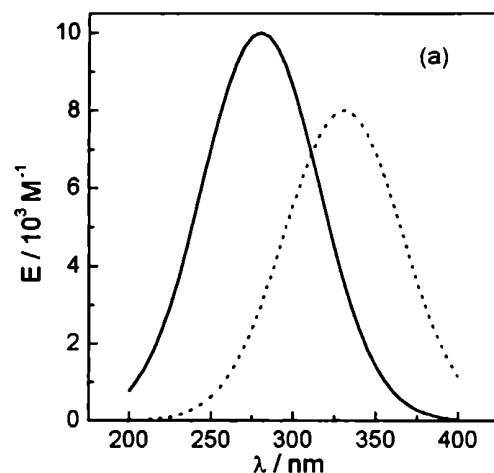


Figura A3.1: (a) Espectros de A (—) y B (···) usados para la simulación del experimento. (b) Perfiles de concentración de A (□) y B (○) correspondientes a  $[A]_{t=0} = 10^{-4} \text{ M}$  y  $k = 0.01 \text{ s}^{-1}$

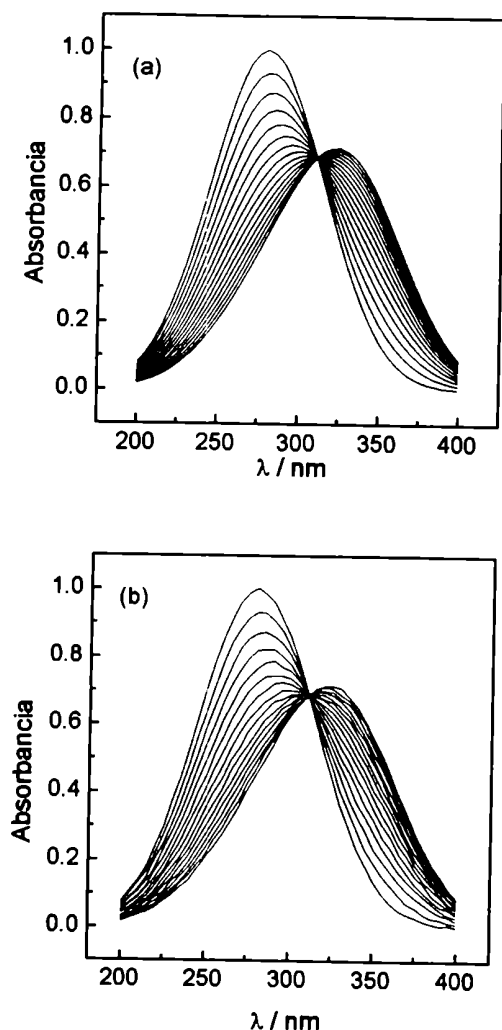


Figura A3.2: Resultados del "experimento":  
(a) en ausencia de ruido y (b) ruido simulado  $\pm 0.005$  unidades de absorbancia

R es una matriz cuadrada cuyas dimensiones igualan al número de especies coloreadas ( $N_c$ ). Comparando esta Ecuación con la Ecuación A3.3:

$$C = T \times R \quad [A3.9]$$

$$E = R^{-1} \times P \quad [A3.10]$$

En otras palabras, los vectores columna de la matriz C que describen los perfiles de concentración para las especies coloreadas pueden ser descritos en términos de combinaciones lineales de los vectores columna de la matriz T. Análogamente, los vectores fila de la matriz E que contienen a los espectros de cada una de las especies se pueden expresar como combinaciones lineales de los vectores fila de P. Los coeficientes de la combinación lineal son los elementos de la matriz de rotación R.

En este punto conviene introducir un ejemplo para ilustrar las ideas expuestas hasta el momento. Tomemos por caso una cinética de primer orden estudiada espectrofotométricamente



La Figura A3.1 muestra los espectros individuales de las dos especies A y B. Los perfiles de concentración en función del tiempo están dados por

$$[A]_t = [A]_{t=0} \times e^{-kt} \quad [A3.12]$$

$$[B]_t = [A]_{t=0} \times (1 - e^{-kt}) \quad [A3.13]$$

La Figura A3.2 (a) representa los resultados esperados para un experimento simulado *sin ruido* en el cual  $[A]_{t=0} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $k = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La Figura A3.3 (b) muestran resultados análogos para el mismo experimento al que se le ha adicionado un ruido simulado de  $\pm 0.005$  unidades de absorbancia. Utilizaremos estos datos para mostrar la metodología de cálculo. La Figura A3.3 muestra los resultados de la descomposición de los datos "experimentales" según el método descrito hasta ahora.

La Figura A3.4 muestra los valores de la diagonal de la matriz S, consistente con la presencia de sólo dos especies coloreadas. La elección del número de especies presentes en el sistema no es una tarea automática, ya que involucra discriminar el ruido experimental, y por lo tanto, implica el conocimiento de las limitaciones instrumentales. En lo que sigue, intentaremos obtener los espectros de las especies involucradas y la constante de primer orden que describe la evolución temporal de las concentraciones de las especies. Esto se puede lograr a través de un proceso iterativo: conocido el valor de  $[A]_{t=0}$ , se establece un un estimado inicial para el valor de  $k$ . Las Ecuaciones A3.12 y A3.13 permiten calcular los elementos de la matriz C. La Ecuación A3.14 muestra como calcular la matriz de rotación<sup>15</sup> R que mejor vincula las matrices T y C de acuerdo a la Ecuación A3.9

$$R = \left[ (T^t \times T)^{-1} \times T^t \right] \times C \quad \text{[A3.14]}$$

Para encontrar la mejor constante que reproduce los resultados experimentales, debe explorarse el espacio de valores de  $k$  buscando minimizar la Ecuación A3.15

$$D = \sum_{ij} [C_{ij} - (T \times R)_{ij}]^2 \quad \text{[A3.15]}$$

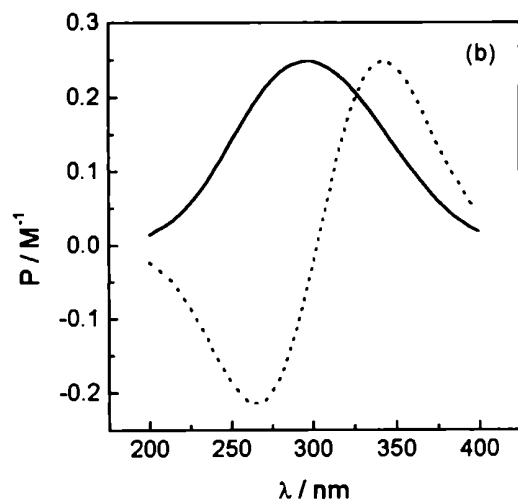
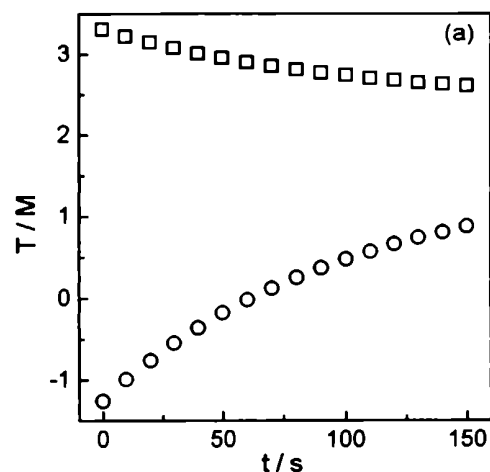


Figura A3.3: Matrices T (a) y P (b) que resultan del análisis factorial.

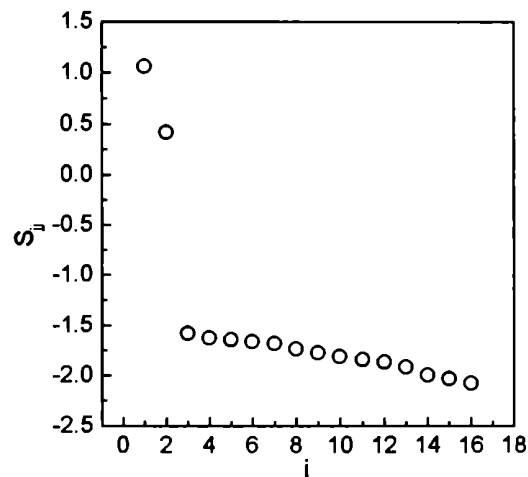


Figura A3.4: Elementos diagonales de la matriz S



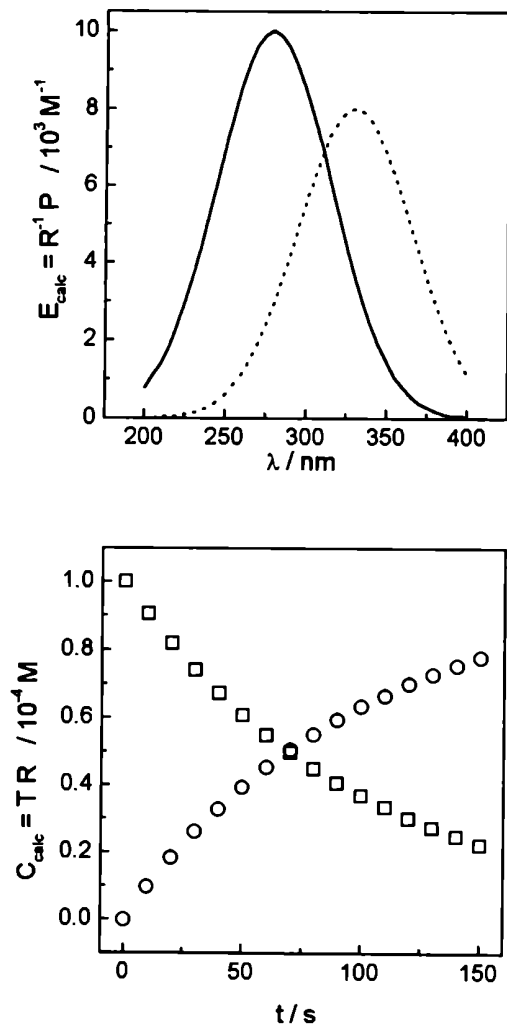


Figura A3.5: (a) Espectros de A (—) y B (···) calculados por análisis factorial. (b) Perfiles de concentración de A (□) y B (○)

Esta tarea puede ser realizada mediante el uso de diversas estrategias de minimización (Simplex, métodos de gradiente conjugado, etc.).<sup>179, 180</sup> En el caso particular del programa Specfit<sup>181</sup> se utiliza el algoritmo de Marquardt.<sup>182, 183</sup>

Una vez hallado el valor de  $k$  que minimiza  $D$ , la Ecuación A3.9 permite recalculer el perfil de concentraciones experimentales, mientras que la Ecuación A3.10 permite recuperar los espectros para las especies involucradas. Los resultados se muestran en la Figura A3.5, observándose muy buena concordancia con los datos utilizados para la simulación del experimento ( $k_{\text{calc}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

La metodología descrita resulta una herramienta poderosa y computacionalmente económica para evaluar la información obtenida experimentalmente. En el caso que hemos ejemplificado, el uso de un solo parámetro de ajuste ha permitido obtener la constante del proceso y los espectros de las especies trabajando al mismo tiempo en todo el rango de longitudes de onda. Esta estrategia disminuye notablemente el impacto del ruido experimental respecto de la utilización de información obtenida a longitudes de onda individuales. En el caso de experimentos complejos, la inspección de la matriz  $S$  permite determinar el número de especies coloreadas presentes en la solución, facilitando la elección de un modelo químico adecuado para describir los perfiles de concentración. Aún así, esta tarea no es trivial, y requiere de cierta práctica. Como en todos los problemas de ajuste no lineal, la correcta elección de los valores iniciales de los parámetros evita la convergencia en mínimos locales alejados del resultado buscado. Este problema se vuelve más importante a medida que aumenta el número de parámetros de ajuste, y se reduce en parte mejorando la calidad de la información experimental que se utiliza.<sup>25</sup>

Resta comentar una variante estadística adicional incorporada en el programa Specfit, llamada análisis factorial progresivo (evolving factor analysis)<sup>184</sup>. Esta técnica permite

trabajar aún en ausencia de un modelo químico que describa los perfiles de concentración de las especies. Los vectores de la matriz de concentraciones  $C$  pueden expresarse como combinaciones lineales de los vectores de  $T$ . La inspección de estos últimos permite establecer en forma aproximada la evolución de las concentraciones y proporciona importante información para proponer un modelo químico adecuado. En el caso de experimentos que involucran pocas especies, es posible incluso obtener aproximaciones muy razonables para los espectros de las mismas.

El proceso computacional arroja como resultado un conjunto de espectros, una serie de constantes relacionadas con el modelo químico planteado y una matriz que contiene los perfiles de concentración de las especies involucradas. Queda en manos del operador la tarea de juzgar la bondad del cálculo realizado. Existen para ello varios indicadores, algunos meramente "matemáticos", como la evaluación de las diferencias entre los espectros predichos y los obtenidos experimentalmente; otros, requieren de un conocimiento más profundo del sistema con el cual se está trabajando. Así, por ejemplo, la posición y las intensidades de las bandas observadas en los espectros individuales de cada uno de los componentes puede ser utilizada como criterio para evaluar la razonabilidad de los resultados obtenidos.

### **A3.2 Modelos aplicados en este trabajo**

Resumimos aquí el conjunto de expresiones y condiciones de ajuste utilizados en diversas experiencias presentadas en este trabajo.

#### **A3.2.1 Espectros electrónicos de los complejos [Os<sup>III</sup>(CN)<sub>5</sub>L]<sup>n-</sup>: oxidación química y espectroelectroquímica**

Los valores de la diagonal de la matriz  $S$  mostraron la presencia de dos especies coloreadas. Los perfiles de

concentración fueron expresados en términos de la ecuación de Nernst:

$$([\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}) = \frac{C_0}{1 + e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}} \quad [\text{A3.16}]$$

$$([\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{(n-1)-}) = \frac{C_0 e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}}{1 + e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}} \quad [\text{A3.17}]$$

Se dejaron como parámetros de ajuste libres los valores de  $n$  y  $E^0$ . en todos los casos estudiados  $n$  resultó indistinguible de uno dentro del error experimental, y  $E^0$  resultó comparable al obtenido a partir de las voltametrías cíclicas (Sección 3.4.2)

### A3.2.2 Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR-IR del compuesto binuclear $[(\text{NC})_5\text{Os-pz-Os}(\text{CN})_5]^{n-}$

El trabajo en celdas tipo OTTLE<sup>146</sup> no permite una buena determinación del potencial de equilibrio de las soluciones contenidas en las mismas, pues se trabaja en condiciones en las cuales no se permite el mezclado de la solución cercana al electrodo de trabajo (sobre la que se realiza la determinación espectrofotométrica) con el resto de la solución.

La matriz S resultó consistente con la presencia de tres especies en solución. Aprovechando la simplicidad del esquema de reacción se utilizó el método de análisis factorial progresivo. Los espectros obtenidos de esta forma permiten describir perfectamente los cambios espectrales observados a lo largo de la experiencia.

### A3.2.3 Titulaciones ácido-base.

Las condiciones de cálculo variaron de acuerdo a la sustancia estudiada. Los modelos y condiciones de ajuste se discutieron explícitamente en la Sección 4.1.2.

### A3.2.4 Cinética de sustitución de ligandos en $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .

En las condiciones de trabajo, todos los procesos estudiados respondieron a leyes de primer orden. Los cálculos utilizados fueron totalmente análogos a los utilizados para ejemplificar la metodología de trabajo en esta sección.



# **Bibliografía**



- (1) Sharpe, A. G. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press: London, 1976.
- (2) Brown, J. *Philos. Trans.* 1724, 33, 17.
- (3) Robin, M. B. *Inorg. Chem.* 1962, 1, 32.
- (4) Swinehart, J. H. *Coord. Chem. Rev.* 1967, 2, 385.
- (5) Brauer, G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Academic Press, 1965.
- (6) Hofmann, K. A. *Z. Anorg. Chem.* 1895, 10, 264.
- (7) Hofmann, K. A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1900, 312, 1.
- (8) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2080.
- (9) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 1039.
- (10) Macartney, D. H. *Rev. Inorg. Chem.* 1988, 9, 101.
- (11) Borghi, E. B.; Blesa, M. A.; Aymonino, P. J.; Olabe, J. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981, 43, 1849-1854.
- (12) Olabe, J. A.; Zerga, H. O. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 4156-4158.
- (13) Morando, P. J.; Bruyere, V. I. E.; Blesa, M. A.; Olabe, J. A. *Transition Met. Chem.* 1983, 8, 99-102.
- (14) Olabe, J. A.; Gentil, L. A. *Transition Met. Chem.* 1983, 8, 65-69.
- (15) Parise, A. R.; Pollak, S.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *An. Asoc. Quím. Argent.* 1995, 83, 211-223.
- (16) Toma, H. E.; Takasugi, M. S. *J. Solution Chem.* 1989, 18, 575-583.
- (17) Toma, H. E.; Takasugi, M. S. *Polyhedron* 1989, 8, 941-945.
- (18) Estrin, D. A.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Barja, B. C.; Olabe, J. A.; Paglieri, L.; Corongiu, G. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3897-3903.
- (19) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* 1974, 13, 1772.
- (20) Toma, H. E.; Malin, J. M.; Giesbrecht, E. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2084.
- (21) Macartney, D. H.; McAuley, A. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1780.
- (22) Moore, K. J.; Lee, L.; Figard, J. E.; Gelroth, J. A.; Stinson, A. J.; Wohlers, H. D.; Petersen, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2274-2279.
- (23) Hrepic, N. V.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 409.
- (24) Forlano, P.; Parise, A. R.; Videla, M.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5642-5644.
- (25) Almaraz, A. E.; Gentil, L. A.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 7718-7727.
- (26) Lee, G. H.; Dellaciana, L.; Haim, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2535-2541.
- (27) Moore, K. J.; Lee, L.; Petersen, J. D. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1244-1246.
- (28) Moore, K. J.; Lee, L.; Mabbott, G. A.; Petersen, J. D. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1108-1112.



- 
- (29) Olabe, J. A.; Haim, A. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3277-3278.
- (30) Parise, A. R.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 5080-5086.
- (31) Szecsy, A. P.; Haim, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1679-1683.
- (32) Szecsy, A. P.; Haim, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3063-3069.
- (33) Yeh, A.; Haim, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 369-376.
- (34) Forlano, P.; Parise, A. R.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6406.
- (35) Johnson, C. R.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1117-1123.
- (36) Chevalier, A. A.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A. *Polyhedron* 1992, 11, 1229-1233.
- (37) Chevalier, A. A.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 1959-1963.
- (38) Almaraz, A. E.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 1973-1977.
- (39) Gentil, L. A.; Rabino, A. M.; Olabe, J. A. *An. Asoc. Quím. Argent.* 1987, 75, 419-427.
- (40) Olabe, J. A.; Zerga, H. O.; Gentil, L. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1267-1269.
- (41) Gentil, L. A.; Zerga, H. O.; Olabe, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2731-2735.
- (42) Olabe, J. A.; Gentil, L. A.; Rigotti, G.; Navaza, A. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4297-4302.
- (43) Hoddenbagh, J. M. A.; Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 380-383.
- (44) Hoddenbagh, J. M. A.; Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 2099-2101.
- (45) Gentil, L. A.; Navaza, A.; Olabe, J. A.; Rigotti, G. E. *Inorg. Chim. Acta* 1991, 179, 89-96.
- (46) Forlano, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Dellavedova, C. O. *Inorg. Chim. Acta* 1994, 223, 37-42.
- (47) Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3337-3342.
- (48) Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5890-5896.
- (49) Taube, H. *Pure Appl. Chem.* 1979, 51, 901.
- (50) Vahrenkamp, H.; Geiss, A.; Richardson, G. N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, 3643-51.
- (51) Bruce, D. W.; O'Hare, D. *Inorganic Materials*; John Wiley & Sons: New York, 1992.
- (52) Vogtle, F. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1993.
- (53) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry*; VCH, 1995.
- (54) Dunbar, K. R.; Heintz, R. A. *Prog. Inorg. Chem.* 1997, 45, 283.
- (55) Estrin, D. A.; Hamra, O. Y.; Paglieri, L.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6832-6837.
- (56) Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6327-6333.
- (57) Waldhor, E.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Slep, L. D.; Fiedler, J. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 2969-2974.
- (58) Hornung, F. M.; Baumann, F.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Slep, L. D.; Fiedler, J. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 311-316.

- 
- (59) Davies, G.; Garafalo, A. R. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1101.
- (60) Toma, H. E. *Inorg. Chim. Acta* 1976, 15, 205.
- (61) Johnson, C. R.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2439-2444.
- (62) Balzani, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; Academic Press: New York, 1970.
- (63) Bahner, C. T.; Norton, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 2881.
- (64) Koelsch, C. P.; Gumprecht, H. J. *Org. Chem.* 1958, 23, 1603.
- (65) Figard, J. E.; Paukstelis, J. V.; Petersen, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8417.
- (66) Jones, L. H. *Inorg. Chem.* 1963, 2, 777.
- (67) Crutchley, R. J.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 2276-2282.
- (68) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980.
- (69) Toma, H. E.; Creutz, C. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 545.
- (70) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Inc.: Boca Raton, Fl., 1994.
- (71) Huang, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1862.
- (72) Mason, S. F. *J. Chem. Soc.* 1959, 1247.
- (73) Toma, H. E.; Stadler, E. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3085-3088.
- (74) Chia, A. S.; Trimble, R. F. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 863-866.
- (75) Mingos, D. M. P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*; Oxford University Press Inc.: New York, 1998.
- (76) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- (77) Szczy, A. P.; Miller, S. S.; Haim, A. *Inorg. Chim. Acta* 1978, 28, 189.
- (78) Sen, J.; Taube, H. *Acta Chem. Scand., Ser. A* 1979, A33, 1187.
- (79) Creutz, C.; Chou, M. H. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2995-3000.
- (80) Magnuson, R. H.; Taube, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 5129.
- (81) Cotton, F. A. *La Teoría de Grupos Aplicada a la Química*; Editorial Limusa S. A.: México, 1991.
- (82) Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory*; McGraw-Hill Book Co. Inc.: New York, 1962.
- (83) Zwickel, A. M.; Creutz, C. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 2395-2399.
- (84) Sutton, D. *Espetros Electrónicas de los Complejos de los Metales de Transición*; Editorial Reverté S. A.: Barcelona, 1975.
- (85) Goodman, B. A.; Raynor, J. B. *Adv. Inorg. Radiochem.* 1970, 13, 192.
- (86) Binstead, R. A.; Stultz, L. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 546-551.
- (87) Kang, H. W.; Moran, G.; Krausz, E. *Inorg. Chim. Acta* 1996, 249, 231.
- (88) Almaraz, A. E.; Gentil, L. A.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1517-1519.

- 
- (89) Toma, H. E.; Takasugi, M. S. *J. Solution Chem.* 1983, 12, 547-561.
- (90) Sullivan, B. P. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 24.
- (91) Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2098-2104.
- (92) Goldsby, K. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3002-3010.
- (93) Chen, P.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* 1998, 1439-1477.
- (94) Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 2915-2925.
- (95) Gutmann, V. *Electrochimica Acta* 1976, 21, 661-670.
- (96) Gutmann, V. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum: New York, 1980.
- (97) Balasubramanian, K. *Relativistic Effects in Chemistry*, Jon Wiley & Sons, inc.: New York, 1997.
- (98) Szabo, A. *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, inc., 1989.
- (99) Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons.: New York, 1985.
- (100) Taube, H. *Surv. Prog. Chem.* 1973, 6, 1.
- (101) Ford, P.; Rudd, D. P.; Gaunder, R.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1187.
- (102) Tokman, A. L.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A. *Polyhedron* 1989, 8, 2091-2097.
- (103) Shepherd, R. E.; Chen, Y.; Johnson, C. R. *Inorg. Chim. Acta* 1998, 267, 11-18.
- (104) Swaddle, T. W. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 14, 217.
- (105) Langford, C. H.; Gray, H. B. *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin: New York, 1965.
- (106) Swaddle, T. D. *Comments Inorg. Chem* 1991, 12, 237.
- (107) Funai, I. A.; Blesa, M. A.; Olabe, J. A. *Polyhedron* 1989, 8, 419-426.
- (108) Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed.; VCH, 1991.
- (109) Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 486.
- (110) Daul, C.; Baerends, E. J.; Vernoojis, P. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3538.
- (111) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 3988.
- (112) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 1086.
- (113) Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.* 1983, 30, 1-73.
- (114) Richardson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* 1984, 60, 107-129.
- (115) Kaim, W.; Bruns, W.; Poppe, J.; Kasack, V. *J. Mol. Struct.* 1993, 292, 221-228.
- (116) Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* 1994, 41, 273.
- (117) Lay, P. A.; Magnuson, R. H.; Taube, H. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2364-2371.
- (118) Felix, F.; Hauser, U.; Siegenthaler, H.; Wenk, F.; Ludi, A. *Inorg. Chim. Acta* 1975, 15, L7.

- 
- (119) Felix, F.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1782.
- (120) Gross, R.; Kaim, W. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 498-506.
- (121) Bruns, W.; Kaim, W.; Waldhor, E.; Krejčík, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1993, 1868-1869.
- (122) Bruns, W.; Kaim, W.; Waldhor, E.; Krejčík, M. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 663-672.
- (123) Tom, G. M.; Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7828.
- (124) Nemzek, M. A.; Callahan, R. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 1231.
- (125) Kaim, W.; Kasack, V. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4696-4699.
- (126) Kasack, V.; Kaim, W.; Binder, H.; Jordanov, J.; Roth, E. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1924-1933.
- (127) Naklicki, M. L.; White, C. A.; Kondratiev, V. V.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chim. Acta* 1996, 242, 63-69.
- (128) Ribou, A. C.; Launay, J. P.; Takahashi, K.; Nihira, T.; Tarutani, S.; Spangler, C. W. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1325.
- (129) Ribou, A. C.; Launay, J. P.; Sachleben, M. L.; Li, H.; Spangler, C. W. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3735.
- (130) Cargill Thompson, A. M. W.; Gatteschi, D.; McCleverty, J. A.; Navas, J. A.; Rentschler, E.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 2701.
- (131) Callahan, R. W.; Keene, F. R.; Meyer, T. J.; Salmon, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1064.
- (132) Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 593-602.
- (133) Kaim, W.; Bruns, W.; Kohlmann, S.; Krejčík, M. *Inorg. Chim. Acta* 1995, 229, 143-151.
- (134) Neyhart, G. A.; Hupp, J. T.; Curtis, J. C.; Timpson, C. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3724-3729.
- (135) Neyhart, G. A.; Timpson, C. J.; Bates, W. D.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3730-3737.
- (136) Stebler, A.; Ammeter, J. H.; Fürholz, U.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2764.
- (137) Citrin, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 6472.
- (138) Citrin, P. H.; Ginsberg, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 3673.
- (139) Oh, D. H.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8161.
- (140) Best, S. P.; Clark, R. J. H.; McQueen, R. C. S.; Joss, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 548.
- (141) Demadis, K. D.; Samanody, E.-S. E.; Coia, G. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 535-544.
- (142) Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13148-13168.
- (143) Demadis, K. D.; Neyhart, G. A.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 7121.
- (144) Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 10, 247.

- 
- (145) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* 1996, 96, 877.
- (146) Krejčík, M.; Danek, M.; Martl, F. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1991, 317, 179.
- (147) Kaim, W.; Ernst, S.; Kasack, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 173-178.
- (148) Malin, J. M.; Schmidt, C. F.; Toma, H. E. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2924.
- (149) Pesek, J. J.; Mason, W. R. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 924.
- (150) Buhr, J. D.; Taube, H. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2425.
- (151) Matsubara, T.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1107-1110.
- (152) Magnuson, R. H.; Lay, P. A.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2507-2509.
- (153) Sutton, J. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3126-3134.
- (154) Olbrichdeussner, B.; Kaim, W.; Grosslannert, R. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3113-3120.
- (155) Olbrichdeussner, B.; Gross, R.; Kaim, W. *J. Organomet. Chem.* 1989, 366, 155-174.
- (156) Parise, A. R. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, en preparación.
- (157) Lauher, J. W. C. *Inorg. Chim. Acta* 1980, 39, 119.
- (158) Sutin, N. *Prog. Inorg. Chem.* 1983, 30, 441-498.
- (159) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 966.
- (160) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 867.
- (161) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 872.
- (162) Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* 1967, 8, 391.
- (163) Hush, N. S. *Trans. Faraday Soc.* 1961, 57, 557.
- (164) Hush, N. S. *Electrochim. Acta* 1968, 13, 1005.
- (165) Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K. *Modern NMR Spectroscopy. A Guide for Chemists.*, 2nd. Edition ed.; Oxford University Press: New York, 1994.
- (166) Grevels, F. W.; Kerpen, K.; Klotzbucher, W. E.; McClung, R. E. D.; Russell, G.; Viotte, M.; Schaffner, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10423.
- (167) Ito, T.; Hamaguchi, T.; Nagino, H.; Yamaguchi, T.; Washington, J.; Kubiak, C. *Science* 1997, 277, 660-663.
- (168) Girlando, A.; Marzola, F.; Pecile, C.; Torrance, J. B. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 1075-1085.
- (169) Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 187-235.
- (170) Oh, D. H.; Sano, M.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6880.
- (171) Oh, D. H.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1130.
- (172) Ketterle, M.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Parise, A. R.; Fiedler, J. *Inorg. Chim. Acta* 1999.
- (173) Dubicki, L.; Ferguson, J.; Krausz, E. R.; Lay, P. A.; Maeder, M.; Taube, H. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 3940-3941.

- 
- (174) Snyder, R. W.; Sheen, W. *Appl. Spectrosc.* 1988, 42, 655-658.
- (175) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2nd ed.; Cambridge University Press, 1992.
- (176) Bethe, H. A. *Ann. Physik.* 1929, 3, 133.
- (177) Malinowski, E. R. *Factor Analysis in Chemistry*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1991.
- (178) Kubista, M.; Sjoback, R.; Albinsson, B. *Anal. Chem.* 1993, 22, 994.
- (179) Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Deming, S. N.; Michotte, Y.; Kaufman, L. *Chemometrics: A Textbook*; Elsevier, 1988.
- (180) Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalsky, B. R. *Chemometrics*, John Wiley & Sons, 1986.
- (181) Binstead, R. A.; Zuberbuhler, A. D. ; Spectrum Software Associates: Chapel Hill, N. C., 1993-1999.
- (182) Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuhler, A. D. *Talanta* 1985, 32, 257.
- (183) Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuhler, A. D. *Talanta* 1985, 32, 95.
- (184) Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuhler, A. D. *Talanta* 1986, 33, 943.



## **Agradecimientos**

Al Dr. Olabe, director de esta tesis, por motivarme constantemente, por su disposición a enseñar y discutir ideas y por la independencia con la que me permitió encarar este trabajo.

A Luis, que inició lo que después se convertiría en este trabajo, por transmitirme su experiencia y por su permanente entusiasmo.

A Alejandro, por haberme acercado al grupo y por muchísimos años de amistad.

A Paula, Vicente y Ale, con los que compartí esta experiencia.

A Sergio, Federico y Pablo que me permitieron colaborar con su trabajo y aprender de ellos.

A Fabio, Zulema, Marcia, Martín, Julián, Betty y María, por los momentos que pasamos juntos.

A mis alumnos, que me enseñaron lo mucho que me falta aprender.

A Carlos, por las charlas de pasillo.



Al Vasco, Marie y Ale, por las incontables horas invertidas en la revisión y edición de este manuscrito.

Al Prof. W. Kaim, por brindarme la posibilidad de trabajar en su grupo.

Al Prof. A. B. P. Lever, por todo lo que aprendí en mi estadía en Toronto y por la discusión de muchos de los temas expuestos en este manuscrito.

A Ebi, Tom, Marcus y Michael, mis compañeros en Stuttgart.

A mis compañeros del DQIAyQF.

A Jan Fiedler, por la espectroelectroquímica del  $[(NC)_5Os-pz-Os(CN)_5]^{n-}$ .

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, donde se realizó este trabajo.

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

A las autoridades de Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física y del INQUIMAE por el apoyo brindado a este trabajo.

A GTZ, que financió mis estadías en Alemania.

A Rober, Hugo, Ari y Ceci, por su amistad y su apoyo permanente.

A mi madre, por comprenderme, motivarme y ayudarme siempre.

A Mariela, por brindarme su energía y por su increíble paciencia para soportarme estos últimos meses.

A todos los que seguramente olvido, y que hicieron posible que yo llegara a este momento.

