

Tesis de Posgrado

Control de la transferencia electrónica en compuestos de valencia mixta

Parise, Alejandro Rubén

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. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

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

Cita tipo APA:

Parise, Alejandro Rubén. (). Control de la transferencia electrónica en compuestos de valencia mixta. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3266_Parise.pdf

Cita tipo Chicago:

Parise, Alejandro Rubén. "Control de la transferencia electrónica en compuestos de valencia mixta". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. .
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3266_Parise.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Control de la transferencia
electrónica en compuestos de
valencia mixta**

Autor: Alejandro Rubén Parise
Director: José Antonio Olabe Iparraguirre

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

4/2000

Resumen

En esta Tesis se investiga el efecto del solvente en la estructura electrónica de los complejos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, y en las propiedades de valencia mixta de dímeros binucleares conteniendo fragmentos $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{n-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{n-}$. También se estudia el proceso de transferencia electrónica en dímeros de intervalencia asimétricos.

Los coligandos CN^- participan de interacciones ácido base con el solvente. En los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, este fenómeno incrementa el grado de mezcla π entre el Fe y el ligando L, reduce la energía de las transferencias de carga metal-ligando y vuelve más negativos los potenciales redox de las cuplas $[\text{M}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{n-}$. La espectroscopía Stark de estos complejos permite cuantificar el grado de mezcla π metal-L, dentro del modelo de dos estados electrónicos. Se determina que los ligandos L más pequeños permiten un mayor solapamiento con el metal que los grandes, e inducen mayor mezcla. Para interpretar teóricamente el efecto del solvente en los espectros electrónicos y el grado de interacción π se usa el método semiempírico ZINDO junto con un modelo de cargas puntuales que rodean al complejo y simulan la presencia del solvente.

Se estudia el mecanismo de oxidación del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{n-}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en el dímero $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)\text{-imidazolato-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, mediado por el isómero electrónico $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)\text{-imidazolato-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. El fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ participa de interacciones específicas con el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Esta interacción, junto con la isomerización, es responsable de la mayor velocidad de reacción en comparación con el ataque directo del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ al centro $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{n-}$.

El efecto de los solventes apróticos sobre los dímeros de intervalencia $[(\text{CN})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-L-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ también fomenta mezcla π entre los metales y el ligando puente L. En acetonitrilo, el dímero con $\text{M} = \text{Fe}$ y $\text{L} = \text{piracina}$ presenta un comportamiento cercano al de Clase III (Robin y Day). El espectro IR en la zona de $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ de este dímero es dependiente del tipo de solvente, puesto que el tiempo de la isomerización electrónica es variable (10^{-10} a 10^{-12} s) e interfiere con las vibraciones de los cianuros. Se usa un modelo de tres estados electrónicos para interpretar el efecto del solvente en las propiedades de intervalencia, en especial el ensanchamiento de las bandas vibracionales.

Palabras clave: compuestos de coordinación, valencia mixta, solvatocromismo, delocalización, transferencia electrónica.

Abstract

This thesis is about how the solvent affects the electronic structure of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ complexes and the mixed valence properties on the binuclear dimers with $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{n-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{n-}$ fragments. The electron transfer process in intervalence asymmetric dimers is also investigated.

CN^- coligands participate in acid-base interactions with the solvent. In $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ complexes, this effect increases the degree of π mixing between the Fe and the ligand L, reducing the energy of the metal-to-ligand charge transfer, and shifting the redox potential of the $[\text{M}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{n-}$ process to more negative values. The Stark spectroscopy of these complexes allows measuring the degree of π mixing metal-L, under two electronic states model framework. Smaller ligands L allow a better overlap with the metal than bigger ones. In order to understand theoretically the solvent effect on the electronic spectra and degree of mixing ZINDO method is used with a point charge model that simulates the solvent.

The oxidation of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{n-}$ in $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)\text{-imidazolato-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is also investigated. The reaction is mediated by the electronic isomer $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)\text{-imidazolato-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^-$. The $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ fragment participates in specific interactions with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. This interaction and the isomerization, is responsible of the bigger reaction rate compared with the direct attack to the $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{n-}$.

The effect of aprotic solvents on the intervalence dimers of the type $[(\text{CN})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-L-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ also induces π mixing between metals and bridge ligand L. In acetonitrile the dimer with $\text{M} = \text{Fe}$ and $\text{L} = \text{pirazine}$ presents a near Class III (Robin and Day) behavior. The IR spectrum around $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ stretching depends on the solvent, because the electronic isomerization time is variable (10^{-10} a 10^{-12} s) and interferes with the cyanide vibrations. A three-state model is used to explain the solvent effect of mixed valence properties, specially the vibrational bands broadening.

Keywords: coordination compounds, mixed valence, solvatochromism, delocalization, electronic transfer.

Indices

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
§0.A ¿Qué es valencia mixta?	1
§0.B Transferencia de electrones.	2
§0.C Clasificación de Robin y Day.	4
§0.D Modelo de Hush.	6
§0.E Curvas de energía potencial.	8
§0.F Transición entre las Clases II y III.	9
§0.G Objetivos y plan de Tesis.	10
CAPÍTULO 1 – Estructura de los monómeros $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	13
§1.A Introducción.	13
§1.B Efecto de solvente. Antecedentes.	14
§1.C Escalas de solventes.	15
§1.D Modelo de dos estados.	20
§1.E Efecto Stark.	22
§1.F Ecuaciones de electroabsorción.	24
§1.G Momentos dipolares en el modelo de dos estados.	26
§1.H Efecto de solvente sobre la electroquímica.	29
§1.I Efecto de solvente sobre la MLCT.	30
§1.J Efecto de solvente sobre la LMCT.	32
§1.K Otros efectos de medio.	34
§1.L El metilpiracinio.	37
§1.M Medida del solapamiento orbital metal-L	39
§1.N Cuantificación del grado de mezcla metal-L	41
§1.O Descripción de los espectros Stark.	41
§1.P Parámetros adiabáticos.	43
§1.Q Parámetros diabáticos.	44
§1.R Coeficientes de mezcla y Hml.	46
§1.S Relaciones entre momentos dipolares.	48
§1.T Modelo de Hush vs medidas de efecto Stark.	49
§1.U Relación entre ΔE_{ml} y el AN.	50
§1.V Comportamiento de μ_{tr} con el solvente.	51
§1.W Modelo teórico del efecto de solvente.	51
§1.X Discusión general del modelado.	58
§1.Y Resumen de resultados y conclusiones.	61
§1.Z Parte experimental.	64
§1.Zb Parte experimental – Stark.	66

**CAPÍTULO 2 – Reactividad e isomerización electrónica
en el $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-imidazolato-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$.**

73

§2.A	Introducción.	73
§2.B	Estructura electrónica de los monómeros de imidazolato.	75
§2.C	Formación del dímero $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{imidazolato-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$.	78
§2.D	Espectroscopía de M_{im} .	79
§2.E	Formación, disociación y estabilidad de M_{im} .	81
§2.F	Electroquímica.	83
§2.G	Espectroelectroquímica.	83
§2.H	Mecanismos de oxidación de monómeros $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5\text{L}]$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.	85
§2.I	Oxidación del dímero con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.	91
§2.J	Isomerización electrónica de M_{im} .	94
§2.K	Resumen de resultados y conclusiones.	96
§2.L	Parte experimental.	97

**CAPÍTULO 3 – Estructura e isomerización electrónica
en dímeros $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-L-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$.**

101

§3.A	Introducción.	101
§3.B	Electroquímica.	104
§3.C	Comunicación electrónica.	106
§3.D	Espectroscopía UVVisibleNIR.	111
§3.E	Espectroscopía IR.	114
§3.F	Modelado del espectro vibracional.	123
§3.G	Robustez y fuerza localizante.	127
§3.H	Transferencia electrónica en el modelo de dos estados.	130
§3.I	Transferencia electrónica en el modelo de tres estados.	132
§3.J	¿Porqué aparece la respiración de la piracina en el IR?	135
§3.K	Resumen de resultados y conclusiones.	138
§3.L	Parte experimental.	139

CONCLUSIONES

143

BIBLIOGRAFÍA

147

INDICE DE FIGURAS

Figura 0.1 Estructura del Rojo de Wolfram	1
Figura 0.2 Polarización del dieléctrico para un par iónico de intervalencia y su isómero electrónico con estados de oxidación intercambiados.	3
Figura 0.3 Representación de una unión no polar por mezcla de orbitales de igual energía, y una unión polar por mezcla de orbitales de diferente energía.	5
Figura 0.4 Curvas de energía de los estados fundamental y excitado, a diferentes valores de acoplamiento entre Ψ_1 y Ψ_2 .	8
Figura 0.5 Estructuras de los ligandos que usaremos a lo largo de la Tesis.	10
Figura 1.1 Espectros electrónicos del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}2,6\text{-dmpz}]^{3-}$ en diferentes solventes.	14
Figura 1.2 Potenciales redox de la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-}2,6\text{-dmpz}]^{3-}$ vs fracción molar de agua en una mezcla agua-acetonitrilo.	14
Figura 1.3 Energía de la MLCT del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}2,6\text{-dmpz}]^{3-}$ vs fracción molar de agua en una mezcla agua-acetonitrilo.	14
Figura 1.4 Diagrama de orbitales simplificado para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ e influencia de los solventes aceptores en la MLCT y el E^0 .	15
Figura 1.5 Diagrama de orbitales simplificado para los complejos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)\text{L}]^{n+}$ e influencia de los solventes dadores en la MLCT y el E^0 .	15
Figura 1.6 Representación esquemática de las interacciones soluto (dador) y solvente (aceptor).	18
Figura 1.7 Diagrama del modelo de dos estados aplicado a los sistemas $[\text{MX}_5\text{L}]$	21
Figura 1.8 Desplazamiento de carga a consecuencia de la transición electrónica.	22
Figura 1.9 Ensanchamiento del espectro electrónico a consecuencia de la interacción del $\Delta\mu_{fe}$ con el campo aplicado.	23
Figura 1.10 Efecto de la polarizabilidad de la molécula en el espectro Stark.	24
Figura 1.11 Espectros convencional y Stark del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy}]^{3-}$ en vidrio de agua-glicerol 50% a 77°K.	25
Figura 1.12 Dependencia de la señal de electroabsorción con el campo eléctrico aplicado para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy}]^{3-}$ $\lambda = 450$ nm.	26
Figura 1.13 Cambios de momento dipolar en el modelo de dos estados.	27

Figura 1.14 Esquema de la reorganización de carga durante una MLCT.	28
Figura 1.15 Correlación entre E^0 y el AN del solvente para complejos con diferente contenido de cianuro (mezcla de agua y acetonitrilo de AN conocido).	29
Figura 1.16 Correlación entre las pendientes de las rectas de la Figura 1.15 y el número de cianuros del complejo.	29
Figura 1.17 Valores de E^0 vs AN para $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{-1/2}$.	30
Figura 1.18 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ (L = pz, inic, cnpy, tbpy) vs la E_{MLCT} del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{py}]^3$, en diferentes solventes.	30
Figura 1.19 Valores de E_{MLCT} para complejos $[\text{MX}_5\text{L}]$ en agua.	31
Figura 1.20 Valores de E_{MLCT} vs AN para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^3$ y $\text{TBA}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]$	32
Figura 1.21 Diagrama de estados y efecto del solvente para las especies $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ y $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	32
Figura 1.22 Esquema de las interacciones soluto-solvente según el estado de oxidación del metal en el $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$.	33
Figura 1.23 E_{MLCT} vs AN para complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	37
Figura 1.24 Cambio de asignación para la transición del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^n$	38
Figura 1.25 Diagrama de orbitales para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^n$ según Zwickel y Creutz.	38
Figura 1.26 Valores de E_{MLCT} vs AN para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^2$, $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^2$ (banda de mayor energía), en cm^{-1} .	39
Figura 1.27 Solapamiento " d_{yz} "- π^* en función de la participación del metal.	40
Figura 1.28 Espectro del $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^2$ en agua.	41
Figura 1.29 Espectros Stark de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$	42
Figura 1.30 Valores de $\Delta\mu_{fc}$ en función del solvente a 77°K, para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$	44
Figura 1.31 Valores de $\Delta\mu_{fc}$ en función del AN* a 77°K.	44
Figura 1.32 Cociente $\Delta\mu_{ml}/r_{d\pi}$ vs el AN*. para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	45
Figura 1.33 Esquema de la redistribución de carga delocalizada en el solvente durante la MLCT.	46
Figura 1.34 Variación del c_1^2 en función del AN* para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	46
Figura 1.35 Variación del H_{ml} en función del AN* para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	47

Figura 1.36 Variación del H_{ml} en función del ΔE_{ml} para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	47
Figura 1.37 Relación entre $\Delta\mu_{fe}$, $\Delta\mu_{ml}$ y μ_{tr} , de acuerdo al modelo de dos estados, en función de c_1^2 .	48
Figura 1.38 Relación entre ΔE_{ml} y el AN* del solvente.	50
Figura 1.39 Relación entre ΔE_{fe} y ΔE_{ml} cuando H_{ml} es fijo y variable.	50
Figura 1.40 Valores de μ_{tr} y ΔE_{ml} en los tres vidrios para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$.	51
Figura 1.41 Modelo de Onsager para solvatación de sustancias.	52
Figura 1.42 Transiciones MLCT calculadas según ZINDO graficadas vs $1/d$.	53
Figura 1.43 Valores de $\Delta\mu_{fe}$ y μ_{tr} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados por ZINDO para las MLCT.	54
Figura 1.44 Representación gráfica de los orbitales frontera del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ a tres distancias d .	55
Figura 1.45 Valores de $\Delta\mu_{hl}$ y μ_{fe} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados según ZDO.	56
Figura 1.46 Esquema de la repolarización del ligando L y el cianuro trans.	56
Figura 1.47 Coeficiente del orbital d_{yz} (al cuadrado) en los orbitales frontera del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$.	57
Figura 1.48 Coeficientes (al cuadrado) de los orbitales pz de nitrógeno terminal del mpz^+ y nitrógeno del cianuro trans, en función del coeficiente (al cuadrado) del orbital d_{yz} del Fe.	57
Figura 1.49 Correlación entre la energía del LUMO del solvente y el AN	59
Figura 1.50 Correlación entre la energía del HOMO del solvente y el DN	59
Figura 1.51 Esquema de la celda de medida para espectros Stark.	66
Figura 1.52 Esquema del montaje de la celda para medir espectros Stark.	68
Figura 1.53 Esquema del espectrofotómetro para efecto Stark.	69
Figura 2.1 Espectros de las especies $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-ImH}]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-ImH}]^{2-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-Im}]^{3-}$.	75
Figura 2.2 Diagrama simplificado de orbitales moleculares para los monómeros $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_5\text{Im}]^n$. Se indica el cambio al protonar el imidazol y al cambiar de metal.	76
Figura 2.3 Energía y superficies de isodensidad ($\delta = 0.045e$) de los orbitales π_1 y π_2 del imidazolato.	77

Figura 2.4 Titulación de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ a pH = 10.8 con alícuotas de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$.	78
Figura 2.5 Espectro de M_{Im} .	78
Figura 2.6 Absorbancia a $\lambda = 820$ nm de la titulación de la Figura 2.4	78
Figura 2.7 Voltametrías de onda cuadrado de la titulación de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ a pH = 10.8 con alícuotas de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$.	78
Figura 2.8 Comparación del espectro de M_{Im} con el de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im}]^{2+}$.	79
Figura 2.9 Voltametría de pulso cuadrado de O_{Im} .	83
Figura 2.10 Espectros de la oxidación de M_{Im} a O_{Im} .	83
Figura 2.11 Espectro de O_{Im} .	84
Figura 2.12 Comparación de espectro de O_{Im} con el de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im}]^{2+}$.	84
Figura 2.13 Comparación de espectro de O_{Im} con el de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-ImH}]^{2-}$.	84
Figura 2.14 Espectros de la reducción de M_{Im} a R_{Im} .	84
Figura 2.15 Valores de $\ln(k_{\text{et}})$ vs E^0 para el fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ en los dímeros de la Tabla 2.7	89
Figura 2.16 Ciclo termodinámico para estimar el valor de K_{is} .	94
Tabla 2.17 Valores de E^0 y k_{et} para la oxidación de las cuplas $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^n$ ($\text{L} = [\text{MX}_5\text{L}]$)	95
Figura 3.1 Espectros UV-Visible-NIR convencional y Stark del CT.	102
Figura 3.2 Interpretación del ancho de las banda de intervalencia.	103
Figura 3.3 Valores de E^0_1 y E^0_2 (Δ) para el sistema $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy-Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$ en diferentes solventes.	104
Figura 3.4 Valores de E^0_1 y E^0_2 para el sistema $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$ en diferentes solventes.	104
Figura 3.5 Valores de ΔE_c vs AN para el sistema $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$ en diferentes solventes.	106
Figura 3.6 Esquema de retrodonación π en el dímero CT.	107
Figura 3.7 Correlación entre $\text{p}K_a$ y E^0 para los $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.	109
Figura 3.8 Correlación entre ΔE_c y E^0_1 para los $[(\text{CN})_5\text{M-pz-M}(\text{CN})_5]^{5-}$.	111
Figura 3.9 Espectroelectroquímica UV-Visible del $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-L-Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$.	111

Figura 3.10 Espectroelectroquímica UV-Visible del $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{-L-Ru}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$	111
Figura 3.11 Comparación de las bandas de intervalencia del ion CT y el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)\text{-4,4'-bpy-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{+5}$.	112
Figura 3.12 Banda de intervalencia del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en acetonitrilo, comparado con el CT.	112
Figura 3.13 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en metanol.	114
Figura 3.14 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en dimetilacetamida.	115
Figura 3.15 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en acetonitrilo.	115
Figura 3.16 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en acetonitrilo.	116
Figura 3.17 Interpretación del comportamiento de las dos bandas ν_{CN} del dímero de intervalencia en metanol.	116
Figura 3.18 Espectroelectroquímica IR en la zona de la respiración de la piracina. $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]^{5-}$ en metanol.	116
Figura 3.19 Espectroelectroquímica IR en la zona de la respiración de la piracina. $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]^{5-}$ en dimetilacetamida.	116
Figura 3.20 Coalescencia de las señales en RMN.	117
Figura 3.21 Intercambio de carbonilos en el $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$	117
Figura 3.22 Coalescencia del espectro IR del $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ en función de la temperatura.	118
Figura 3.23 Respiración de la piracina y descomposición en dos grupos de movimientos nucleares.	119
Figura 3.24 Dipolo oscilante de la respiración asimétrica de la piracina.	119
Figura 3.25 Representación de un dímero de intervalencia localizado espacialmente y delocalizado espacialmente.	121
Figura 3.26 Espectro modelado de un $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constantes de isomerización k_{is} en el rango 10^{10} s^{-1} a 10^{12} s^{-1} entre 1000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} .	125
Figura 3.27 Espectro modelado de un $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constante de isomerización k_{is} en el rango 10^{10} s^{-1} a 10^{12} s^{-1} entre 1000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} .	125
Figura 3.28 Espectro modelado de un $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constante de isomerización k_{is} en el rango 10^{10} s^{-1} a 10^{12} s^{-1} en la zona de la respiración de la piracina.	126

- Figura 3.29 Espectro modelado de un $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constante de isomerización k_{is} en el rango 10^{10} s^{-1} a 10^{12} s^{-1} a frecuencias bajas (1-100 cm^{-1}). 126
- Figura 3.30 Espectro modelado de un $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constante de isomerización $k_{\text{is}} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ a frecuencias bajas (1-100 cm^{-1}), para diferentes intensidades del dipolo de intervalencia. 126
- Figura 3.31 Espectro del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en metanol sin electrolito adicional. 127
- Figura 3.32 Energía de los tres estados adiabáticos del Hamiltoniano H_3 . (a) $H_{\text{ml}} = 500 \text{ cm}^{-1}$, (b) $H_{\text{ml}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$. 135
- Figura 3.33 Composición del estado fundamental de la Figura 3.32, en función de Δq . (a) $H_{\text{ml}} = 500 \text{ cm}^{-1}$, (b) $H_{\text{ml}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$. 135
- Figura 3.34 Aproximación de la distribución de valores de Δq (a) $H_{\text{ml}} = 500 \text{ cm}^{-1}$, (b) $H_{\text{ml}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$. 135
- Figura 3.35 Relación entre los coeficientes de mezcla de la Figura 3.32 y el espectro IR en la zona de los cianuros. 137

INDICE DE TABLAS

Tabla 0.1 Clasificación de Robin y Day	4
Tabla 1.1 Potenciales redox de la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ en diferentes solventes.	14
Tabla 1.2 - Comportamiento de E_{MLCT} y E^0 para complejos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ en diferentes solventes.	15
Tabla 1.3 Números aceptores (AN) de solventes comunes.	16
Tabla 1.4 Números dadores (DN) de solventes comunes.	16
Tabla 1.5 Valores de E^0 para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en diferentes solventes.	30
Tabla 1.6 Comparación entre los pK_a del CN^- trans en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ y el de los ligandos L libres.	30
Tabla 1.7 Comparación entre los valores de pK_a del ligando libre y la pendiente de la curva E^0 vs AN de la Figura 1.17.	30
Tabla 1.8 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en solventes a 298°K y vitrificados a 77°K (AG = vidrio agua-glicerol 50%, THF = THF/butironitrilo 50%).	34
Tabla 1.9 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en función de la concentración de cationes.	34
Tabla 1.10 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en LiCl 10 M a 298°K y 77°K.	35
Tabla 1.11 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ a 25°C y 90°C.	35
Tabla 1.12 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n-}$ a 298°K y 77°K en vidrio agua-glicerol 50%.	36
Tabla 1.13 Máximos de absorción en cm^{-1} para las MLCT de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en diferentes solventes (se incluye la LMCT del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$).	37
Tabla 1.14 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$, $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ (banda de mayor energía), en diferentes solventes, en cm^{-1} .	39
Tabla 1.15 Valores de E_{MLCT} para los complejos de metilpiracinio, en el mínimo de la curva E_{MLCT} vs AN.	40
Tabla 1.16 Valores promedio de A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , y C_2 que surgen del ajuste a la ecuación [1.29] para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$.	43
Tabla 1.17 Parámetros adiabáticos del modelo de dos estados que surgen de los espectros convencional y Stark.	44

Tabla 1.18 Parámetros diabáticos del modelo de dos estados que surgen de los espectros convencional y Stark.	45
Tabla 1.19 Valores de c_l^2 y H_{ml} para los complejos estudiados.	47
Tabla 1.20 Transiciones MLCT calculadas según ZINDO para complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ en función de la distancia de las cargas puntuales.	53
Tabla 1.21 Extrapolación al vacío de las E_{MLCT} experimentales y valores predichos por ZINDO para los mismos complejos en el vacío.	54
Tabla 1.22 Valores de $\Delta\mu_{fe}$ y μ_{tr} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados por ZINDO para las MLCT.	54
Tabla 1.23 Frecuencia de vibración del NO^+ en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en función del solvente (experimental), y en función de la constante dieléctrica del medio (cálculo DFT).	56
Tabla 2.1 Máximos de absorción para las transiciones LMCT_1 y LMCT_2 en los monómeros de imidazol e imidazolato.	76
Tabla 2.2. Valores de μ_{tr} en eÅ para las transiciones de la Figura 2.1 y Tabla 2.1.	77
Tabla 2.3 Comparación de las transferencias de carga para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ y M_{Im} .	80
Tabla 2.4 Comparación de los parámetros de las bandas de intervalencia de varios compuestos conteniendo fragmentos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$.	81
Tabla 2.5 Constantes para las reacciones de formación y disociación de los dímeros $[\text{RuL-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^n$.	82
Tabla 2.6 Valores de E^0 y k_{et} para la oxidación de los $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5\text{L}]$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.	88
Tabla 2.7 Valores de E^0 $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ en función del pKa del ligando coordinado al $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$	94
Tabla 2.8. Valores de E^0 y k_{et} para la oxidación de las cuplas $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^n$ ($\text{L} = [\text{MX}_5\text{L}]$)	95
Tabla 3.1 Efecto de la carga positiva remota en L para complejos $[\text{MX}_5\text{L}]$	108
Tabla 3.2 Valores de pKa para los pares libres de la pz libre y coordinada.	109
Tabla 3.3 Resumen de la información electroquímica de los monómeros y dímeros, discriminada por efectos σ y π .	110
Tabla 3.5 Parámetros relevantes de las bandas de intervalencia de los dímeros $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5+}$.	112
Tabla 3.4 Resumen de la información espectroscópica ($\text{M}(d^6) \rightarrow \pi^*_{pz}$) de los dímeros $[\text{M}(\text{CN})_5\text{-pz-M}(\text{CN})_5]^n$.	113

Tabla 3.6 Frecuencias de vibración C=N en compuestos cianurados.	114
Tabla 3.7 Resolución temporal de diversas técnicas experimentales.	117
Tabla 3.8 Comparación de datos electroquímicos del CT con el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$.	129
Tabla 3.9 Composición del estado fundamental (equivalente a c_1^2) en el modelo de dos estados a diferentes valores de H_{ml} y ΔE_{ml} .	131
Tabla 3.10 Efecto de H_{ll} y H_{ml} sobre la composición del estado fundamental en el modelo de tres estados.	133
Tabla 3.11 Efecto de $\Delta E_{23,32}$ sobre la composición del estado fundamental en el modelo de tres estados con H_{ll} fijo en 25000 cm^{-1} .	134
Tabla 3.12 Efecto de $\Delta E_{23,32}$ sobre la composición del estado fundamental en el modelo de tres estados con H_{ml} fijo en 3000 cm^{-1} .	134

Introducción

§0.A - ¿Qué es valencia mixta?

Valencia mixta denota la condición de algunas sustancias químicas en las que un cierto metal está presente en más de un estado de oxidación.¹

La propiedad inicialmente más llamativa de estas sustancias fue su fuerte coloración, y el hecho que los compuestos usados para sintetizarlas fuesen generalmente incoloros. De hecho, los nombres comunes de los primeros compuestos de intervalencia hacen referencia a esa propiedad: *rojo* de Wolfram² (Figura 0.1), *sal verde* de Reihlen*, *azul* de Prusia.³ Este último es, además, uno de los primeros complejos de coordinación informados en la bibliografía química.

A principios del siglo XX era aceptado que la presencia simultánea de metales en diferentes estados de oxidación era la condición distintiva de este conjunto de sustancias. El *color* de los compuestos de intervalencia fue explicado hacia 1922 de una forma que aún hoy mantiene cierta vigencia:⁴

“...es posible que la acción de este cromóforo puede ser explicada por el intercambio de electrones negativos entre los átomos que difieren en la valencia {estado de oxidación}... al pasar de una valencia a otra, un átomo toma o cede uno o más electrones; si suponemos que los átomos...continuamente realizan ese intercambio de electrones en lugar de retener valencias fijas individuales, la luz que pasa a través de esas moléculas es afectada de alguna manera, y por lo tanto se produce color u opacidad”.

A mediados del siglo XX, con el auge de la física del estado sólido, se descubrieron las conexiones entre la *conductividad eléctrica* (transporte de electrones) y las propiedades de valencia mixta de algunos óxidos como el $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, conocidos como “semiconductores controlados por valencia”.⁵ El comportamiento *magnético* de sustancias como los óxidos de hierro también está vinculado a las propiedades de valencia mixta, puesto que generalmente estos compuestos presentan electrones desapareados y son paramagnéticos.¹

Sin embargo, pese a la importancia básica y tecnológica de los hallazgos relacionados con los sólidos de intervalencia, hasta fines de los '60 no se reconoció que estos compuestos podían tener propiedades distintivas e interesantes

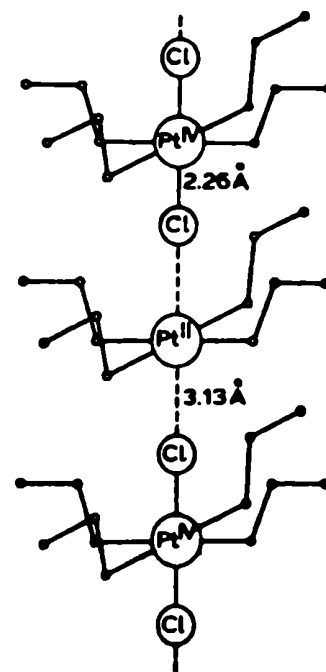


Figura 0.1 Estructura del Rojo de Wolfram²

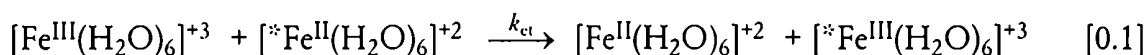
* Igual al rojo de Wolfram, pero con Br en lugar de Cl.

como una clase de sustancias con identidad propia, en lugar de ser ejemplos individuales encontrados de manera fortuita.⁶ En ese momento, aparecen dos importantes trabajos de revisión que clasifican y modelan las propiedades de los compuestos de valencia mixta: el de Robin y Day¹ (§0.C) y los de Hush^{7,8} (§0.D).

§0.B - Transferencia de electrones

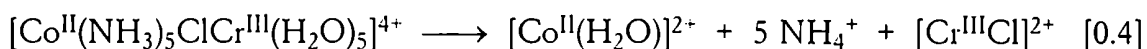
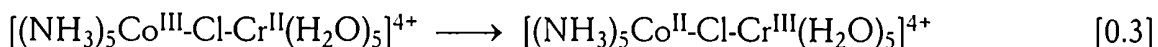
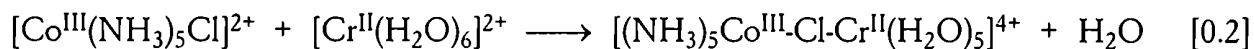
Durante la década del '50 H. Taube y R. Marcus* comenzaron a indagar experimental y teóricamente cómo ocurrían las reacciones de transferencia de electrones *en solución*.

Por un lado, la disponibilidad de metales de transición marcados isotópicamente en los '50 permitió medir las constantes de velocidad de las reacciones redox denominadas de autointercambio ($\Delta G = 0$)



y mostrar que, dependiendo del metal, los valores de k_{et} diferían en varios órdenes de magnitud. Descontado el efecto electrostático para acercar los reactivos de igual carga, la disparidad de velocidades estaba vinculada a la variación que experimentaba la geometría del complejo con el cambio del estado de oxidación. Si las distancias metal-ligando cambiaban mucho con la oxidación o reducción, la reacción era lenta.⁹

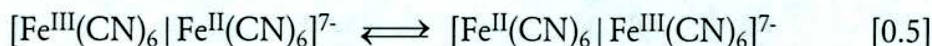
Por otro lado, el conocimiento de la labilidad de los iones metálicos le permitió a Taube diseñar experiencias para distinguir entre dos clases de mecanismos redox,⁹ identificados como transferencia de electrones por *esfera externa* [0.1] y por *esfera interna*^{10,11}



Por su parte, Marcus observó que algunos procesos como la transferencia de electrones ocurrían a través de intermediarios en los cuales los dipolos del solvente no estaban en equilibrio electrostático con el campo eléctrico generado por los reactivos.¹²

* Ambos premios Nobel de Química en 1983 y 1994, respectivamente.

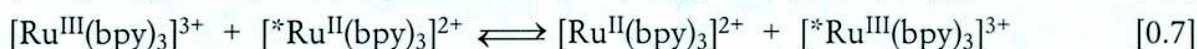
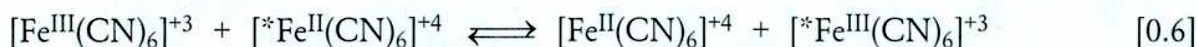
La polarización del medio dieléctrico (solvatación) que generan dos iones en una reacción redox



depende de si la distribución electrónica es la de los reactivos o la de los productos (existe una polarización de equilibrio para cada uno de esos dos estados, Figura 0.2). Marcus trabajó alrededor de la idea que el dieléctrico debía reorganizarse antes que ocurriese [0.5]; es decir, la disposición del solvente alrededor de los reactivos tenía que reorganizarse y parecerse a la de los productos antes que los reactivos pudiesen intercambiar el electrón. Esto significaba que la velocidad de [0.5] estaba vinculada a la probabilidad que tenía el solvente de alcanzar, a una cierta temperatura, una polarización de no-equilibrio respecto de la distribución de carga de los reactivos.

Esta idea es uno de los fundamentos de lo que hoy conocemos como teoría de transferencia de electrones. En uno de sus primeros trabajos,¹² Marcus calculó el ΔG para llevar un medio *dieléctrico continuo* desde la polarización óptima para los reactivos hasta la polarización óptima para los productos, manteniendo al sistema con la distribución de carga de los reactivos; este valor suele identificarse con la letra λ . La importancia de dicho cálculo reside en que la contribución del dieléctrico a la energía de activación de [0.5] equivale exactamente a $\lambda/4$.¹³ El resto de la energía de activación proviene de los cambios geométricos del complejo, que también deben ser *previos* a la transferencia del electrón.

En los 10 años subsiguientes, Marcus extendió el modelo inicialmente presentado para reacciones en fase homogénea a las reacciones de electrodo.¹⁴ También dedujo^{14,15} que, dadas dos reacciones de autointercambio, con energías de activación $\Delta G^{\#}_{11}$ y $\Delta G^{\#}_{22}$



la reacción denominada cruzada [0.8] tenía una energía de activación $\Delta G^{\#}_{12} = 1/2\Delta G^{\#}_{11} + 1/2\Delta G^{\#}_{22} + 1/2\Delta G^0$

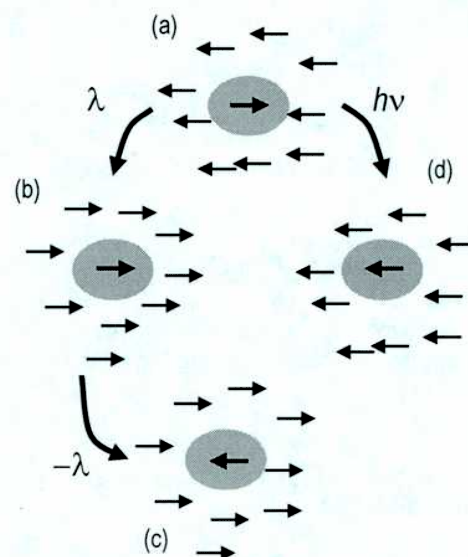


Figura 0.2 Polarización del dieléctrico para un par iónico de intervalencia (a) y su isómero electrónico con estados de oxidación intercambiados (c). En el estado intermedio (b) el solvente no está polarizado de acuerdo a la distribución electrónica del par iónico. El estado (d) representa el estado excitado por la absorción de intervalencia.

§0.C - Clasificación de Robin y Day ¹

Robin y Day propusieron una clasificación de las sustancias de valencia mixta conocidas hasta entonces (principalmente sólidos que hoy catalogaríamos como *materiales*) de acuerdo a cuánto difieren los entornos de coordinación de los metales con distinto estado de oxidación presentes en la sustancia.

La Tabla 0.1 muestra las propiedades de los compuestos pertenecientes a las tres clases definidas por Robin y Day. Mientras que en los compuestos de Clase III los metales se encuentran en entornos idénticos, los de Clase I tienen entornos geométricos completamente diferentes. Los de Clase II presenta entornos de la *misma geometría* (como en la Clase III) pero con *distancias interatómicas distintas*.

Tabla 0.1 *Clasificación de Robin y Day*

<u>Sólidos de Clase I</u>	<u>Sólidos de Clase II</u>	<u>Sólidos de Clase III</u>
Sitios dadores y aceptores con entornos de coordinación disimiles e interacción prácticamente nula.	Sitios dadores y aceptores de similar geometría (por ejemplo octaédrica) pero diferentes distancias. Presencia de ligandos puente entre metales	No se distingue diferencia entre los sitios dadores ni aceptores. Los entornos de coordinación son iguales en todos los metales del material.
El espectro es la suma de los espectros de los iones fuera del material.	Se reconocen los espectros de los iones individuales, aunque las transiciones se encuentran ligeramente desplazadas. Banda de intervalencia entre 14000 cm ⁻¹ y 27000 cm ⁻¹ , ausente en los iones individuales.	El espectro electrónico presenta banda de intervalencia, pero no se distinguen las banda de los metales individuales.
Aislantes eléctricos.	Semiconductores.	Conductores metálicos.
Paramagnéticos o diamagnéticos hasta temperaturas muy bajas (ausencia de interacción entre espines desapareados, si los hay).	Interacciones magnéticas a baja temperatura.	Los electrones desapareados se encuentran delocalizados en todo el sólido. Temperaturas de Curie altas (interacción fuertes entre espines).
Ejemplos: Co ^{II} Co ^{III} ₂ O ₄ (un compuestos conteniendo Co ^{III} octaédrico de bajo espin con Co ^{II} tetraédrico de alto espin); compuestos con metales M ⁿ /M ⁽ⁿ⁺²⁾⁺ no de transición, como Sb ^{III-V} ; Fe ₂ F ₅ ·7H ₂ O (sólido amarillo).	Ejemplos: Fe ₂ F ₅ (Fe ₂ F ₅ ·7H ₂ O deshidratado, sólido azul con posibilidad de interacción Fe-Fe, y diferentes colores dependiendo del grado de hidratación), Azul de Prusia.	Ejemplo: NaWO ₃ (bronces de tungsteno, el Na se puede cambiar por otro catión alcalino)

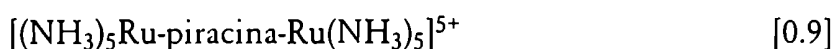
El entorno de coordinación de cada ion metálico determina electrostáticamente el nivel de energía de sus orbitales. La estructura electrónica de estos compuestos fue modelada por los autores en términos de mezcla de funciones de onda localizadas en los metales, asociadas a los orbitales atómicos. En sólidos de Clase III, como los metales se ubican en sitios idénticos, sus orbitales tienen la misma energía y la participación de cada metal en el orbi-

tal molecular extendido es la misma*. Esto es equivalente a una unión no polar, en el sentido que los orbitales de cada átomo participan en igual medida en los orbitales moleculares (Figura 0.3a).

En los compuestos de Clase II, la diferencia en los entornos de los metales es suficiente como para que la densidad electrónica esté concentrada en el metal más estabilizado por el entorno de coordinación. En esencia, este es el mismo fenómeno que ocurre cuando se forma una unión química entre dos átomos de diferente electronegatividad (Figura 0.3b); el orbital atómico más estabilizado tiene una participación mayoritaria en el orbital molecular y, por lo tanto, la densidad electrónica se desplaza hacia él. Con este modelo sencillo de estructura electrónica, fueron interpretadas la conductividad eléctrica* de los materiales de valencia mixta y sus propiedades magnéticas.

Esta clasificación geométrica también racionalizaba las propiedades cromáticas de estos compuestos. La denominada *transición de intervalencia* (la transición electrónica del metal reducido al oxidado) aparecía en el visible o en el NIR tanto en compuestos de Clase II como de Clase III. La *intensidad* de la absorción estaba relacionada con el *grado de mezcla* intermetálico: pequeña para los de Clase II y grande para los de Clase III.

Desde la publicación del trabajo de Robin y Day, y los de Hush (§0.D) se inició una línea de investigación sobre sustancias moleculares de valencia mixta (en solución) emparentadas con el azul de Prusia, siendo formalmente la primera el ion de Creutz y Taube^{16,17}



Generalmente se trata de dímeros bimetálicos conteniendo fragmentos $[\text{M}(\text{CN})_5]^{n-}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$, $[\text{M}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{n+}$, $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{n-}$, etc., con ligandos puente derivados de la piracina, 4,4'-bpy, imidazol, N_2 , O^{2-} , CN^- , etc. Estas sustancias moleculares discretas (u oligómeros) retienen la propiedad distin-

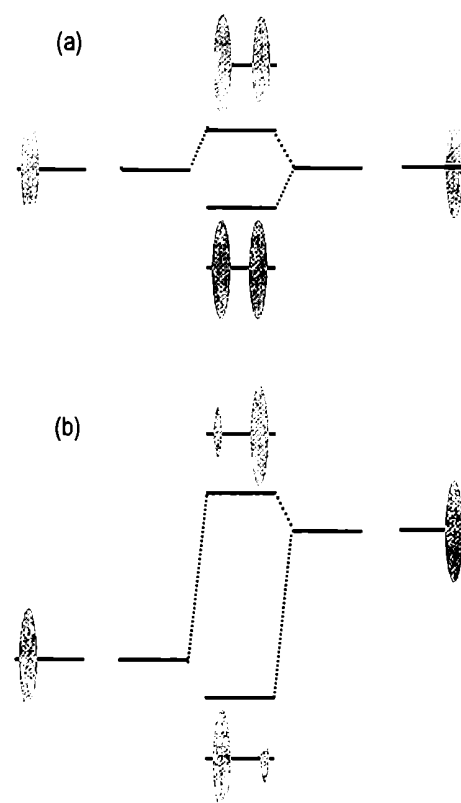


Figura 0.3 Representación de (a) una unión no polar por mezcla de orbitales de igual energía, y (b) una unión polar por mezcla de orbitales de diferente energía.

* Lo mismo ocurre en los metales (Fe^0 , Na^0 , Cu^0 , etc). En éstos, además, la cercanía de los átomos permite un solapamiento de orbitales mucho más eficiente que si estuviesen separados por otros átomos.

* Cabe aclarar que las propiedades ópticas que Robin y Day asignan a los materiales de Clase III (brillo metálico en el visible y umbral de absorción en el IR como los metales) no son las que se observan en los compuestos *moleculares* actualmente identificados como de Clase III.

tiva de los sólidos de intervalencia (metales en diferentes estados de oxidación), y además se asemejan al par iónico precursor en la reacción de transferencia de electrones [0.5]. Es decir, permiten investigar simultáneamente las causas de la delocalización electrónica y la dinámica de la transferencia de electrones, dos fenómenos relacionados. Nótese que los compuestos de Clase III son buenos conductores eléctricos (se comportan como metales) coincidentemente con que los iones metálicos por los cuales circulan los electrones tienen el mismo entorno de coordinación y por lo tanto la misma participación en el estado fundamental. En los autointercambios (§0.B), las reacciones redox son rápidas cuando la reorganización geométrica interna es pequeña, es decir, cuando los iones en los dos estados de oxidación tienen geometría similar[▲]. Esto sugiere que los electrones circulan (o se transfieren) más fácilmente cuando no hay mínimos de potencial en los cuales puedan quedar *localizados*.

§0.D - Modelo de Hush^{7,8}

Para la época en que se publicó el trabajo de Robin y Day, N. Hush presentó otro estudio sobre compuestos de valencia mixta, en el cual modelaba con más detalle las propiedades de la banda de intervalencia. En particular, resaltaba la conexión entre la transferencia electrónica térmica en compuestos de intervalencia (Marcus) y la transferencia de carga por absorción de luz (banda de intervalencia).

Hush reconoció que el ion o molécula que se ubica *entre* los metales en los compuestos de intervalencia puede tener alguna participación en la estructura electrónica de la sustancia, sea por interacciones σ o π (un anión como el Cl^- en el rojo de Wolfram, o un ligando bifílico como el cianuro en el azul de Prusia). De considerar la presencia del *punte* entre los metales, un modelo cuántico de estructura electrónica debería involucrar las interacciones entre *tres* estados (dos metales y el puente). Sin embargo, para simplificar el tratamiento, Hush redujo el problema a un modelo de *dos* estados, en el cual los dos metales interactúan directamente[▲].

[▲] La reorganización del solvente es también importante, en especial para los complejos que manejaremos en esta Tesis.

[▲] Esta suposición era razonable, puesto que casi todas las sustancias de valencia mixta conocidas en ese momento (materiales sólidos iónicos) tenían metales más cercanos que en los dímeros de intervalencia como los de esta Tesis.

Las ecuaciones del modelo de Hush para calcular el grado de mezcla y acoplamiento metal-metal a partir de la banda de intervalencia son esencialmente las ecuaciones de un modelo de dos estados electrónicos, que desarrollaremos en el Capítulo 1 y aplicaremos a los *monómeros* $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{n-\ast}$. El modelo consiste en dos funciones de onda Ψ_1 y Ψ_2 localizadas una en cada metal que, por combinación lineal, generan la función de onda total Ψ_f del sistema de intervalencia

$$\Psi_f = \alpha \Psi_1 + (1-\alpha^2)^{1/2} \Psi_2 \quad [0.10]$$

Las funciones Ψ_1 y Ψ_2 pueden ser, por ejemplo, las que describen los siguientes sistemas:

$$\Psi_1 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \quad [0.11]$$

$$\Psi_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \quad [0.12]$$

$$\Psi_1 = [(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{5-} \quad [0.13]$$

$$\Psi_2 = [(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{5-} \quad [0.14]$$

en los cuales los estados de oxidación son estrictamente los indicados, no habiendo la posibilidad en estos estados que los metales interaccionen con el puente o entre ellos[♦]. Para compuestos de Clase II, el valor de α^2 es pequeño mientras que para los de Clase III es el máximo posible ($\alpha^2 = 0.5$).

La transición electrónica entre el estado fundamental Ψ_f y el excitado Ψ_e (la banda de intervalencia) permite obtener el *acoplamiento* entre los dos metales en el estado fundamental, denominado H_{ab} , y el coeficiente de mezcla α^2 como

$$H_{ab} = 2.02 \cdot 10^{-2} (\epsilon \Delta\bar{\nu}_{1/2}/\bar{\nu}_{\text{max}})^{1/2}/r \quad [0.15]$$

$$\alpha^2 = (H_{ab}/\bar{\nu}_{\text{max}})^2 \quad [0.16]$$

En estas ecuaciones[♦], ϵ es la absorptividad molar en el máximo de la banda de intervalencia (en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), $\Delta\bar{\nu}$ el ancho de la banda (cm^{-1}) y $\bar{\nu}_{\text{max}}$ la energía en el máximo (en cm^{-1}).

Si bien las fórmulas de Hush están desarrolladas para tratar las bandas de intervalencia en *dímeros*, son de

[♦] El sistema químico modelado puede ser discreto (un dímero de intervalencia) o extendido (un sólido u oligómero de valencia mixta),

[♦] Estrictamente, interaccionan solo los estados, no los metales.

[♦] Estas ecuaciones están originalmente deducidas para valores de acoplamiento pequeños. Véase §1.D.

aplicación general a cualquier transferencia de carga donde se aplique el modelo de dos estados, sea metal-metal o metal-ligando.

§0.E - Curvas de energía potencial¹³

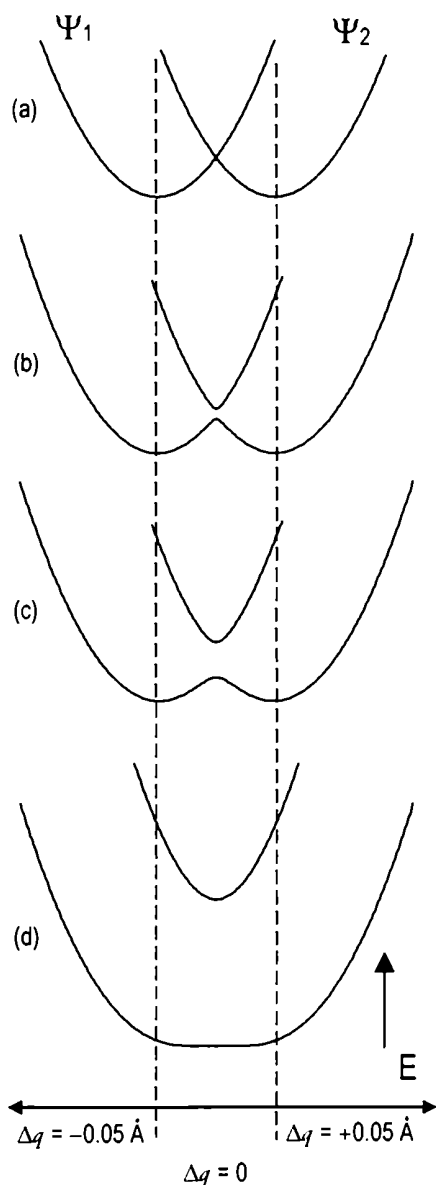


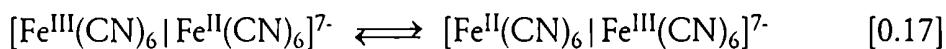
Figura 0.4 Curvas de energía de los estados fundamental y excitado, a diferentes valores de acoplamiento entre Ψ_1 y Ψ_2 .

Las energías de los estados electrónicos Ψ_1 y Ψ_2 del modelo de Hush están acoplados a los movimientos vibracionales de la molécula. Puesto que la transferencia electrónica implica cambios en la distancia de equilibrio metal-coligando, una coordenada de reacción conveniente para describir el avance del intercambio electrónico es la diferencia entre estas distancia en cada fragmento metálico,¹³ que denominaremos Δq .

Por ejemplo, en el sistema $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 | \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{7-}$ las distancias metal-coligando óptimas para cada fragmento son 1.90 \AA para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ¹⁸ y 1.95 \AA para $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$.¹⁹ Esto hace que Δq en el mínimo del estado $\Psi_1 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ valga $+0.05 \text{ \AA}$, mientras que Δq en el mínimo del estado $\Psi_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ vale -0.05 \AA . La Figura 0.4a ilustra cómo varía la energía de Ψ_1 y Ψ_2 con Δq . Los mínimos de energía corresponden al Δq óptimo de cada estado. Nótese que un cambio en Δq significa un cambio en la distancia metal-coligando en *ambos* metales.

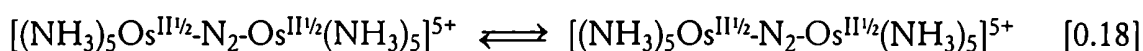
La banda de intervalencia y la transferencia de electrones ocurren porque los estados Ψ_1 e Ψ_2 interaccionan a través del término de acoplamiento H_{ab} . La composición del estado fundamental (α en [1.10]) depende de este valor, y de la separación de energías de los estados Ψ_1 y Ψ_2 . La Figura 0.4b-d muestra el efecto de diversos grados de acoplamiento en la energía de los estados fundamental y excitado, en función de Δq . Es importante reconocer que, cuando el acoplamiento es débil, transferir un electrón implica que α^2 antes de la transferencia tiene un valor cercano a cero (Ψ_f en [0.10] es esencialmente Ψ_1), mientras que después tiene un valor cercano a 1 (Ψ_f es esencialmente Ψ_2).

Cuando el estado fundamental tiene dos mínimos de energía a dos valores de Δq diferentes como en la Figura 0.4a-c, existen dos distribuciones electrónicas distintas de igual energía, que pueden interconvertirse por agitación térmica:



Este proceso de *isomerización electrónica* es similar al que ocurre en los compuestos de Clase II de Robin y Day.

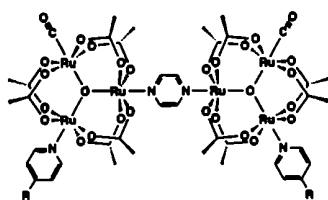
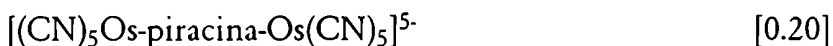
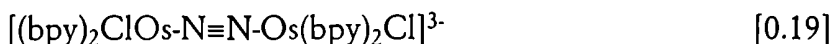
Cuando el acoplamiento H_{ab} es suficientemente grande, el estado fundamental presenta un solo mínimo en $\Delta q = 0$. Esto se corresponde con lo que sucede en los compuestos de Clase III; $\Delta q = 0$ implica que antes y después de la transferencia electrónica los entornos de coordinación del metal son los mismos, por lo tanto, el grado de mezcla en el estado fundamental es total ($\alpha^2 = 0.5$). Esta situación ocurre en algunos dímeros bimetalicos^{20,21} (o binucleares) como



§0.F – Transición entre la Clase II y III

Por la forma en que Hush derivó inicialmente las ecuaciones [0.15] y [0.16], durante casi 30 años se supuso que el modelo era aplicable solamente a compuestos de Clase II con acoplamiento débil (H_{ab} pequeño). En 1994, se obtuvo la ecuación [0.15] sin suponer acoplamiento despreciable.²²

Coincidentemente con la falta de un modelo para describir situaciones de acoplamiento mediano a fuerte, tampoco había sustancias que exhibiesen características intermedias entre las Clases II y III de Robin y Day. Sin embargo, recientemente han aparecido algunos ejemplos en los cuales la condición de localización es ambigua:²³⁻²⁵



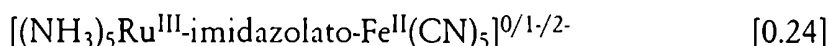
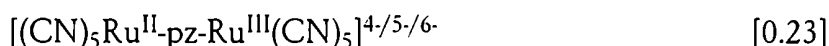
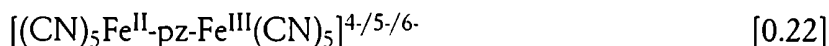
[0.21]

Estos ejemplos son importantes porque permiten estimar la constante de velocidad del proceso de isomerización electrónica, en simultáneo con la caracterización espectroscópica de la sustancia. Esta situación está notablemente ausente en la bibliografía.

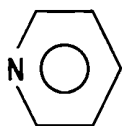
§0.G – Objetivos y plan de la Tesis

Los complejos conteniendo fragmentos $[M(CN)_5]$ y $[M(NH_3)_5]$ presentan un fuerte solvatocromismo. Esto es una manifestación de los cambios en la estructura electrónica inducidos por el solvente en el complejo. Se ha propuesto recientemente que estos cambios serían responsables que el [0.20] presente algunas características de Clase III en acetonitrilo²⁴.

En esta tesis nos proponemos investigar las propiedades de valencia mixta de los dímeros



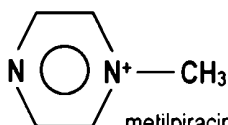
Imidazolato



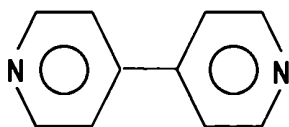
piridina, py



piracina, pz

metilpiracina, mpz⁺

4,4'-bipirina, 4,4'-bpy



4,4'-metilbipirina, 4,4'-mbpy

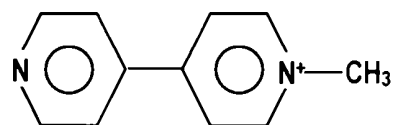


Figura 0.5 Estructuras de los ligandos que usaremos a lo largo de la Tesis.

haciendo énfasis en la relación entre estructura e isomerización electrónica, y en el efecto del solvente en las propiedades de valencia mixta de los dos primeros sistemas.

El compuesto [0.22] fue sintetizado por Ludi²⁶ hacia fines de los '70, y catalogado como de Clase II con acoplamiento débil *en agua*. Por analogía con lo que ocurre en el [0.20], es de esperar que la interacción entre los solventes apróticos y los fragmentos $[Fe(CN)_5]^{n-}$ otorgue al dímero de intervalencia características intermedias entre las de las Clases II y III. Análogamente para el [0.23].

Contenido

La Tesis está dividida en 3 Capítulos.

En el Capítulo 1 estudiaremos la estructura electrónica de los monómeros $[Fe^{II}(NC)_5L]^{n-}$, los fragmentos que usaremos para construir los dímeros de intervalencia durante el resto de la Tesis. Esta familia de complejos tiene varias similitudes con la serie $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$, debido principalmente a la misma simetría y configuración electrónica, así como a la poca diferencia en los potenciales redox. Tanto los complejos cianurados como los aminados presentan solvatocromismo y cambios en el E^0 con el solvente; esto nos permitirá obtener conclusiones *cualitativas* a cerca de la estructura electrónica de los $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$.

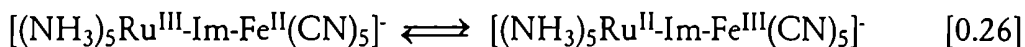
Para investigar *cuantitativamente* qué ocurre con el cambio de solvente aplicaremos dos metodologías. Por un lado, la espectroscopía Stark²⁷ permitirá determinar el grado de mezcla π entre el metal y el ligando L en el estado funda-

mental. Por otro lado, con el método ZINDO²⁸ calcularemos la estructura electrónica y modelaremos el efecto de solvente en los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$.

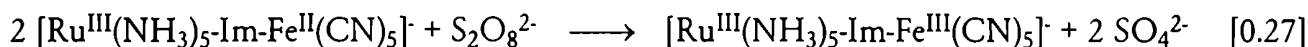
En el Capítulo 2 estudiaremos la estructura y reactividad del dímero de intervalencia (Im = imidazol)



así como el proceso de isomerización térmica



Veremos que la interacción específica por puente de hidrógeno entre los NH_3 del fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ y los oxígenos del oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tienen gran influencia en el mecanismo de la oxidación



En el Capítulo 3 estudiaremos la estructura de las especies de valencia mixta $[(\text{CN})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-L-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$, con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ y $\text{L} = \text{pz}$ y $4,4'\text{-bpy}$. Al igual que los monómeros, estos dímeros también presentan un marcado solvatochromismo. El control de la energía de los orbitales del metal con el solvente, y el consiguiente cambio en la mezcla metal-ligando-metal nos permitirá llevar el dímero de intervalencia $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ desde Clase II (en agua) hasta el límite con la Clase III (dimetilacetamida). Analizaremos cómo se comportan los potenciales redox de los centros metálicos durante la transición, la banda de intervalencia, y el espectro IR. Finalmente, analizaremos el fenómeno de intervalencia en estos complejos con un modelo de tres estados electrónicos.

La Figura 0.5 muestra las estructuras de los ligandos que usaremos en la Tesis, así como sus abreviaturas. La Figura 0.6 muestra el sistema de coordenadas que usaremos en toda la Tesis para analizar la estructura de los complejos $[\text{MX}_5\text{L}]^n$.

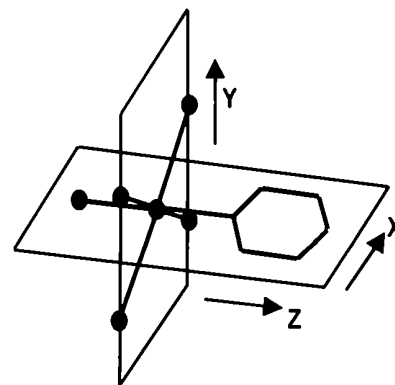


Figura 0.6 Sistema de coordenadas del sistema $[\text{MX}_5\text{L}]$.

Capítulo 1

Estudio experimental y teórico de los efectos de solvente en la familia de compuestos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$

§1.A - Introducción

El estudio de la estructura de los complejos $[M(CN)_5L]^n$ ha recibido un renovado interés debido a la obtención del $K_2[Os(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, y de la serie $[Os(CN)_5L]^n$,²⁹⁻³¹ así como al fuerte solvatocromismo que presentan los complejos cianurados.³²⁻³⁵ En comparación con la extensa presencia en la bibliografía de la serie de complejos $[Ru(bpy)_xL_y]^{n+}$ ³⁶ y $[M(NH_3)_5L]^{n+}$,³⁷ los $[M(CN)_5L]^n$ han recibido proporcionalmente menor atención y difusión.³⁸

El solvatocromismo es una consecuencia de las modificaciones que ocurren en la estructura electrónica del complejo al variar de solvente. Los cambios se pueden analizar en términos de interacción *variable* (y controlada por el solvente) entre los orbitales del fragmento $[M(CN)_5]$ y los del ligando L.^{33-35,39} Debido a que estas interacciones tienen importancia central en la química de los $[M(CN)_5L]^n$,³⁸ el estudio del efecto de solvente es un área promisoría de desarrollo en estas substancias.

El objetivo general de este Capítulo consiste en evaluar la magnitud de la interacción entre el metal y el ligando L en los monómeros $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$ (principalmente por vía π), e identificar cómo se manifiesta en los datos experimentales. Estas interacciones también ocurren en dímeros de intervalencia como $[(CN)_5Fe^{II}-L-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$, por lo que el estudio detallado de los monómeros es crucial en la interpretación del comportamiento de los dímeros.

El uso de las técnicas convencionales (espectroscopía UV-Visible y electroquímica) será complementado con espectroscopía Stark,⁴⁰ recientemente aplicada al estudio de los espectros electrónicos de complejos.^{41-44,27} Esta herramienta ha resultado muy poderosa en la determinación de la estructura electrónica de los $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$, dentro del modelo de dos estados electrónicos.²² También se realizarán cálculos con el método ZINDO²⁸ para reforzar la discusión y enriquecer el análisis del efecto de solvente.

En la Sección siguiente introduciremos el fenómeno de solvatocromismo (§1.B). Esto permitirá comprender más fácilmente la necesidad de los modelos que se detallarán posteriormente (§1.C a §1.G). En el marco de estos modelos se discuten los resultados: electroquímica (§1.H a §1.N), espectroscopía electrónica convencional y Stark (§1.O a §1.V). Después presentaremos los resultados teóricos obtenidos con ZINDO (§1.W a §1.X), y finalmente las conclusiones.

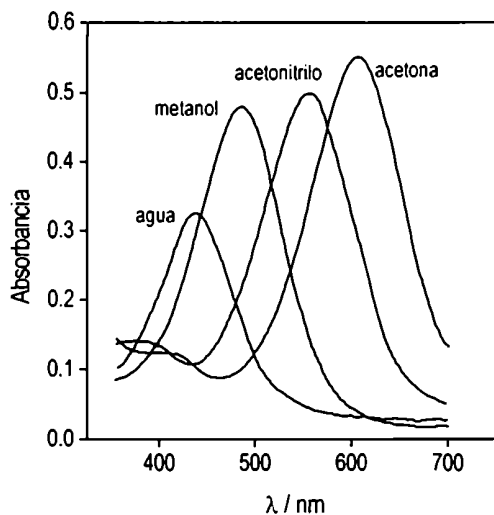


Figura 1.1 Espectros electrónicos del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-2,6-dmpz}]^{3-}$ en diferentes solventes.³⁴

Solvente	E^0, V
Aqua	+ 0.39
Metanol	- 0.06
Acetonitrilo	- 0.61
DMF	- 0.66

$I = 0.1 \text{ M TEAP}$

Tabla 1.1 Potenciales redox de la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en diferentes solventes.⁴⁵

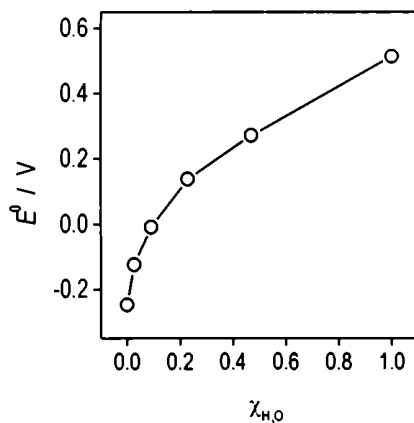


Figura 1.2 Potenciales redox de la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-2,6-dmpz}]^{3-}$ vs fracción molar de agua en una mezcla agua-acetonitrilo.³³

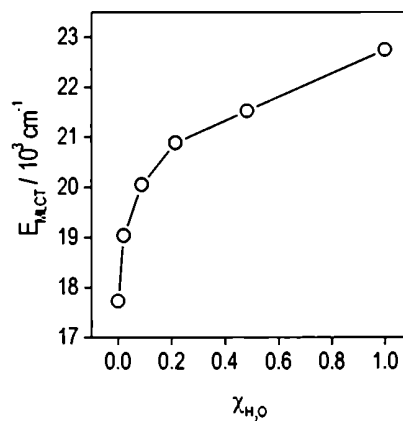


Figura 1.3 Energía de la MLCT del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-2,6-dmpz}]^{3-}$ vs fracción molar de agua en una mezcla agua-acetonitrilo.³⁴

§1.B - Efecto de solvente. Antecedentes.

Los complejos $[\text{MX}_5\text{L}]^n$ suelen presentar transiciones electrónicas en el espectro visible, denominadas transferencias de carga. Estas transiciones involucran una redistribución de densidad electrónica que puede desplazarse o bien del metal al ligando, o bien del ligando al metal; las siglas con las que se identifican a lo largo de la Tesis son, respectivamente, MLCT y LMCT*.

Las MLCT de los complejos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ experimentan corrimientos hacia el rojo en solventes apróticos respecto de agua y los alcoholes; la Figura 1.1 ilustra este fenómeno para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-2,6-dmpz}]^{3-}$.^{34,35} Simultáneamente, el potencial redox de estos complejos se vuelven más negativos, como se muestra en la Tabla 1.1 para la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.⁴⁵ Las mezclas binarias de agua y solvente orgánico presentan un comportamiento que depende de las fracciones molares de cada componente;⁴⁶ esto se refleja tanto en los potenciales redox³³ (Figura 1.2) como en la energía de la MLCT³⁴ (E_{MLCT} , Figura 1.3).

Los cambios descritos se originan en interacciones con el solvente de tipo dador-aceptor, una generalización del concepto de ácido-base en la cual el fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ funciona como *dador* de densidad electrónica y el solvente como *aceptor*.^{33-35,47} Esta interacción permite delocalizar en el solvente parte de la densidad electrónica del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$.

* Mantenemos las siglas en inglés de Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT), y Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) porque son las habituales en la bibliografía.

En consecuencia, la energía de los orbitales de este fragmento disminuye (Figura 1.4), el potencial redox de la cupla $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ se vuelve más positivo, y la MLCT se desplaza a energías mayores.

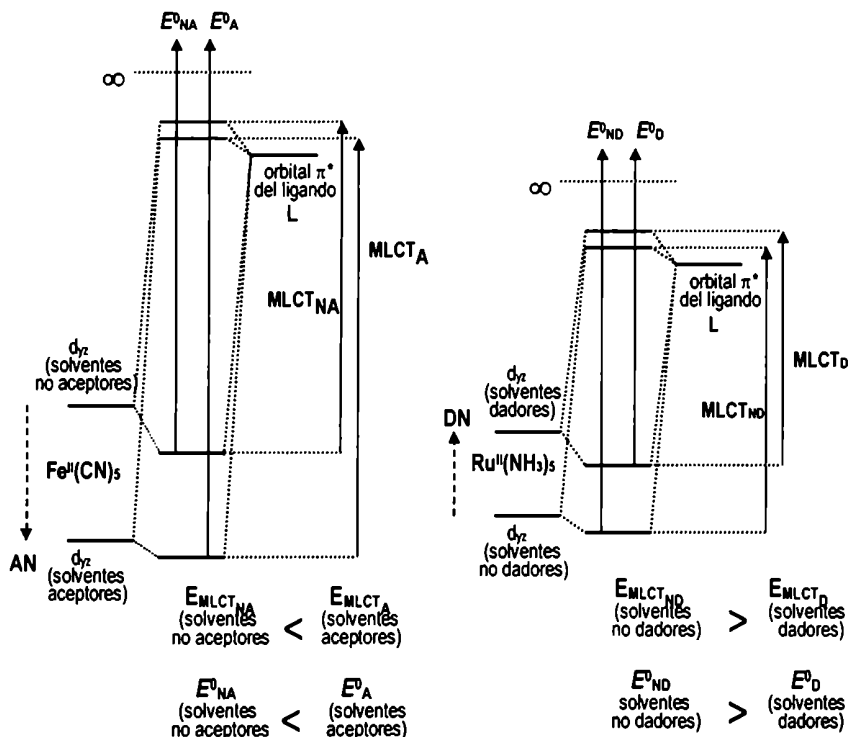


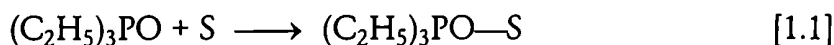
Figura 1.4 (izquierda) - Diagrama de orbitales simplificado para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ e influencia de los solventes aceptores en la MLCT y el E^0 .

Figura 1.5 (derecha) - Diagrama de orbitales simplificado para los complejos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ e influencia de los solventes dadores en la MLCT y el E^0 .

Interacciones de similar origen, pero en sentido opuesto, han sido descritas para la familia $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$,⁴⁸ en este caso, el complejo se comporta como aceptor de carga, y el solvente como dador. Los orbitales del fragmento $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ se encuentran desestabilizados por la densidad electrónica que introducen los solventes con alta capacidad dadora (agua, dmsó, trietilamina, Figura 1.5); las MLCT aparecen desplazadas a menor energía, y el complejo se vuelve más reductor (Tabla 1.2).

§1.C - Escalas de solventes

Los solventes fueron ordenados según su capacidad aceptora por V. Gutmann,^{49,50} de acuerdo al desplazamiento de la señal RMN del ^{31}P de una solución de óxido de trietil fosfina: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. Esta sustancia interactúa con el medio (solvente S) a través del oxígeno:



Solvente	$E_{\text{MLCT}}, \text{cm}^{-1}$ [$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{n+}$]
Nitrometano	22220
Acetonitrilo	21880
DMSO	20280
Solvente	E^0, V [$\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{mpz}^{n+,(n+1)+}$]
Nitrometano	>1.01
Acetonitrilo	0.94
DMSO	0.62

Tabla 1.2 - Comportamiento de E_{MLCT} y E^0 para complejos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ en diferentes solventes.⁴⁸

Solvente	AN
Hexano	0
THF (tetrahidrofurano)	8
Acetona	12.5
DMA (dimetilacetamida)	13.6
DMF (dimetilformamida)	16
Acetonitrilo	19.3
DMSO (dimetilsulfóxido)	19.3
Diclorometano	20.4
Terbutanol	27
Isopropanol	33.5
Etanol	37.1
Metanol	41.8
Agua	54.8
Acido fórmico	85
Acido trifluoracético	105.3
Acido trifluormetansulfónico	129.1

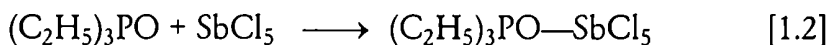
Tabla 1.3 *Números aceptores (AN) de solventes comunes.*⁴⁹

Solvente	DN
1,2-Dicloroetano	0
Nitrometano	2.7
Acetonitrilo	14.1
Acetona	17.0
THF (tetrahidrofurano)	20
DMF (dimetilformamida)	26.6
DMSO (dimetilsulfóxido)	29.8
Agua	33
Trietilamina	61

Tabla 1.4 *Números dadores (DN) de solventes comunes.*⁴⁹

transfiriendo densidad electrónica del $(C_2H_5)_3PO$ hacia el solvente. Este proceso disminuye la capacidad del oxígeno para entregar electrones al fósforo. En consecuencia, según el solvente usado, la señal de ^{31}P se encuentra a campos bajos (o altos) dependiendo de si el ^{31}P está desprotegido (o protegido).

De esta señal deriva el parámetro denominado *número aceptor*⁴⁹ (AN, Tabla 1.3), vinculado a la capacidad del solvente para recibir densidad electrónica de los solutos. Esta escala es lineal con el desplazamiento de la señal del ^{31}P , siendo arbitrariamente definido $AN = 0$ para el hexano y $AN = 100$ para el aducto $(C_2H_5)_3PO$ con $SbCl_5$ en 1,2-dicloroetano:



Con un fin análogo, se define el *número dador* del solvente⁴⁹ (DN, Tabla 1.4) en base al ΔH de la reacción [1.3] en 1,2-dicloroetano:



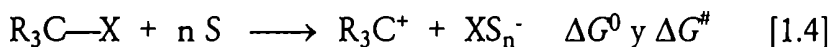
Este parámetro está vinculado con la capacidad del solvente para entregar densidad electrónica a los solutos.

En el resto de esta Sección se presentarán algunos aspectos de las interacciones soluto-solvente necesarias para comprender el análisis de los experimentos de este Capítulo.

Linealidad con la solvatación

Se ha encontrado que el $\delta^{23}Na^+$ en el espectro RMN de una solución de $NaClO_4$ varía linealmente con el DN¹⁷. A mayor capacidad dadora del solvente, el $^{23}Na^+$ está más protegido porque recibe densidad electrónica del medio. Por otra parte, el DN está definido en relación lineal al ΔH de solvatación de la reacción [1.3]. De esto se infiere que el ΔH de solvatación del Na^+ correlaciona linealmente con el $\delta^{23}Na^+$ e indirectamente con la carga desplazada del solvente hacia al catión.

Puesto que el AN está definido a partir del $\delta^{31}P$ y el tipo de interacción es análogo a la de [1.3], se puede inferir que el AN correlacionará linealmente con el ΔH de solvatación de solutos dadores (al igual que el DN con solutos aceptores). En reacciones de transferencia de haluros de alquilo, por ejemplo



se encuentra establecido ⁵² que el ΔG^0 y ΔG^\ddagger son lineales con el AN (S representa a las moléculas de solvente). Esto se atribuye a que el haluro participa en interacciones dador-aceptor con el solvente; la solvatación de la especie XS_n^- contribuye de manera lineal al ΔG^0 de [1.4]. En consecuencia, podemos aproximar

$$\Delta H = a \times AN + b \quad [1.5]$$

$$\Delta G = a' \times AN + b' \quad [1.6]$$

La linealidad entre los números de Gutmann y el ΔG de solvatación es útil para analizar la influencia del solvente en los procesos de electrodo



En una primera aproximación podemos considerar el ΔG^0 de [1.7] como la suma de la energía de ionización de $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$ (cambiada de signo), más los términos de solvatación

$$\Delta G_{\text{redox}} = I + G_{\text{solv}} \quad [1.8]$$

$$\Delta G_{\text{redox}} = I + H_{\text{solv}} - T S_{\text{solv}} \quad [1.9]$$

$$\Delta G_{\text{redox}} = -F \cdot E^0 \quad [1.10]$$

De esos términos, $-I$ es más negativo a medida que aumenta el AN, reflejando el hecho que es más difícil extraer electrones de orbitales más estabilizados. ΔH_{solv} para [1.7] es más negativo a medida que aumenta el AN porque el solvente sustrae más carga de la especie reducida y, en general, aumenta su polaridad (es decir, estabiliza más el sistema soluto-solvente en los productos). ΔS_{solv} para [1.7] es negativo, porque la mayor solvatación alrededor del complejo $[Fe^{II}(CN)_5L]^{(n-1)-}$ ordena el solvente respecto del $[Fe^{III}(CN)_5L]^{n-}$. En el balance final, los dos primeros términos son más negativos cuando el AN aumenta, mientras que el tercero tiende a contrarrestar el efecto de los dos primeros. La observación que el E^0 es más positivo a medida que aumenta el AN indica que los efectos de la entropía a temperatura ambiente están sobrecompensados por los términos de energía. De ahora en más estos términos no se analizarán por separado y se considerará el E^0 como una magnitud linealmente relacionada con la energía de ionización del $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$.

Origen de las interacción dador-aceptor

Junto con la introducción de los números AN y DN, Gutmann racionalizó el comportamiento del agua como solvente aceptor* en los términos que se describen a continuación.⁴⁷

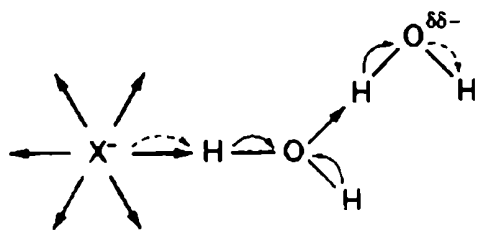


Figura 1.6 - Representación esquemática de las interacciones soluto (dador) y solvente (aceptor). Las flechas indican el sentido de desplazamiento de la densidad electrónica.⁴⁷

La estructura del agua líquida consiste en una red tridimensional de moléculas interconectadas por uniones puente de hidrógeno. Cada molécula de agua posee dos sitios dadores de carga negativa (los pares libres del oxígeno) y dos sitios aceptores (hidrógenos). Además de otorgarle estructura, la interacción complementaria entre estos sitios en moléculas adyacentes ofrece un mecanismo para desplazar densidad electrónica de una molécula a otra. Si el soluto establece interacciones ácido-base (Lewis) con el solvente que lo rodea, y ocurre una transferencia de densidad electrónica del soluto al solvente, el resto de las moléculas conectadas a la red es capaz de transmitir y entregar densidad electrónica a sitios aceptores, sea cationes cercanos o las mismas moléculas de agua (Figura 1.6). Si el soluto no es capaz de establecer interacciones ácido-base con el solvente (un soluto hidrofóbico), la delocalización de carga no es posible y la estructura electrónica solo se ve afectada por el campo electrostático generado por los dipolos*.

Los ligandos pueden participar en interacciones de diferente grado con el solvente,³² confiriendo a los complejos $[MX_5L]$ capacidad de entregar o recibir densidad electrónica. El CN^- es un ejemplo de fuerte dador potencial y el NH_3 de aceptor potencial. Por último, si bien el ligando L también podría verse involucrado en estas interacciones específicas con el solvente, solo consideraremos el efecto mayoritario de los 5 ligandos X en las familias $[MX_5L]^n$.

Naturaleza cooperativa de la interacción dador-aceptor

La cantidad de carga aceptada o cedida por el solvente depende del tipo de soluto; no puede establecerse *a priori* y de manera independiente de la interacción; incluso un mismo solvente puede *dar* o *recibir* carga dependiendo del soluto. Por ejemplo, el agua puede dar densidad electrónica a los $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$ ⁵³ y recibirla de los $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$.⁴⁷

* Una explicación análoga cabe para la capacidad dadora.

• Paralelamente a este mecanismo, veremos en §1.X que el LUMO de las moléculas de solvente puede recibir carga, a consecuencia del solapamiento orbital con el soluto.

A los efectos del modelado, esto es un problema grave porque dificulta la parametrización del solvente. Se dice que el solvente y soluto interactúan de manera *cooperativa*,¹³ de modo que cada par posee propiedades únicas dependientes de la interacción.

Gutmann encontró que las moléculas de agua experimentan cambios estructurales (respecto de las moléculas del *bulk*) en función de las interacciones con el soluto.⁴⁷ Las modificaciones pueden ocurrir en las cargas parciales atómicas, distancias y ángulos interatómicos, u orientaciones respecto del soluto. Esta cualidad fué denominada *adaptabilidad* del solvente y es la propiedad que cuantifican las escalas de Gutmann. En contraste con el comportamiento del agua, el hexano no presenta cambios estructurales en su función de solvatación puesto que no establece interacciones con los solutos. Esa diferencia en las aptitudes como solvatante se refleja en que el hexano tiene números AN y DN muy bajos, mientras que el agua tiene AN y DN altos.

La cualidad de los solutos referida a la capacidad de entregar carga a solventes aceptores la denominaremos, de ahora en más, *susceptibilidad* del soluto. Los solutos más susceptibles son aquellos con más capacidad para ceder carga al solvente, y cuyas propiedades cambian más pronunciadamente con el AN*. Susceptibilidad del soluto y adaptabilidad del solvente son conceptos complementarios, como ácido-base o nucleófilo-electrófilo. Si el solvente es muy adaptable y el soluto muy susceptible, la cantidad de carga cedida al solvente es mayor que si el solvente no es adaptable y el soluto no es susceptible.

Consideraciones prácticas

Debido a la naturaleza cooperativa de las interacciones dador-aceptor, cuando se grafica alguna propiedad de varias sustancias *vs* el AN (o DN) en la misma figura no es correcto suponer que los entornos de las sustancias son los mismos por el hecho que el solvente (AN o DN) sea el mismo. Dos sustancias diferentes pueden modular la estructura del solvente circundante de manera distinta.

Además de ser una magnitud empírica, el AN se calcula a partir de medidas de una sustancia neutra, en estado fundamental, disuelta en un solvente purificado especialmente. Es de esperar que los potenciales redox en complejos cargados

* La definición también vale para solutos aceptores y el DN.

cargados y diferencias de energía entre el estado fundamental y el excitado se encuentren ligeramente desalineadas en un gráfico de esos valores *vs* AN. Pequeñas cantidades de agua en solventes secados de manera rutinaria incrementan ligeramente sus propiedades aceptoras. El tamaño de los cationes del electrolito soporte influye en la polarización de los complejos $[MX_5L]^n$; además, estabilizan la densidad electrónica delocalizada en el solvente. En todas las comparaciones se tendrá especial cuidado en mantener la uniformidad de las condiciones experimentales[♦].

§1.D - Modelo de dos estados[♦]

En complejos como los que estudiaremos en esta Tesis, es usual tratar las transiciones electrónicas denominadas transferencias de carga (MLCT, LMCT) considerando un modelo de dos estados electrónicos. El modelo consiste en dos estados denominados *adiabáticos*, que surgen por combinación lineal de otros dos estados ideales denominados localizados o *diabáticos*. La participación relativa de los estados diabáticos en los adiabáticos depende del grado de interacción entre los primeros. De esta mezcla dependen las propiedades espectroscópicas más importantes de estos complejos.

Los estados adiabáticos son los que conocemos como estados *fundamental y excitado*. Se corresponden con la función de onda electrónica que describe al complejo en esas dos situaciones; de ahora en más los denominaremos, respectivamente, Ψ^f y Ψ^e .

Para los complejos que usaremos en este Capítulo, se considera que los estados diabáticos corresponden a las funciones de onda localizadas $[M^{II}X_5L]$ y $[M^{III}X_5L]$, es decir la yuxtaposición del fragmento $[M^{II}X_5]$ reducido con el ligando neutro L, y el fragmento oxidado $[M^{III}X_5]$ con el ligando reducido L. En los estados diabáticos no hay interacción entre MX_5 y L; los denominaremos, respectivamente, ϕ_m y ϕ_l .

Formalismo del modelo

Sean ϕ_m y ϕ_l las dos funciones de onda que identifican a los dos estados diabáticos, ortogonales o cercanas a la orto-

[♦] A raíz de esto, para incorporar el $[Fe^{II}(CN)_5mpz]^{2-}$ en las comparaciones con los otros complejos fué necesario medir nuevamente algunos datos ya informados en la bibliografía.

[♦] Esta Sección esta basada en la Referencia 22.

gonalidad (*i. e.* $\langle \phi_m | \phi_l \rangle = 0$ o un valor pequeño, ver más adelante). Los estados adiabáticos surgen de las siguientes combinaciones lineales con coeficientes normalizados:

$$\Psi^f = c_m \phi_m + c_l \phi_l \quad [1.11]$$

$$\Psi^e = -c_l \phi_m + c_m \phi_l \quad [1.12]$$

$$c_m^2 + c_l^2 = 1 \quad [1.13]$$

Las energías de los estados Ψ^f y Ψ^e (E_f , E_e) son los autovalores de la matriz del Hamiltoniano para el modelo de dos estados (Figura 1.7):

$$H_2 = \begin{pmatrix} H_{mm} & H_{ml} \\ H_{lm} & H_{ll} \end{pmatrix} \quad [1.14]$$

donde H_{mm} y H_{ll} representan las energías de los estados diabáticos ϕ_m y ϕ_l , y $H_{ml} = H_{lm}$ los elementos de matriz que acoplan ϕ_m con ϕ_l . Las energías correspondientes a Ψ^f y Ψ^e son:

$$E_f = \frac{1}{2} (H_{mm} + H_{ll}) - \frac{1}{2} (\Delta E_{ml}^2 + 4 H_{ml}^2)^{1/2} \quad [1.15]$$

$$E_e = \frac{1}{2} (H_{mm} + H_{ll}) + \frac{1}{2} (\Delta E_{ml}^2 + 4 H_{ml}^2)^{1/2} \quad [1.16]$$

con $\Delta E_{ml} = |H_{ll} - H_{mm}|$ (la diferencia de energía de los estados diabáticos). Si definimos $\Delta E_{fe} = |E_e - E_f|$ (la diferencia de energía de los estados adiabáticos), reordenando las ecuaciones anteriores se deduce que

$$\Delta E_{fe}^2 = \Delta E_{ml}^2 + 4 H_{ml}^2 \quad [1.17]$$

Nótese que ΔE_{fe} corresponde a la energía de la transición electrónica, sea MLCT (E_{MLCT}) o LMCT (E_{LMCT})*.

Los autovectores del Hamiltoniano dan los coeficientes c_m y c_l para formar los estados adiabáticos, con las siguientes relaciones:

$$\Delta = |E_e - H_{ll}| = |H_{mm} - E_f| \quad [1.18]$$

$$c_m = (H_{ml}^2 / (H_{ml}^2 + \Delta^2))^{1/2} \quad [1.19]$$

$$c_l = (1 - c_m^2)^{1/2} \quad [1.20]$$

$$E_f = H_{mm} - \text{abs}(c_l / c_m H_{ml}) \quad [1.21]$$

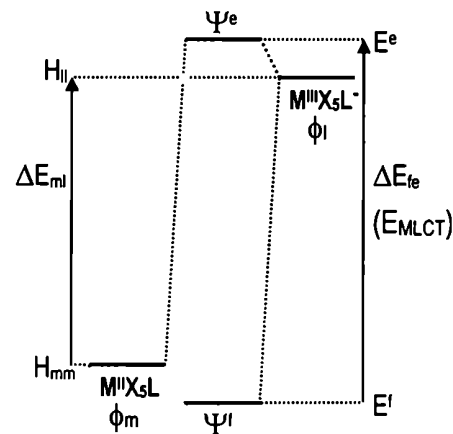


Figura 1.7 Diagrama del modelo de dos estados aplicado a los sistemas $[MX_3L]$.

* Para las LMCT cambia la definición de los estados diabáticos. Se tratará en más detalle en la Sección §1.J.

$$E_e = H_{ll} + \text{abs}(c_l/c_m H_{ml}) \quad [1.22]$$

$$|c_m \cdot c_l| = |H_{ml}| / \Delta E_{fe} \quad [1.23]$$

$$= 1/2 (1 - (\Delta E_{ml} / \Delta E_{fe})^2)^{1/2} \quad [1.24]$$

Está demostrado que estos resultados son prácticamente exactos independientemente de la interacción entre los estados diabáticos (H_{ml}), siempre y cuando valga la condición de ortogonalidad o de pequeño solapamiento entre ϕ_m y ϕ_l^* . Anteriormente sólo se consideraba válido en el límite $|c_m| \approx 1$, $|c_l| \approx |H_{ml}| / (H_{ll} - H_{mm}) \ll 1$, y $\Delta E_{ml} \approx \Delta E_{fe}$, puesto que se había sobrestimado el impacto de la no ortogonalidad de ϕ_m y ϕ_l en las desviaciones del modelo para mezclas grandes.

§1.E - Efecto Stark*

Bajo el nombre de efecto Stark se engloba a un conjunto de fenómenos espectroscópicos cuyo aspecto común consiste en la perturbación que experimentan las sustancias en presencia de un campo eléctrico externo, y la manera en que eso se manifiesta en sus espectros. En esta Sección se introducirá cualitativamente este fenómeno, y en las Secciones siguientes se formalizará con ecuaciones.

Si nos referimos a efecto Stark en absorciones electrónicas (electroabsorción UV-Visible), la perturbación en el espectro de una cierta banda de absorción electrónica proviene de tres factores:

a) *La diferencia entre los momentos dipolares de los estados fundamental y excitado ($\Delta\mu_{fe}$).* Si los centroides de la densidad electrónica de los estados fundamental y excitado no coinciden, la transición electrónica desplaza carga neta desde un determinado lugar de la molécula hacia otro; la dirección, sentido y magnitud de ese desplazamiento se identifica con el vector $\Delta\mu_{fe}^*$ (Figura [1.8] según la orientación de la molécula, el campo eléctrico puede impedir o asistir ese movimiento de carga. Si la distribución de orientaciones moleculares es al azar, para algunas moléculas la transición electrónica necesita más energía que en ausencia del campo eléctrico (las que mueven los electrones en contra del campo), mientras que para otras requerirá menos energía (las que mueven los electrones a favor de éste).

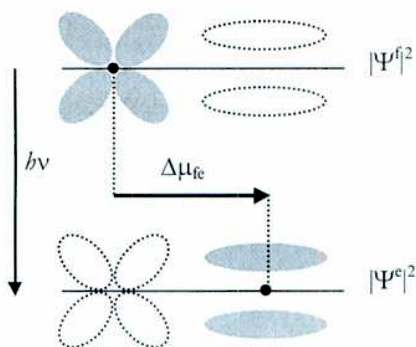


Figura 1.8 Desplazamiento de carga a consecuencia de la transición electrónica. La forma del orbital d_{yz} (izquierda) representa el estado fundamental y el π^* de L (derecha) representa el estado excitado. El electrón de encuentra en la zona sombreada.

* Esta condición se cumple en los complejos de este Capítulo.

^ Esta Sección está basada en las Referencias 27 y 40.

* Usaremos eÅ como unidad de momento dipolar.

Este fenómeno (Figura 1.9) origina un ensanchamiento de la banda de absorción, debido a que hay proporcionalmente más moléculas que absorben, o bien a mayores o bien a menores energías que en ausencia del campo. Se puede demostrar ⁵⁴ que, en lo que respecta a $\Delta\mu_{fe}$, la diferencia entre el espectro en presencia del campo eléctrico y en ausencia de él es proporcional a la segunda derivada de éste último. El factor de proporcionalidad no puede ser negativo.

Si las moléculas tienen movimiento libre, la aplicación del campo eléctrico perturba sus posiciones y ordena la distribución de orientaciones según su dipolo permanente en el estado fundamental y polarizabilidad. En este caso, la magnitud del ensanchamiento depende de cuan fuerte es el efecto orientador del campo aplicado *vs* el desorden entrópico que impone kT a la distribución de orientaciones. Si bien el ensanchamiento de la banda de absorción en función de la temperatura y del momento dipolar permanente está modelado,^{54,55} su pequeña magnitud dificultó las medidas de efecto Stark en solución. La difusión de la técnica en los últimos años ⁴⁰ se vió propiciada por el uso de films plásticos inmovilizadores de PVA y soluciones vítreas a bajas temperaturas (ver parte experimental).

b) *La diferencia de polarizabilidades entre los estados fundamental y excitado ($\Delta\alpha_{fe}$).* La presencia del campo eléctrico F polariza la densidad electrónica de los dos estados, generando para cada uno de ellos un momento dipolar inducido que se suma al momento dipolar permanente*. Puesto que los dos estados no necesariamente presentarán la misma polarizabilidad, las magnitudes de los dos momentos dipolares inducidos (uno en cada estado) pueden ser diferentes. El momento dipolar inducido por polarizabilidad siempre tiene la misma dirección que el campo eléctrico.

Si el estado fundamental tiene polarizabilidad cero (densidad electrónica rígida) y el estado excitado algún valor finito (Figura 1.10a), la densidad electrónica en el estado excitado está desplazada respecto de la del estado fundamental por efecto del campo. Cuando la transición ocurre, la densidad electrónica se mueve solidaria al campo, la transición se ve favorecida por éste y la molécula absorbe a menor energía.

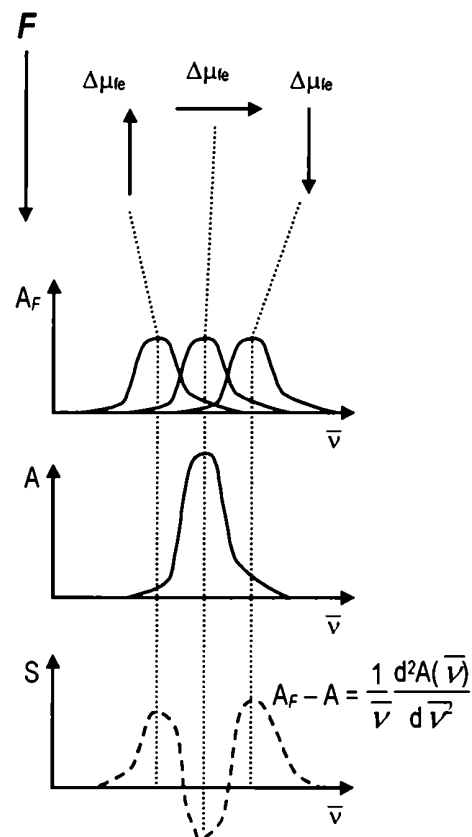


Figura 1.9 *Ensanchamiento del espectro electrónico a consecuencia de la interacción del $\Delta\mu_{fe}$ con el campo aplicado. A_F es el espectro en presencia del campo F , A es el espectro convencional, y S el espectro Stark.*

* Para facilitar el análisis de este efecto, conviene suponer en un principio que $\Delta\mu_{fe}$ para la transición vale cero; es decir, los estados fundamental y excitado están centrados en el mismo lugar y no hay desplazamiento neto de carga a consecuencia de la transición.

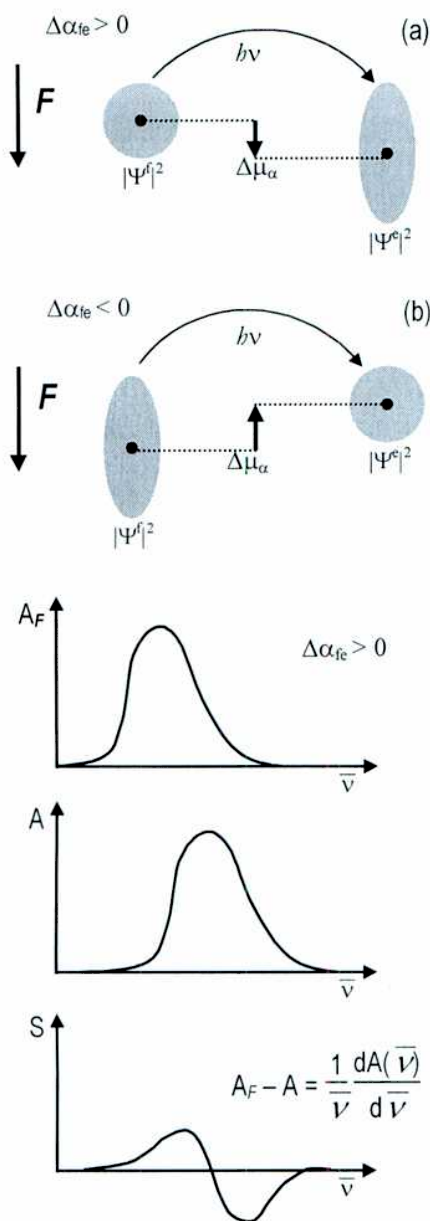


Figura 1.10 - Efecto de la polarizabilidad de la molécula en el espectro Stark. Los óvalos representan la densidad electrónica polarizada por el campo. Los círculos indican que la polarizabilidad del estado es nula.

Por el contrario, si el estado fundamental tiene polarizabilidad alta y el excitado polarizabilidad cero (Figura 1.10b), el estado fundamental se encuentra desplazado a favor del campo y el excitado no. Cuando la molécula absorbe energía la densidad de carga vuelve a su posición no-desplazada; este movimiento se realiza en contra del campo eléctrico, y por lo tanto insume más energía. Se puede demostrar⁵⁴ que la perturbación introducida en el espectro debido a este fenómeno es proporcional a la primera derivada del espectro en ausencia de campo eléctrico (Figura 1.10e).

c) La polarizabilidad e hiperpolarizabilidad del momento dipolar de transición (μ_{tr}). La máxima probabilidad de transición ocurre cuando el vector del campo eléctrico de la luz incidente tiene la misma dirección que el momento dipolar de transición. La perturbación de la densidad electrónica originada por el campo eléctrico puede modificar la dirección de μ_{tr} y/o su módulo. Una modificación en la dirección de dicho vector no tiene impacto puesto que, si la orientación de las moléculas es al azar, habrá otras para las cuales la orientación de ese vector es óptima para la absorción. Pero una modificación en el módulo origina cambios en la absorbancia.

Se puede demostrar que la contribución de este fenómeno al espectro Stark consiste en el espectro convencional multiplicado por un factor constante.⁵⁴ Puesto que la polarizabilidad e hiperpolarizabilidad del momento de transición tienen valores pequeños, a los potenciales aplicados la contribución de este efecto es muy baja.

La Figura 1.11 muestra el espectro Stark del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy}]^3$ junto con sus componentes de orden dos ($\Delta\mu_{fe}$), uno ($\Delta\alpha_{fe}$) cero ($\Delta\mu_{tr}$), y el espectro convencional en la parte superior del gráfico. El espectro Stark es la suma de las tres contribuciones detalladas en los ítems a), b) y c).

§1.F - Ecuaciones de electroabsorción*

Las ecuaciones siguientes formalizan los conceptos expuestos en la sección anterior respecto de la influencia del campo eléctrico en la transición electrónica de una molécula (F es el vector campo eléctrico, μ_{tr} es el momento dipolar de transición, α_{tr} es polarizabilidad de la transición, y β_{tr} es la hiperpolarizabilidad de la transición):

* Esta Sección se basa en las referencias 27 y 56.

$$\mu_f(F) = \mu_f + \alpha_f F \quad [1.25]$$

$$\mu_e(F) = \mu_e + \alpha_e F \quad [1.26]$$

$$\Delta E_{fe} = h \cdot \Delta \nu = -\Delta \mu_{fe} F - \frac{1}{2} F \Delta \alpha_{fe} F \quad [1.27]$$

$$\mu_{tr}(F) = \mu_{tr} + \alpha_{tr} F + \frac{1}{2} F \beta_{tr} F \quad [1.28]$$

En estas ecuaciones, $\Delta \mu_{fe} = (\mu_e - \mu_f)$ es el cambio de momento dipolar entre los estados fundamental y excitado y $\Delta \alpha_{fe} = (\alpha_e - \alpha_f)$ es el cambio de polarizabilidad entre los mismos. Las ecuaciones [1.25] a [1.28] expresan la idea que la energía de la transición electrónica en una molécula dada depende de la interacción del vector campo eléctrico con los cambios de momento dipolar permanente e inducido por polarizabilidad. Si bien las magnitudes α , β son tensores, se los suele tratar como magnitudes escalares puesto que todas los desplazamientos de carga ocurren en una única dimensión (la del eje z, el que contiene la dirección metal-ligando).

La ecuación [1.29] (ecuación de Liptay) describe la relación entre el espectro en ausencia de campo eléctrico, $\epsilon(\nu)$, y el espectro Stark,⁵⁴ $\Delta \epsilon(\bar{\nu})^*$:

$$\Delta \epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu} = \left(A_\chi \epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu} + \frac{B_\chi}{15h} \frac{d\epsilon(\bar{\nu})/d\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} + \frac{C_\chi}{30h^2} \frac{d^2\epsilon(\bar{\nu})/d\bar{\nu}^2}{d\bar{\nu}^2} \right) F_{int}^2 \quad [1.29]$$

siendo $\epsilon(\bar{\nu})$ los valores de la absorptividad molar en función de $\bar{\nu}$; $\bar{\nu}$ representa la frecuencia de absorción en cm^{-1} ; h la constante de Plank. A_χ , B_χ , C_χ son parámetros de ajuste que depende del ángulo relativo χ entre el campo eléctrico aplicado y el plano de polarización de la luz (ver parte experimental); estos valores satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$A_\chi = A_1 + (3 \cos^2(\chi) - 1) A_2 \quad [1.30]$$

$$B_\chi = B_1 + (3 \cos^2(\chi) - 1) B_2 \quad [1.31]$$

$$C_\chi = C_1 + (3 \cos^2(\chi) - 1) C_2 \quad [1.32]$$

La dependencia de la señal de electroabsorción es cuadrática con F (Figura 1.12). El campo eléctrico local en la posición del cromóforo puede diferir del campo aplicado a consecuencia de la polarización del solvente y

* Nótese que la combinación lineal de derivadas es sobre el cociente $\epsilon(\nu)/\nu$ y no sobre el espectro medido $\epsilon(\nu)$; esta dependencia se omitió intencionalmente en la sección C para facilitar la comprensión del fenómeno físico.

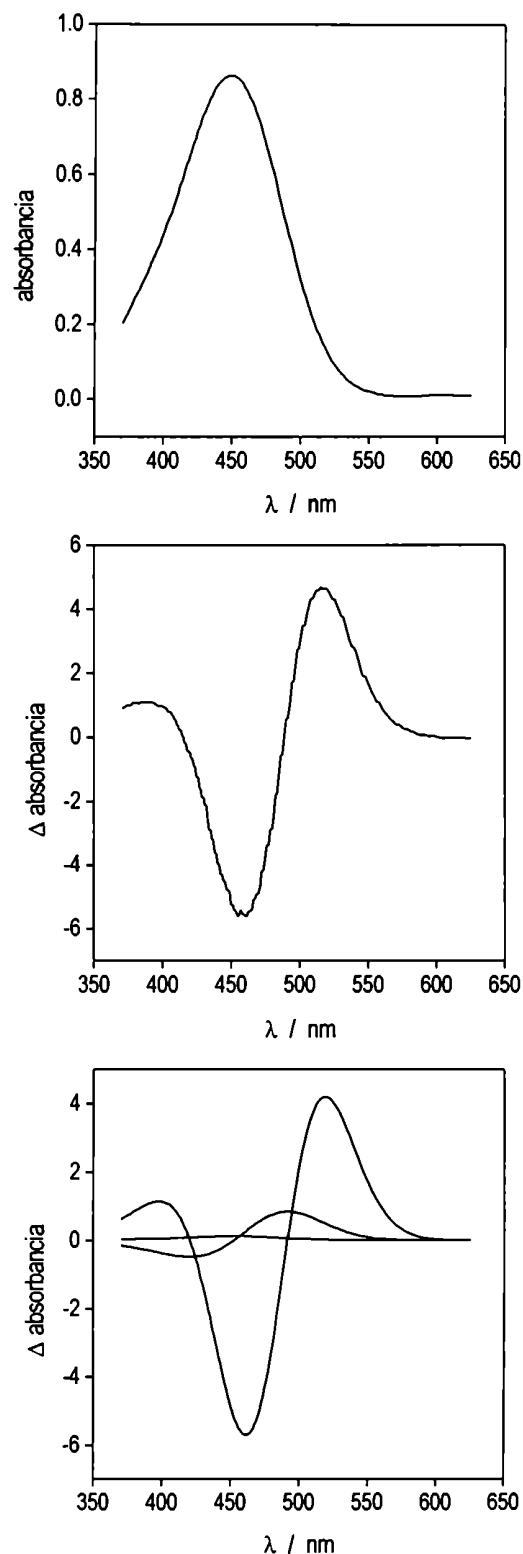


Figura 1.11 - Espectros convencional (a) y Stark (b) del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5,4'\text{-bpy}]^3-$ en vidrio de agua-glicerol 50% a 77°K. El gráfico (c) es la descomposición del espectro Stark en sus componentes de orden dos ($\Delta \mu_{fe}$), uno ($\Delta \alpha_{fe}$) y cero ($\Delta \mu_{tr}$).

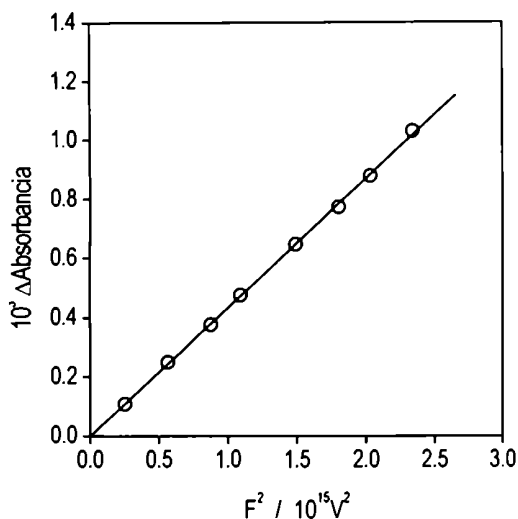


Figura 1.12 Dependencia de la señal de electroabsorción con el campo eléctrico aplicado para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 4,4'\text{-bpy}]^{3-}$ $\lambda = 450 \text{ nm}$.

de la fuerza iónica, e incluso del campo eléctrico interno de la molécula (en el caso de proteínas, por ejemplo). El campo eléctrico responsable de la electroabsorción se puede expresar como $F_{\text{interno}} = f F_{\text{externo}}$, donde f es una magnitud correctiva.^{54,27} Los modelos que consideran f escalar lo estiman en el intervalo 1–1.33, dependiendo de la constante dieléctrica del solvente a la temperatura de medida y el modelo de cavidad* usado para el cromóforo. Puesto que usualmente las comparaciones son dentro de una familia de compuestos relacionados y los solventes vitrificados a 77°K tienen constantes dieléctricas similares (ver parte experimental), el valor puede ser considerado constante.

El proceso de obtención de resultados es medianamente sencillo una vez que la facilidad experimental funciona correctamente. Consiste en medir simultáneamente el espectro Stark y el convencional a dos ángulos χ_1 y χ_2 diferentes; ajustar los dos pares de espectros a la ecuación [1.29]; obtener A_{χ_1} , B_{χ_1} , C_{χ_1} , A_{χ_2} , B_{χ_2} , C_{χ_2} y despejar los parámetros de electroabsorción A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , C_2 usando las ecuaciones [1.30] a [1.32]. Para un modelo de dos estados electrónicos, aplicable en este Capítulo, la dependencia del momento dipolar y la polarizabilidad con estos parámetros es muy sencilla, y se detalla en la sección siguiente.

§1.G - Momentos dipolares en el modelo de dos estados*

Dados los estados Ψ^f y Ψ^e , el desplazamiento de carga que experimenta el sistema en la transición electrónica ($\Delta\mu_{fe}$) se puede obtener de la siguiente forma*:

$$\begin{aligned}
 \Delta\mu_{fe} &= \mu_e - \mu_f & [1.33] \\
 &= \langle \Psi^e | \mu | \Psi^e \rangle - \langle \Psi^f | \mu | \Psi^f \rangle \\
 &= \langle -c_1\phi_m + c_m\phi_l | \mu | -c_1\phi_m + c_m\phi_l \rangle - \\
 &\quad - \langle c_m\phi_m - c_1\phi_l | \mu | c_m\phi_m - c_1\phi_l \rangle \\
 &= c_l^2 \mu_m + c_m^2 \mu_l - c_m^2 \mu_m - c_l^2 \mu_l
 \end{aligned}$$

* Para una cavidad esférica, f vale $D/[D - (D - 1)/3]$, donde D es la constante dieléctrica del medio. Para las medidas de este Capítulo, f vale 1.2 (ver Sección Experimental)

* Esta Sección se basa en las referencias 21 y 25.

* Se considera que $\langle \phi_m | \mu | \phi_l \rangle$ y $\langle \phi_l | \mu | \phi_m \rangle$ valen cero porque ϕ_m y ϕ_l son ortogonales (§1.D).

$$\begin{aligned}
 &= c_m^2(\mu_l - \mu_m) - c_l^2(\mu_l - \mu_m) \\
 &= (1 - 2.c_l^2)(\mu_l - \mu_m) \\
 &= (1 - 2.c_l^2) \Delta\mu_{ml}
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

donde llamamos $\Delta\mu_{ml}$ al cambio de momento dipolar si la transición ocurriese entre los estados diabáticos. Si aproximamos la transición como una promoción electrónica entre orbitales, y suponemos que la densidad electrónica del resto de los electrones no varía, $\Delta\mu_{ml}$ equivale al cambio de momento dipolar que ocurriría si un electrón del orbital d_{yz} fuese trasladado al π^* del ligando.

Si la mezcla entre ϕ_m y ϕ_l es pequeña (Figura 1.13a), la transición electrónica desplaza esencialmente un electrón neto desde la distribución electrónica del d_{yz} hacia la del π^* . En consecuencia, el cambio de momento dipolar de la molécula ($\Delta\mu_{fe}$) es aproximadamente $\Delta\mu_{ml} = r_{ml} \cdot e$, siendo r_{ml} la distancia que separa los centroides de las densidades electrónicas correspondientes a d_{yz} y π^* , y e la carga del electrón.

Si existe mezcla, Ψ^f y Ψ^e tienen componentes de ambos estados diabáticos ϕ_m y ϕ_l . La mezcla hace que el orbital desde el cual se promueve el electrón sea una combinación del d_{yz} y π^* , con densidad electrónica desplazada hacia el π^* (Figura 1.13b); el orbital hacia el cual se lo promueve también es una combinación lineal del d_{yz} y π^* , con densidad electrónica desplazada hacia el d_{yz} . Esto lleva a que la transferencia de carga desplace el equivalente de un electrón neto a lo largo de solo una fracción de la distancia geométrica r_{ml} , que denominaremos r_{fe} (Figura 1.13b). La fracción depende del grado de mezcla:

$$\Delta\mu_{fe}/e = (1 - 2.c_l^2)(\Delta\mu_{ml})/e \tag{1.35}$$

$$r_{fe} = (1 - 2.c_l^2) r_{ml} \tag{1.36}$$

A medida que la mezcla entre los estados diabáticos es mayor, la transición electrónica pierde carácter de transferencia de carga porque el desplazamiento electrónico neto es menor.

Además, para el modelo de dos estados el momento dipolar de transición vale $\mu_{tr} = c_m c_l \Delta\mu_{ml}$; por lo tanto se deduce que la relación entre éste y $\Delta\mu_{fe}$ es:

$$\Delta\mu_{fe} = [(c_m^2 - c_l^2)/c_m c_l] \mu_{tr} \tag{1.37}$$

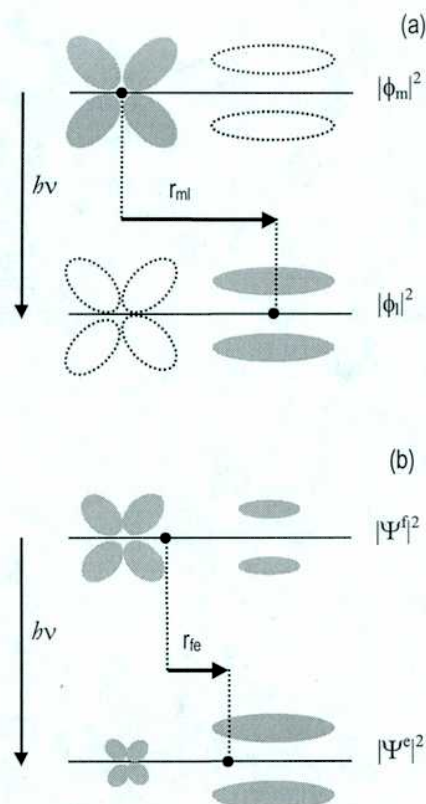


Figura 1.13 - Cambios de momento dipolar en el modelo de dos estados. (a) ausencia de mezcla entre estados, (b) mezcla moderada entre estados.

El vector $\Delta\mu_{ml} = r_{ml} e$ es un parámetro muy importante en el estudio del acoplamiento electrónico* que puede ser calculado a partir de valores experimentales (sin conocer a priori las funciones de onda involucradas), a través de las siguientes ecuaciones*:²²

$$f_{os} = 4.33 \cdot 10^9 \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad [1.38]$$

$$\mu_{tr}^2 = f_{os} / (1.08 \cdot 10^{-5} \Delta E_{fe}) \quad [1.39]$$

$$\Delta\mu_{ml}^2 = \Delta\mu_{fe}^2 + 4 \mu_{tr}^2 \quad [1.40]$$

siendo $\epsilon(\bar{\nu})$ la absorptividad molar en función de $\bar{\nu}$ y ΔE_{fe} la energía en el máximo de la absorción, ambos obtenidos del espectro convencional. Para el modelo de dos estados, la relación entre los parámetros del espectro Stark y los momentos dipolares es:

$$A_1 = 5/2 \quad A_2 = [3 \cdot \Delta\mu_{fe}^2 - 4 \cdot \mu_{tr}^2] / [3 \cdot \Delta E_{fe}^2] \quad [1.41]$$

$$B_1 = 5/2 \quad B_2 = 10 \cdot [\Delta\mu_{fe}^2 - \mu_{tr}^2] / \Delta E_{fe} \quad [1.42]$$

$$C_1 = 5/2 \quad C_2 = 5 |\Delta\mu_{fe}|^2 \quad [1.43]$$

En síntesis, la medida simultánea del espectro de absorción convencional y del espectro Stark permite calcular todos los parámetros del modelo sin hacer suposiciones respecto de r_{ml} .

Relación entre estados y orbitales

Se ha sugerido recientemente ⁴⁴ que el comportamiento de la densidad electrónica total durante la transferencia de carga puede ser factorizado en dos procesos. Por un lado, la redistribución de electrones proveniente exclusivamente de una promoción electrónica entre orbitales. Por otro, una repolarización electrostática del resto de los electrones en respuesta al primer movimiento de carga (Figura 1.14). Los dos fenómenos juntos equivaldrían a la redistribución de carga que ocurre al pasar del estado fundamental al estado excitado.

Como la estructura electrónica de los complejos $[MX_5L]$ se estudia en términos de orbitales moleculares, esta discriminación es muy útil. Permite estimar información sobre orbitales a

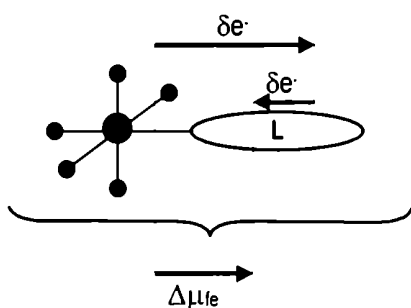


Figura 1.14 Esquema de la reorganización de carga durante una MLCT. En el estado excitado, el metal se encuentra temporalmente oxidado y polariza los electrones de los ligandos hacia el metal.

* r_{ml} es el parámetro r_{ab} en el modelo de Hush para las transiciones de intervalencia, cuyo valor resulta de mediciones o estimaciones de la distancia M-L.

* $\bar{\nu}$ y ΔE_{fe} se expresa en cm^{-1} y los momentos dipolares en eÅ.

partir de medidas de *estados*. Por ejemplo, el grado de mezcla $d_{yz}\pi^*$ a partir del grado de mezcla entre los estados diabáticos.

Por razones que se presentarán en la Sección §1.Q, no estamos en condiciones de realizar la corrección mencionada para discriminar entre propiedades de orbitales y estados. Sin embargo, es usual aproximar los coeficiente de mezcla entre estados como si fuesen de orbitales,²⁷ asociando el estado ϕ_m al orbital d_{yz} del metal y el ϕ_l al π^* del ligando. Dentro de lo posible analizaremos las experiencias en términos de estados, y no usaremos en ningún caso los valores de ΔE_{ml} , ΔE_{fe} y H_{ml} para referirnos directamente a propiedades de orbitales.

§1.H - Efecto de solvente sobre la electroquímica

La Figura 1.15 muestra la variación de los potenciales redox de varios complejos cianurados en función del número aceptor.³³ Las rectas con pendiente positiva indican que la energía del HOMO disminuye linealmente a medida que aumenta el AN. Las pendientes de las rectas de la Figura 1.15 correlacionan muy bien con la cantidad de cianuros que vincula al metal con la red de solvente (Figura 1.16); indirectamente también correlaciona con las cargas de los complejos reducidos. Al incrementar el número de cianuros se permite mayor interacción con el medio; la carga negativa creciente incrementa la susceptibilidad y el ΔG de solvatación de la molécula.

La Tabla 1.5 y la Figura 1.17 muestran los valores de E^0 vs AN del solvente para $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2-/3-}$, $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-4,4'}\text{-bpy}]^{2-/3-}$, y $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{1-/2-}$. Aún cuando todos los complejos tienen 5 cianuros, se observa que para $L = 4,4'$ -bpy el cambio en el E^0 es mucho más pronunciado que con mpz⁺; esto indica que hay otros factores que determinan la susceptibilidad de estas especies.

Un comportamiento similar se ha encontrado entre el E^0 y AN para la serie análoga $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$. Para estos complejos se ha comprobado que cuando el ligando L es más básico, el $\text{p}K_a$ de los cianuros en agua es mayor³⁰ (Tabla 1.16):



Esto indica que la basicidad del ligando L se traslada a los cianuros incrementando la susceptibilidad del complejo.

La Tabla 1.7 muestra las pendientes E^0 vs AN para los complejos de la Figura 1.17, junto con el $\text{p}K_a$ del ligando L

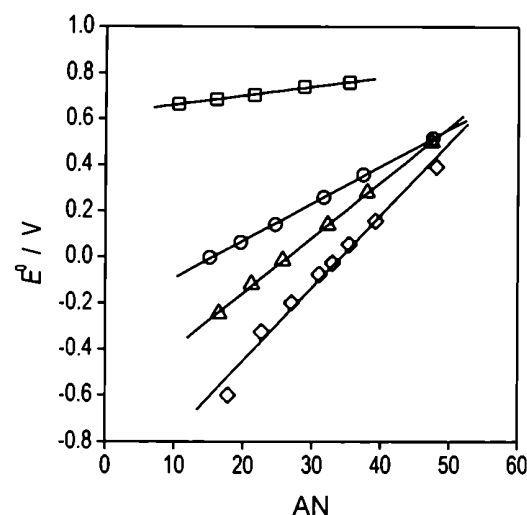


Figura 1.15 Correlación entre E^0 y el AN del solvente para complejos con diferente contenido de cianuro 6 (mezcla de agua y acetonitrilo de AN conocido).

(□) $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2]$,
(○) $\text{TBA}_2[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]$,
(△) $\text{TBA}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmpz}]$,
(◇) $\text{TEA}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

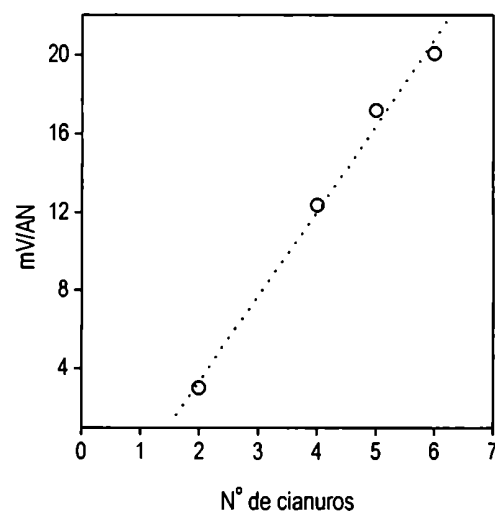


Figura 1.16 Correlación entre las pendientes de las rectas de la Figura 1.15 y el número de cianuros del complejo.

Solvente	L=				
	AN	Pz	4,4'-bpy	mpz*	CN ⁻⁴⁵
Agua	54.8	0.63	0.51	0.75	0.39
Metanol	41.3	0.29	0.19	0.61	-0.06
Acetonitrilo	19.3	-0.15	-0.28	0.35	
DmsO	18.9				-0.61
Dmf	16	-0.2	-0.36	0.26	-0.66
Dma	13.6	-0.33	-0.5	0.24	

Tabla 1.5 Valores de E^0 para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ en diferentes solventes.

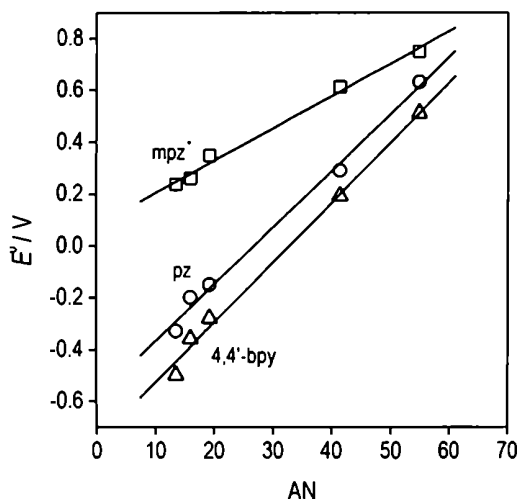


Figura 1.17 Valores de E^0 vs AN para $(\square) [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{-1/2}$, $(\circ) [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{2/3}$, $(\triangle) [\text{Fe}(\text{CN})_5,4,4'\text{-bpy}]^{2/3}$.

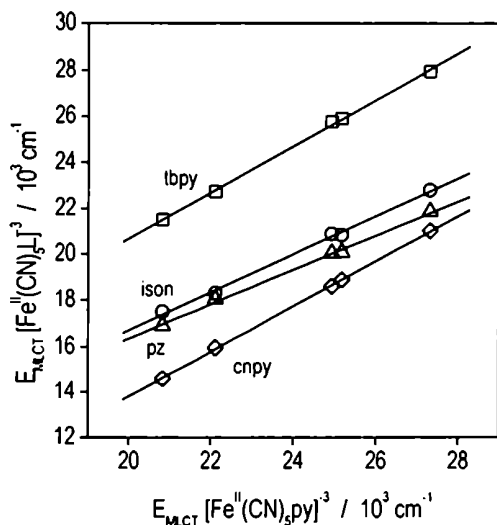


Figura 1.18 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ ($L = \text{pz}, \text{ison}, \text{cnpy}, \text{tbpy}$) vs la E_{MLCT} del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{py}]^3$, en diferentes solventes⁸.

libre y la carga total del complejo. Se observa que ambos efectos influyen en la pendiente, pero la carga parece tener un efecto más pronunciado que el $\text{p}K_a$.

	$\text{p}K_a(\text{CN}^-)$	$\text{P}K_a(\text{L})$	Ligando	$\Delta E^0/\Delta \text{AN}$	$\text{P}K_a$	Carga
Pv	2.33	5.25	4,4'-bpy	0.0232	4.44	-3
Dmpz	2.31	1.90	Pz	0.0204	0.65	-3
Pz	1.88	0.65	Mpz*	0.0121	-5.8	-2
Mpz*	1.05	-5.8				

Tabla 1.6 Comparación entre los $\text{p}K_a$ del CN^- trans en $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ y el de los ligandos L libres.³⁰

Tabla 1.7 Comparación entre los valores de $\text{p}K_a$ del ligando libre y la pendiente de la curva E^0 vs AN de la Figura 1.17.

§1.1 - Efecto de solvente sobre la MLCT

La Figura 1.18 muestra 4 series de datos en el mismo gráfico, correspondientes cada una a un ligando L diferente.³⁴ En cada serie se grafican los valores obtenidos, en varios solventes, de la E_{MLCT} de un $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^3$ vs el valor de la E_{MLCT} del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{py}]^3$ en el mismo solvente*. Según el diagrama de orbitales de la Figura 1.4, cuando el solvente estabiliza los orbitales del metal las MLCT se desplazan a energías mayores, tanto la del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ como la del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{py}]^3$.

Dijimos en la Sección §1.C que el AN hace variar linealmente la energía de los electrones del metal, en particular el orbital d_{yz} . Este efecto se traslada a ϕ_m e indirectamente a ΔE_{ml} , que crece linealmente a medida que el AN aumenta*.

Si la mezcla entre los estados diabáticos es pequeña, $H_{\text{ml}} \ll \Delta E_{\text{ml}}$ y

$$\Delta E_{\text{fc}} = (\Delta E_{\text{ml}}^2 + 4 H_{\text{ml}}^2)^{1/2} \quad [1.45]$$

$$\Delta E_{\text{fc}} \approx \Delta E_{\text{ml}} \quad [1.46]$$

Como E_{MLCT} (ΔE_{fc}) es lineal con el AN (Ecuación [1.46]), las correlaciones que fuesen lineales con el parámetro del solvente también serán lineales si el gráfico se hace vs ΔE_{fc} . Si H_{ml} no es despreciable frente a ΔE_{ml} , las variaciones en el grado de mezcla hacen perder la relación lineal [1.46]*.

* Es decir, la E_{MLCT} del complejo de piridina se usó como referencia en reemplazo del AN. Esto permite independizarse de la existencia de pequeñas cantidades de agua en el solvente, puesto que la E_{MLCT} del complejo de py se mide en las mismas condiciones.

* En la Sección §1.U lo comprobaremos experimentalmente.

* Esto se discutirá en detalle en la Sección §1.U. Por ahora solo usaremos el resultado que en ausencia de mezcla vale $\Delta E_{\text{fc}} \approx \Delta E_{\text{ml}}$.

En la Figura 1.18 las E_{MLCT} (ΔE_{fe}) de los $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$ son lineales *vs* la E_{MLCT} del compuesto de referencia. Esto indica que intercambiar cualquiera de esos compuestos $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$ con el de referencia también daría un gráfico con rectas. Como en ese gráfico hay datos en varios solventes (ΔE_{ml} variable) hay solo dos formas de mantener la linealidad mutua entre las E_{MLCT} . Una posibilidad es que $H_{ml} \ll \Delta E_{ml}$ y por lo tanto $\Delta E_{fe} \approx \Delta E_{ml}$ (es decir lineales con el AN pero separados por una diferencia constante que depende de la energía del π^* del L). La otra es que la variación de H_{ml} sea exactamente la misma en todos los complejos, lo cual es improbable porque los L no solapan de la misma forma. De esto se deduce que el grado de mezcla en los complejos de la Figura 1.18 es pequeño.

Recientemente se ha propuesto³⁰ que los $[M^{II}(CN)_5L]^{n-}$ en agua ($M = Fe, Ru$ y Os) tampoco evidencian signos de mezcla. La Figura 1.19 muestra los valores de E_{MLCT} de $[Os^{II}(CN)_5L]^{n-}$, $[Ru^{II}(CN)_5L]^{n-}$, y $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$ en función de la E_{MLCT} de $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$ para el mismo ligando L.

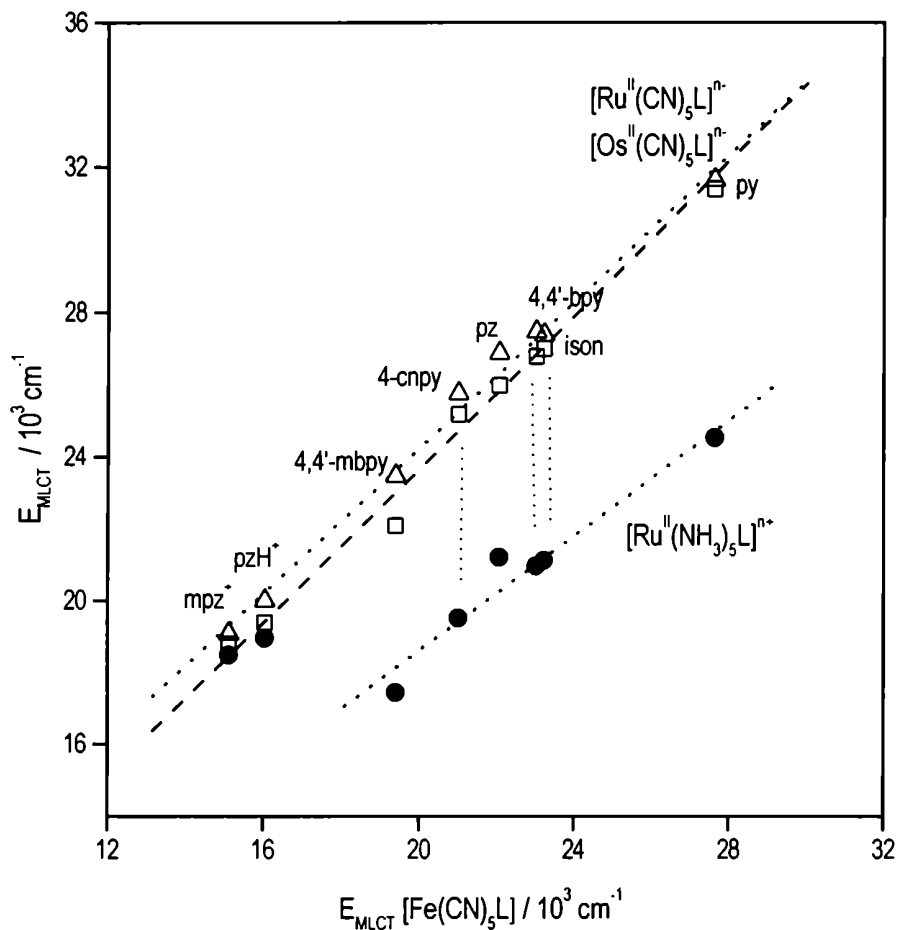


Figura 1.19 Valores de E_{MLCT} para \square) $[Os^{II}(CN)_5L]^{n-}$ (banda de mayor intensidad), Δ) $[Ru^{II}(CN)_5L]^{n-}$, y \bullet) $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$ vs la E_{MLCT} del $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$, en agua.^{30,38}

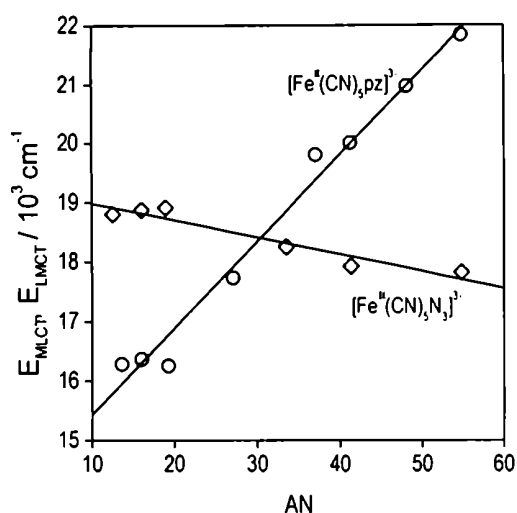


Figura 1.20 Valores de E_{MLCT} vs AN para (○) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (sal de Na^+ disuelta con Kriptofix 222) y (◇) $\text{TBA}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]$ (ver Tabla 1.13)

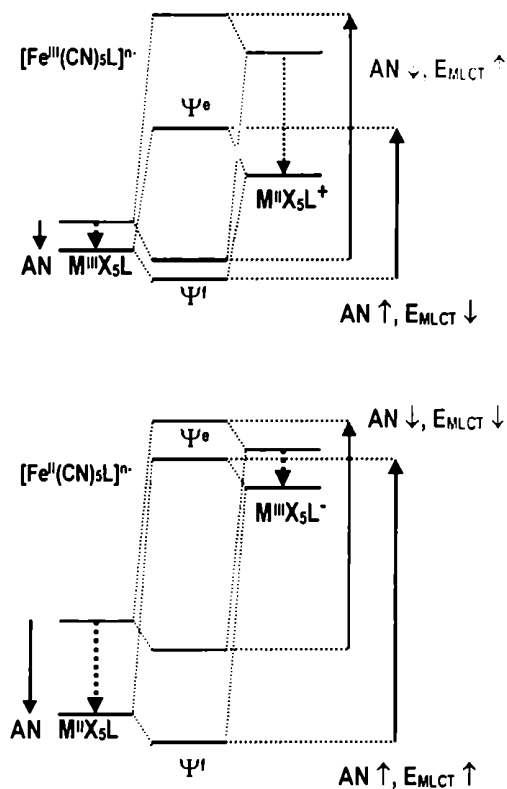


Figura 1.21 Diagrama de estados y efecto del solvente para las especies $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ y $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$.

Si $H_{ml} \ll \Delta E_{ml}$ en todos los complejos, la única diferencia entre un fragmento $[\text{MX}_5]$ y otro (a L fijo) es la energía de ionización del metal. Esta diferencia entre las familias de complejos se mantiene constante al cambiar L; por esa razón las rectas de la Figura 1.19 correspondientes a complejos cianurados de Ru y Os son casi paralelas. Si para algún complejo $H_{ml} \approx \Delta E_{ml}$, como $\Delta E_{fe} \neq \Delta E_{ml}$ el valor de ΔE_{fe} se desvía de la relación lineal. Esto se observa claramente para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ con $L = \text{pzH}^+$, y mpz^+ , lo cual indica una fuerte interacción metal-L.

En definitiva, se puede estimar que el grado de mezcla para las especies cianuradas *en agua* es pequeño incluso para mpz^+ , un ligando considerado muy aceptor.

§1.J- Efecto de solvente sobre la LMCT

Algunos complejos del tipo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ presentan transiciones electrónicas intensas en el espectro visible.^{57,58} Esas bandas están asociadas a transferencias de carga entre los estados $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^+]^{n-}$, es decir, desde el ligando hacia el metal (LMCT). Los ligandos L que presentan este comportamiento se denominan π -dadores y tienen orbitales π llenos de energía comparable a los del metal.

La Figura 1.20 muestra la variación de E_{LMCT} del $\text{TBA}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]$ con el solvente,⁵⁹ se observa una pendiente negativa con el AN, lo inverso respecto de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$. Para interpretar este comportamiento, usaremos el diagrama de estados de la Figura 1.21 para las especies $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_5\text{L}]$ y $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5\text{L}]$.

El desplazamiento de las transferencias de carga con el AN implica que los estados diabáticos son estabilizados por el solvente en *diferente* medida. El efecto de la solvatación siempre consiste en estabilizar los orbitales del complejo cianurado, en cualquiera de los estados*. De la Figura 1.21 se ve que la única posibilidad compatible con un aumento de E_{MLCT} con el AN es que el estado fundamental esté más estabilizado que el excitado. Por otra parte, la única posibilidad compatible con una disminución de E_{LMCT} a medida que el AN aumenta es que el estado excitado esté más estabilizado que el fundamental.

* Para simplificar los argumentos, hasta ahora consideramos que solo el estado fundamental está involucrado en interacciones.

Esto indica que los estados diabáticos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^+]^{n-}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ son más susceptibles que $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}^+]^{n-}$, puesto que son los que más cambian su energía con el AN. Nótese que los estados más susceptibles son los que involucran al $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$.

Además, se observa que el módulo de la pendiente para el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ es menor que para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{n-}$. Esto significa que la diferencia de susceptibilidades de los estados diabáticos con N_3^- es menor que la diferencia de los que tienen pz. El hecho se relacionaría con que la disposición del solvente alrededor del estado excitado en los dos complejos (pz y N_3^-) es la correspondiente a la del estado fundamental (Figura 1.22). En el complejo de pz, el estado basal involucra un fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ con una disposición de solvente adaptada para la sustracción de carga; el estado excitado mantiene la solvatación del fundamental, pero como el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ no es tan susceptible su energía varía menos. En el complejo de N_3^- , el estado fundamental involucra un fragmento $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$, menos susceptible, que organiza comparativamente menos al solvente; el estado excitado consiste de un $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ potencialmente susceptible, pero la configuración de solvente no está adaptada para estabilizarlo. De esto se concluye que la separación de energías entre estados, a medida que el AN crece, es mayor en los complejos con estado fundamental $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$. En los complejos de Fe^{III} , por el contrario, los cianuros generan menor susceptibilidad (son menos básicos).

Nótese que las diferencias de susceptibilidad entre $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ ocurre aún cuando los complejos tienen *la misma carga*, lo cual indica la importancia de la configuración d^6 y la retrodonación pi hacia los cianuros en la susceptibilidad de los fragmentos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ *.

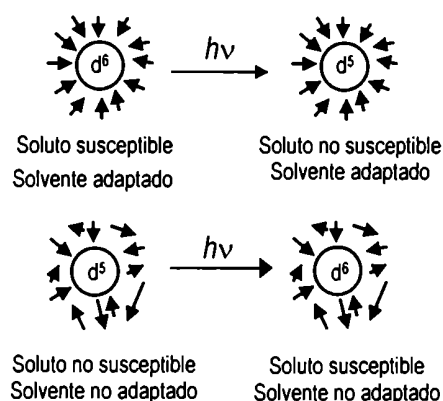


Figura 1.22 Esquema de las interacciones soluto-solvente según el estado de oxidación del metal en el $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$.

* Las sales de TBA de los dos complejos tienen comportamientos muy diferentes debido a la distinta afinidad por el agua. El $\text{TBA}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}_3]$ no es higroscópico y la recristalización puede hacerse de solventes que contienen pequeñas cantidades de agua. El $\text{TBA}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]$ se disuelve en la humedad que topa del ambiente y es difícil obtener un precipitado cristalino aún en las recristalizaciones de solvente orgánico seco.

§1.K – Otros efectos de medio

Como parte de las medidas de efecto Stark, presentadas en la Sección §1.O, se midieron los espectros UV-Visible de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en solventes vitrificados transparentes a 77°K (ver §1.Za). Los espectros convencionales a 77°K muestran variaciones respecto de los medidos a temperatura ambiente (Tabla 1.8) y conviene discutirlos separadamente de las medidas de efecto Stark.

La variación de la E_{MLCT} evidencia cambios en la estructura electrónica del complejo como consecuencia de algún cambio en el medio. En los vidrios de AG (agua-glicerol 50%) y THF (2-metil-THF/ butironitrilo 50%), el desplazamiento de la MLCT es sistemático hacia el UV al enfriar (Tabla 1.8) excepto para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en THF. Estas variaciones, junto con otros efectos de medio, son sistemáticas y pueden ser interpretadas como se describe a continuación.

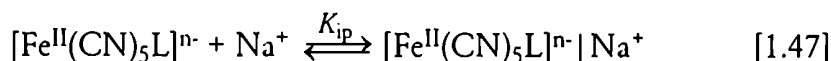
	E_{MLCT} , nm			
	AG		THF	
	298°C	77°C	298°C	77°C
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{spy}]^{3-}$	374	370	-	-
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{spz}]^{3-}$	474	466	615*	561
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$	672	645	702*	735
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$	454	449	653*	560
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-mbpy}]^{2-}$	550	551		

* valores en acetonitrilo

Tabla 1.8 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en solventes a 298°K y vitrificados a 77°K (AG = vidrio agua-glicerol 50%, THF = THF/butironitrilo 50%).

Fuerza iónica

A creciente dilución en agua (sin electrolito adicional agregado), los valores de E_{MLCT} para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en agua y a temperatura ambiente se estabilizan en los valores de la Tabla 1.9 (primera columna), con poca variación si se parte de las concentraciones de trabajo habituales de 0.0001 M. La constante de formación de par iónico K_{ip} :



en agua a 298K ($K_{\text{ip}} < 100 \text{ M}^{-1}$ ⁶⁰) muestra que no existe una asociación considerable a las diluciones usadas, de lo que se deduce que el único responsable de la posición de la MLCT a fuerza iónica baja es el mismo solvente. Este resultado es muy importante para el modelado, porque muestra que el solvente no necesita de los cationes para cumplir su función aceptora.

La Tabla 1.9 muestra que el agregado de electrolitos a las soluciones acuosas de cualquiera de los complejos desplaza la MLCT sistemáticamente hacia el UV. Se deduce que la cercanía de los cationes estabiliza el fragmento metálico, con un efecto similar al de un solvente de AN alto.

Para evaluar hasta dónde llega el efecto de la fuerza iónica en el desplazamiento de la MLCT se usó una solución de LiCl 10 M, que vitrifica a 77°K. El desplazamiento a

	E_{MLCT} , nm		
	$\sim 10^{-6}\text{M}^*$	NaCl 1M	LiCl 10M
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{spy}]^{3-}$	366	362	358
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{spz}]^{3-}$	458	454	446
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$	658	650	634
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$	440	435	425

* agua destilada. los cationes provienen del mismo complejo.

Tabla 1.9 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en función de la concentración de cationes.

temperatura ambiente respecto de agua destilada equivale a incrementar el AN aproximadamente 5 unidades; esto indica que la mayor parte del efecto de medio en estos complejos proviene del solvente.

Por otra parte, se esperaba que la alta proporción de iones en la mezcla hiciese similar el entorno de los complejos a alta y baja temperatura (1 litio cada 5 moléculas de agua aproximadamente). La Tabla 1.10 muestra que las MLCT experimentaron corrimientos erráticos. Probablemente la alta concentración de cationes también permite solvatar al ligando L, disminuyendo la energía del π^* . Por esa razón las MLCT de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-mbpy}]^{2-}$ (ligandos grandes) o $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (par libre protonable) estarían desplazadas a energías menores en lugar de hacerlo a energías mayores.

Temperatura

La Tabla 1.11 muestra la variación en la E_{MLCT} en la serie $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en agua con el cambio de temperatura[†].⁶¹ Se observa un desplazamiento de la MLCT a energías menores cuando la temperatura aumenta, lo que sugiere que la mayor agitación térmica desorganiza la estructura aceptora del agua. Esto ocurriría porque, al incrementar el valor de kT , las moléculas de solvente pueden vencer la fuerza que mantiene unida a la red de puentes de hidrógeno. También podría deberse a que los dipolos se encuentran más desordenados y disminuye la solvatación.

Al bajar la temperatura, los efectos de la entropía disminuyen. Por un lado, se propicia la formación de pares iónicos entre los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ y los cationes (Na^+ en AG, TEA^+ en THF), que a temperatura ambiente están disociados. Por otro lado, se le permite al solvente permanecer durante más tiempo en las disposiciones que maximizan la estabilización del soluto. El solvente mejor organizado alrededor del complejo y la cercanía de los cationes desplaza la energía de las MLCT hacia el valor correspondiente a un solvente más aceptor. En la mayoría de los complejos esto significa un desplazamiento de la banda hacia el UV (Tabla 1.8)[†].

	E_{MLCT} , nm	
	298°C	77°C
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{DVI}]^{3-}$	358	349
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	446	448
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$	634	597
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$	425	435
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-mbpy}]^{2-}$	504	516

Tabla 1.10 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en LiCl 10 M a 298°K y 77°K.

	E_{MLCT} , nm	
	25° C	90° C
$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{DZ}]^{3-}$	386	395
$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$	374	379
$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$	532	546

Tabla 1.11 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ a 25°C y 90°C.

[†] Los complejos de Fe se descomponen y no dan resultados confiables

[†] En el caso de L = mpz⁺ en THF el desplazamiento es hacia el rojo. El comportamiento especial del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ se describe en la Sección I

Comentarios

La magnitud del desplazamiento a 77°K en diferentes vidrios no correlaciona con el AN del solvente a temperatura ambiente. Esto sugiere que el efecto del catión es importante a baja temperatura, o bien que no se mantiene la relación entre la capacidad aceptora de los solventes a medida que cambia la temperatura.

	E_{MLCT} , nm	
	298°C	77°C
$[Ru^{II}(NH_3)_5dvl]^{2+}$	407	432
$[Ru^{II}(NH_3)_5pz]^{2+}$	472	497
$[Ru^{II}(NH_3)_5mpz]^{2+}$	538	536
$[Ru^{II}(NH_3)_54,4'-bpy]^{2+}$	505	530

Tabla 1.12 Valores de E_{MLCT} para $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$ a 298°K y 77°K en vidrio agua-glicerol 50%.²¹

La variación en el espectro por vitrificación a 77°K también ha sido observada para los $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$.²⁷ La Tabla 1.12 muestra que las MLCT en solución vitrificada se desplazan hacia energías menores (inverso a los $[Fe^{II}(CN)_5L]^{-n}$). Esto es consistente con la idea que la ausencia de agitación térmica permite organizar el solvente y los aniones en una disposición que aporte más carga al complejo.

Los cambios en E_{MLCT} con la temperatura ponen de manifiesto que existen diferentes configuraciones de solvente y electrolito alrededor del complejo, cada una de las cuales induce una cierta estabilización en el orbital d_{yz} . A temperatura baja preponderan las que desplazan las MLCT hacia el azul, mientras que a temperatura ambiente participan más las que desplazan la MLCT hacia el rojo. Esto sugiere, además, que la interconversión entre las configuraciones de solvente accesibles a una cierta temperatura puede hacer fluctuar la energía del d_{yz} a lo largo del tiempo*.

Otra conclusión que se deduce de estas observaciones es que los efectos de la fuerza iónica y solvente aceptor van en el mismo sentido; no estamos en condiciones de factorizar la magnitud relativa de cada uno en el comportamiento observado. En sustancias cargadas como las que usamos en esta Tesis, la discriminación entre las dos maneras de estabilizar solutos es difícil.

La escala de número aceptor está definida a temperatura ambiente y fuerza iónica cero.^{45,47} Sin embargo vimos que otros efectos (temperatura, fuerza iónica y presión) pueden ser interpretados como si se tratasen de cambios en el solvente. Para reforzar esa idea (y facilitar la discusión) generalizaremos el concepto de número aceptor al de *número aceptor equivalente* (AN^{*}). El término se refiere al AN que generaría el mismo efecto que el observado.

* Esto será de importancia en el Capítulo 3.

§1.L - El metilpiracinio

La Figura 1.23 y la Tabla 1.13 muestran los valores de E_{MLCT} vs el AN para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 4,4'\text{-bpy}]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{pz}]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{pzo}]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{mpz}]^{2-}$. Mientras el comportamiento de los tres primeros es aproximadamente lineal con el AN, el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{mpz}]^{2-}$ presenta una concavidad con un mínimo alrededor de $\text{AN} = 37$.

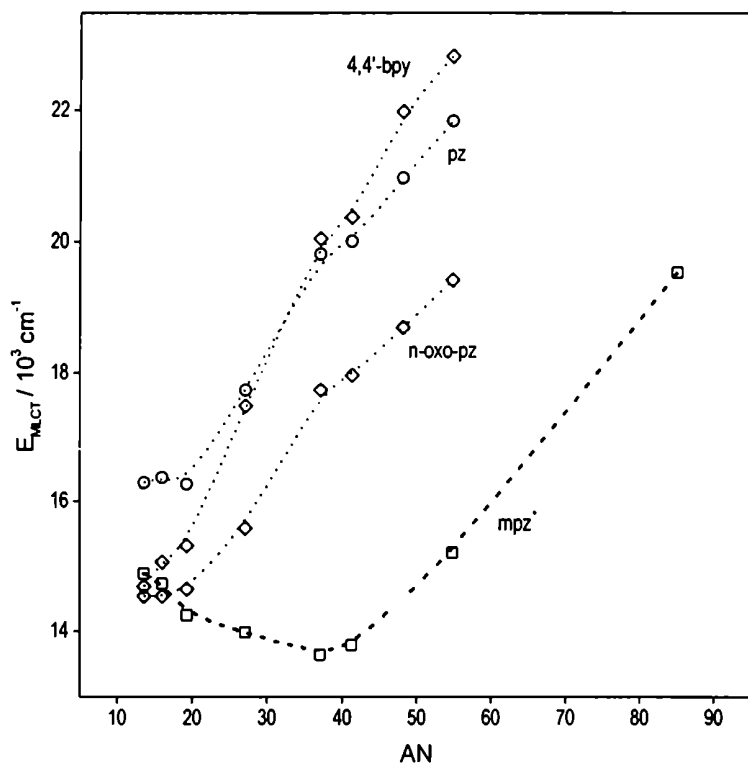


Figura 1.23 E_{MLCT} vs AN para complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{L}]^n$.

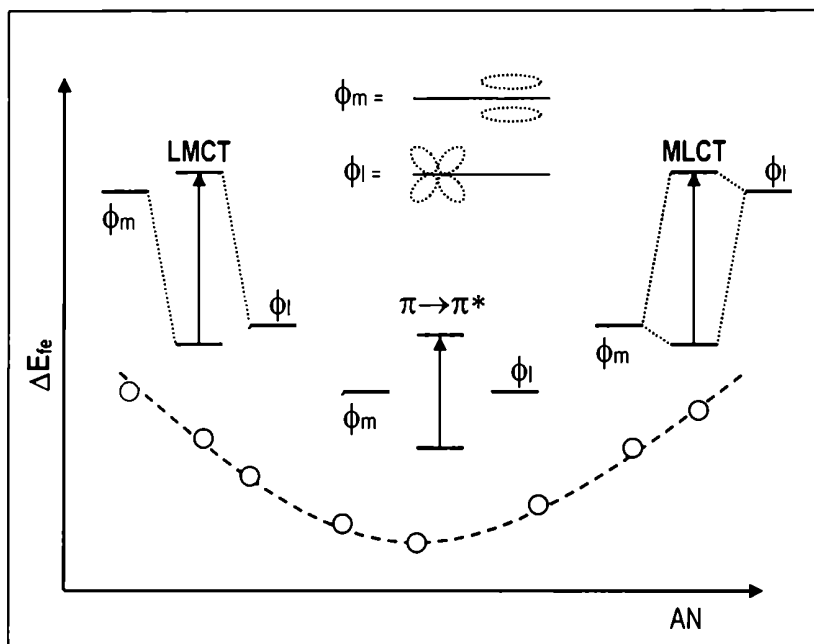
Solvente	AN	L =				
		mpz+	n-pzO	pz	4,4'-	N_3^-
Acetona	12.5	-	-	-	-	18790
DMA	13.6	14880	14530	16280	14680	
DMF	16	14720	14530	16360	15060	18860
DMSO	18.9	-	-	-	-	18900
Acetonitrilo	19.3	14240	14640	16260	15310	
Tb-OH	27.1	13980	15570	17730	17480	-
lpr-OH	33.5	-	-	-	-	18240
Et-OH	37.1	13640	17730	19800	20040	-
Me-OH	41.3	13790	17950	20000	20360	17920
Me-OH/Agua	48.1	14490	18690	20960	21970	-
Agua	54.8	15190	19410	21830	22830	17820
Ac Fórmico	85	19530				

Tabla 1.13 Máximos de absorción en cm^{-1} para las MLCT de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{L}]^n$ en diferentes solventes (se incluye la LMCT del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5 \text{N}_3]^{3-}$)

El hecho que la curva de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{mpz}]^{2-}$ pase por un mínimo, sugiere que en algún solvente la energía del d_{yz} (ϕ_m) supera la del π^* (ϕ_l). Esta situación se

ejemplifica en la Figura 1.24. En agua, el orbital d_{yz} (ϕ_m) del metal se encuentra por debajo del π^* (ϕ_l) y la transición asigna como MLCT. A medida que el solvente eleva la energía de los orbitales del metal por encima del π^* del ligando, la transición electrónica pasa por un mínimo de energía y se convierte en una LMCT. Esto sucede en DMA, DMF, y acetonitrilo; además, en estos solventes el ligando se encuentra parcialmente *reducido* en el estado fundamental.

Figura 1.24 Cambio de asignación para la transición del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{n-}$



La reasignación de la transferencia de carga de MLCT a LMCT implica un cambio muy profundo en la estructura electrónica del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$. Sin embargo, en la Figura 1.17 vimos que el gráfico de E^0 vs AN es prácticamente lineal; resulta llamativo que ese cambio pase desapercibido en la electroquímica.

La Figura 1.25 muestra el diagrama de orbitales propuesto por Zwickel y Creutz ⁶² para los $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$. Esencialmente se trata del mismo diagrama que usamos hasta ahora, pero incluyendo los orbitales d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$ ^{*}. Estos orbitales no interactúan con el ligando L, y por lo tanto se los considera no ligantes. En este modelo, la MLCT se considera como una transición desde el d_{yz} hacia el π^* de L, como hicimos hasta ahora; la diferencia reside en que la energía de los orbitales no ligantes se encuentran

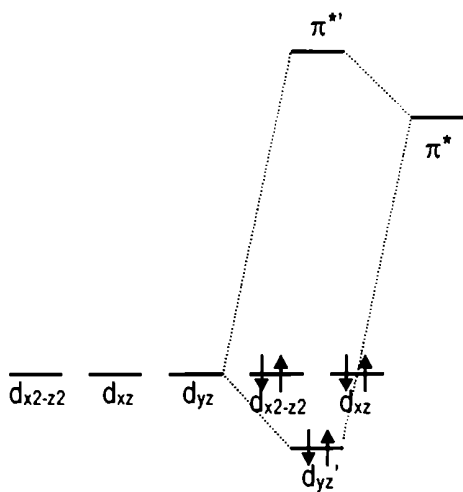


Figura 1.25 Diagrama de orbitales para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ según Zwickel y Creutz ⁶²

* Durante toda la Tesis obviaremos los orbitales no ligantes, excepto cuando se haga mención explícita.

por encima de la del orbital proveniente de la mezcla $d_{yz}-\pi^*$. En consecuencia, los orbitales d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$ pasan a ser el HOMO del complejo, y el proceso de oxidación sustrae un electrón de alguno de ellos. Como estos orbitales no interactúan por vía π con los ligandos, el E^0 no correlaciona necesariamente con la E_{MLCT} .

Aún cuando la oxidación ocurriese en un orbital diferente del que interactúa con el ligando, la mezcla $d_{yz}-\pi^*$ debería tener algún efecto electrostático en el fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, puesto que involucra quitar densidad electrónica del metal. De la Figura 1.17 se deduce que ese efecto es, o bien lineal con el AN reduciendo la pendiente, o bien los cianuros compensan la carga desplazada hacia ligando L y el efecto electrostático de la mezcla sobre el fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ queda amortiguado. De ser así, el E^0 no sería un buen indicador de mezcla en estos complejos.

Los cálculos teóricos del ordenamiento orbital en los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ son contradictorios. Por un lado, las transiciones MLCT calculadas por el método ZINDO (se discutirá en la Sección §1.W) están compuestas mayoritariamente por una promoción electrónica HOMO→LUMO. El HOMO que se obtiene de estos cálculos está formado principalmente por los orbitales d_{yz} del metal y π^* del ligando L, mientras que los orbitales no-ligantes aparecen a menor energía. Por otro lado, la estructura electrónica calculada por DFT⁶³ muestra que el orbital metálico mezclado con el π^* del ligando se ubica por debajo de otros orbitales no ligantes, como sugieren los datos experimentales.

§1.M - Medida del solapamiento orbital metal-L

En la Tabla 1.14 y la Figura 1.26 se observan los valores de E_{MLCT} vs AN de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ ³⁸, M = Fe, Ru y Os. Estos complejos presentan un comportamiento similar entre sí en cuanto a la presencia de un mínimo en la curva, aunque varía el solvente en el que ocurre el mínimo, el valor de E_{MLCT} en ese punto, y la concavidad. La Tabla 1.15 compila los valores aproximados de la E_{MLCT} en el mínimo; se incluye el valor para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{mpz}]^{3+}$, prácticamente constante a lo largo de la escala de DN¹⁴.

Solvente	M en $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$			
	AN	Os	Ru	Fe
DMF	16	14400	15300	17500
DMSO	18.9	14000	15200	17100
Acetonitrilo	19.3	13900	15200	16800
CH_2Cl_2	20.5		15400	16900
TB-OH	27.1	13900	15600	16900
Et-OH	37.9	13700	16500	16900
Me-OH	41.5	13800	16900	17100
Ac. Acético	52.9	14400	18100	18000
Agua	54.8	15300	19100	18800

Tabla 1.14 Valores de E_{MLCT} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$, $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ (banda de mayor energía), en diferentes solventes, en cm^{-1} .

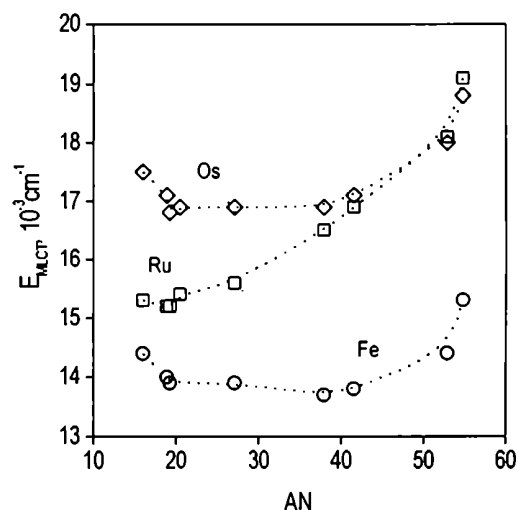


Figura 1.26 Valores de E_{MLCT} vs AN para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$, $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ (banda de mayor energía), en cm^{-1} .

Cuando la energía de los estados ϕ_m y ϕ_l son iguales, $\Delta E_{ml} = 0$, y $\Delta E_{fe} = 2 H_{ml}$. De acuerdo a la Tabla 1.15, el orden de los fragmentos según el valor de H_{ml} es: $Ru^{II}(NH_3)_5 > Os^{II}(CN)_5 > Ru^{II}(CN)_5L > Fe^{II}(CN)_5$. Es destacable que, además de seguir el tamaño del metal, las aminas inducen más acoplamiento que los cianuros.

Para analizar esta tendencia, recurrimos a dos aproximaciones usuales en el método de Hückel extendido para calcular valores de acoplamiento entre orbitales,⁶⁶ que también ha sido usada para calcular acoplamiento entre estados:²²

$$H_{ml} = 1.5 \langle \phi_m | \phi_l \rangle^{1/2} (H_{mm} + H_{ll}) \quad [1.48]$$

$$H_{ml} = 1.5 \langle \phi_m | \phi_l \rangle (H_{mm} * H_{ll})^{1/2} \quad [1.49]$$

	E_{MLCT}
$[Os(CN)_5mpz]^{-2}$	16900
$[Ru(CN)_5mpz]^{-2}$	15200
$[Fe(CN)_5mpz]^{-2}$	13700
$[Ru(NH_3)_5mpz]^{-3}$	18500

Tabla 1.15 Valores de E_{MLCT} para los complejos de metilpiracino, en el mínimo de la curva E_{MLCT} vs AN.

En estas expresiones, $\langle \phi_m | \phi_l \rangle$ depende de la superposición espacial de los estados diabáticos. Esto indica que el grado de solapamiento $d_{yz}-\pi^*$ es uno de los factores que determinan los valores de la Tabla 1.15*.

Por un lado, los orbitales de los metales más pesados del mismo grupo se extienden más en el espacio; por lo tanto pueden solapar mejor con el π^* del ligando. Esto justifica la tendencia $Os > Ru > Fe$ en los cianurados.

Por otro lado, lo que llamamos " d_{yz} " en el fragmento $[M^{II}(CN)_5]$ es una combinación del orbital d_{yz} del metal más alguna combinación de los π^* de los cianuros. La participación parcial del metal hace que el " d_{yz} " tenga poca densidad de probabilidad a su alrededor. Esto representa una dificultad para el acoplamiento, porque $\langle d_{yz} | H | \pi^* \rangle$ depende de la superposición espacial de las funciones " d_{yz} " y π^* (Figura 1.27). Como el metal es el átomo más cercano al π^* , si su participación en el orbital " d_{yz} " es baja, el solapamiento y por lo tanto el acoplamiento son bajos. En los fragmentos aminados, la participación del metal es mucho mayor y el solapamiento crece.

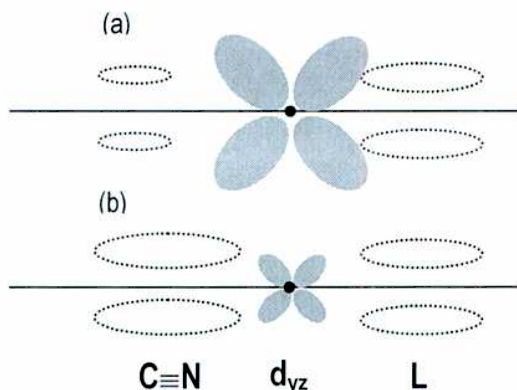


Figura 1.27 Solapamiento " d_{yz} "- π^* en función de la participación del metal. El solapamiento es mayor en (a) que en (b).

* Más adelante veremos que esta situación no ocurre estrictamente en el mínimo de la curva, pero no invalida el análisis.

* Por el momento consideramos que los valores de H_{mm} y H_{ll} no influyen en este análisis.

§1.N - Cuantificación del grado de mezcla metal-L

En las Secciones §1.H a §1.M obtuvimos información cualitativa a cerca de la estructura electrónica de los $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$, en el marco de un modelo de dos estados electrónicos. En las secciones siguientes abordaremos el estudio de la estructura electrónica de estos compuestos desde un punto de vista cuantitativo. Emplearemos la espectroscopía Stark para obtener el grado de mezcla, acoplamiento, y separación espacial entre los estados ϕ_m y ϕ_m para complejos con varios ligandos L en diferentes solventes. Posteriormente, calcularemos la estructura electrónica de los $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ con el método ZINDO, simulando la presencia del solvente con cargas puntuales positivas. Esto nos permitirá precisar qué ocurre en la estructura electrónica del complejo alrededor del mínimo de la curva E_{MLCT} vs AN (Figuras 1.23 y 1.24).

Para la serie análoga $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$, el tipo de información que nos proponemos hallar en las siguientes secciones se puede estimar con un reciente modelo que involucra acoplamiento espín-orbital en el estado excitado de la MLCT.³⁰ En la práctica, el acoplamiento desdobra la MLCT en dos bandas (Figura 1.28) cuya separación en energía depende de la constante de acoplamiento espín-orbital del metal y de la composición los estados fundamental y excitados. Esto permite obtener los valores de c_l y c_m en el estado fundamental exclusivamente a partir de medidas del espectro UV-Visible convencional, pero solo es posible hacerlo en la medida que el acoplamiento espín-orbital sea lo suficientemente grande como para detectar el desdoblamiento. En general, este requerimiento limita la aplicación principalmente a metales de la tercer serie de transición, donde las constantes de acoplamiento son mayores; sin embargo, hay evidencias que sugieren la utilidad de del modelo en las familias $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ cuando el grado de mezcla metal-L es grande ($L = \text{mpz}^+$)⁶⁷.

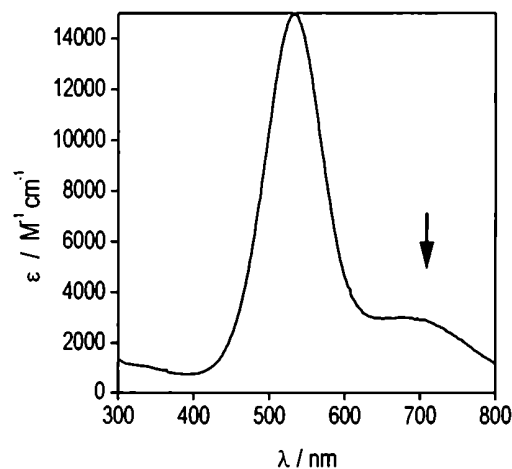


Figura 1.28 Espectro del $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en agua. La flecha indica la banda que aparece por desdoblamiento espín-orbital³⁰.

§1.O - Descripción de los espectros Stark

La Figura 1.29 muestra los espectros Stark de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$ en el vidrio de AG, y de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en el vidrio de THF. Al igual que lo observado en los $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$,²⁷ la componente de

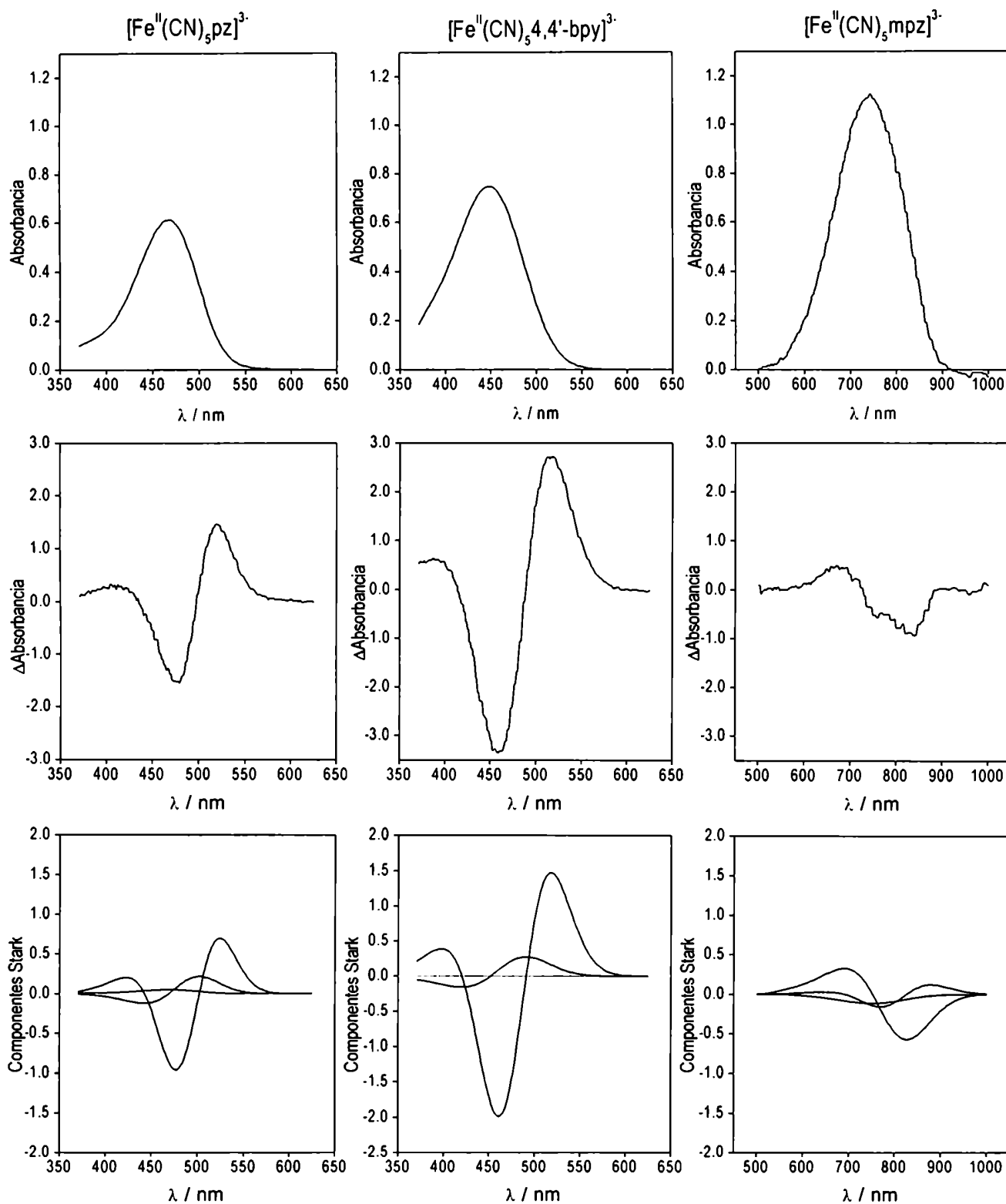


Figura 1.29a Espectros convencional (arriba) y Stark (medio) del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ en vidrio de glicerol-agua 50% a 77° K. El espectro inferior muestra las componentes de orden cero uno y dos.

Figura 1.29b Espectros convencional (arriba) y Stark (medio) del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$ en vidrio de glicerol-agua 50% a 77° K. El espectro inferior muestra las componentes de orden cero uno y dos.

Figura 1.29c Espectros convencional (arriba) y Stark (medio) del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en vidrio de THF-butironitrilo 50% a 77° K. El espectro inferior muestra las componentes de orden cero uno y dos.

orden dos (asociado a $\Delta\mu_{fe}$) es dominante, la componente de orden uno (asociada a $\Delta\alpha_{fe}$) pequeña y la de orden cero (asociada a $\Delta\mu_{tr}$) poco detectable. La gran intensidad de la componente de orden dos en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy}]^{3-}$ evidencia la mayor distancia comparativa que debe recorrer el electrón en la MLCT, respecto de los otros complejos. En $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ la intensidad del espectro Stark es notablemente menor que en 4,4'-bpy y pz, aún cuando la absorbancia del espectro convencional es mucho más elevada; esto muestra que la distancia que recorre el electrón durante la MLCT es muy pequeña, y por lo tanto la componente dominante de orden dos está casi ausente.

La Tabla 1.16 muestra valores promedio de A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , y C_2 que se obtuvieron de los ajustes de los espectros Stark. Del espectro convencional sale ΔE_{fe} y μ_{tr} (ecuaciones [1.38] y [1.40]); de estos valores* se calculan los parámetros diabáticos ($\Delta\mu_{ml}$, ΔE_{ml} , r_{ml}) y adiabáticos ($\Delta\mu_{fe}$, H_{ml} , c_l^2 , r_{fe}) según las ecuaciones vistas en §1.G.

Tabla 1.16 Valores promedio de A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , y C_2 que surgen del ajuste a la ecuación [1.29] para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.

Ligando	Vidrio	A_1 $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$	A_2 $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$	B_1 $10^{-37} \text{ C m}^2/\text{V}^2$	B_2 $10^{-37} \text{ C m}^2/\text{V}^2$	C_1 $10^{-56} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	C_2 $10^{-56} \text{ C}^2 \text{ m}^2$
Py	AG	2.88	2.08	0.65	0.23	1.90	0.87
Pz	LiCl	0.19	-0.96	1.09	0.51	2.12	1.01
Pz	AG	-0.28	0.05	0.68	0.23	1.48	0.67
Pz	THF	3.97	1.34	0.71	0.26	0.89	0.38
mpz*	LiCl	2.28	1.07	0.65	0.30	1.20	0.59
mpz*	AG	-3.23	-1.39	0.40	0.15	0.78	0.36
mpz*	THF	9.37	10.13	-0.52	-0.20	0.07	-0.03
4,4'-bpy	LiCl	3.88	1.10	1.27	0.62	4.45	2.04
4,4'-bpy	AG	2.19	1.70	1.14	0.55	3.82	1.77
4,4'-bpy	THF	8.27	4.37	1.78	0.70	3.21	1.31
4,4'-mbpy	LiCl	-2.25	-3.21	2.59	1.32	4.84	2.29
4,4'-mbpy	WG	0.49	-0.16	2.04	1.01	5.23	2.48

§1.P - Parámetros adiabáticos

La Tabla 1.17 muestra los valores de los parámetros adiabáticos para los complejos en diferentes solventes. En algunos casos, los valores de r_{fe} (calculados a partir de $\Delta\mu_{fe}/e$) son comparables o menores que las distancias entre el centro del metal y el centro del ligando (denominado de ahora en más $r_{d\pi}$, para diferenciarlo de r_{ml} , la separación entre ϕ_m y ϕ_l). Esto sugiere que existe algún grado de mezcla entre esos orbitales que reduce la distancia recorrida por el electrón durante la transferencia de carga.

* Un grupo para cada espectro medido

Tabla 1.17 *Parámetros adiabáticos del modelo de dos estados que surgen de los espectros convencional y Stark. μ_{tr} se calcula según [1.38] y [1.39], $\Delta\mu_{fc}$ según [1.43], $r_{d\pi}$ se obtiene estimando la distancia entre el metal y el centro del ligando como 2Å (la distancia promedio metal-N con el heterociclo⁶³) más la mitad del largo del ligando optimizado por el método AM1 (Hyperchem 5.0, parámetros estándar).*

Ligando	Vidrio	AN*	E _{MCLT} , cm ⁻¹	f _{os}	μ_{tr}	$\Delta\mu_{fc}$	AN*	$r_{d\pi}$
Pv	AG		26900	0.097	0.56	3.84	51	3.3
Pz	LiCl	58	22310	-	0.70	4.07	58	3.4
Pz	AG	51	21410	0.126	0.74	3.39	51	3.4
Pz	THF	27	17790	0.126	0.81	2.61	27	3.4
mpz*	LiCl	66	16710	0.168	0.96	3.05	66	3.9
mpz*	AG	58	15480	0.171	1.01	2.47	58	3.9
mpz*	THF	37	13590	0.192	1.12	0.71	37	3.9
4,4'-bpy	LiCl	55	22910	0.151	0.78	5.87	55	5.5
4,4'-bpy	AG	51	22260	0.171	0.84	5.44	51	5.5
4,4'-bpy	THF	28	17830	0.133	0.82	5.00	28	5.5
4,4'-mbpy	LiCl		18000	0.171	1.00	6.14		6
4,4'-mbpy	WG		19360	0.192	0.96	6.38		6

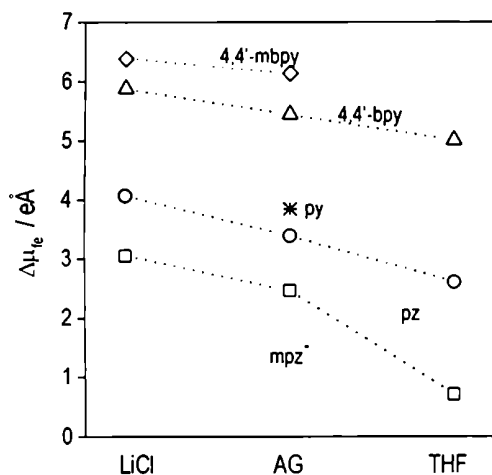


Figura 1.30 Valores de $\Delta\mu_{fc}$ en función del solvente a 77 K, para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$

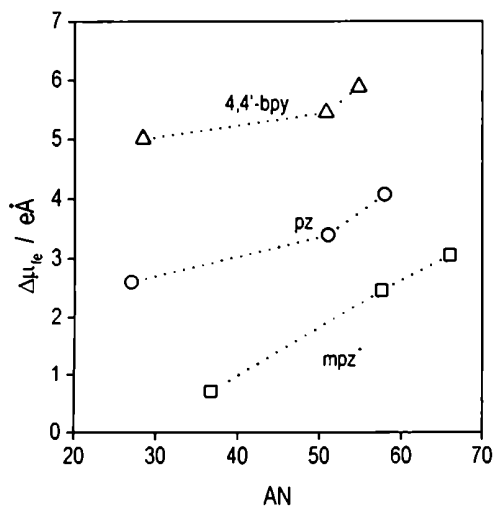


Figura 1.31 Valores de $\Delta\mu_{fc}$ en función del AN* a 77 K.

Nótese especialmente el pequeño valor del $\Delta\mu_{fc}$ de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-mpz}]^{2-}$ en el vidrio de THF. Este valor implica que el electrón recorre tan solo el 30% de la distancia r_{ml} durante la excitación, lo que refuerza los argumentos presentados en la Sección §1.L respecto del alto grado de mezcla en los alrededores del mínimo de la curva ΔE_{fc} vs AN (Figura 1.24).

Las Figuras 1.30 y 1.31 muestran los valores de $\Delta\mu_{fc}$ para los complejos estudiados en función del AN* a 77 K. De acuerdo a lo discutido en la Figura 1.14, los solventes más aceptores y los ligandos con orbitales π^* más altos en energía disminuyen la mezcla $d_{yz}\text{-}\pi^*$ y aumentan el $\Delta\mu_{fc}$.

§1.Q - Parámetros diabáticos

De los parámetros adiabáticos, por medio de las ecuaciones descritas en la Sección §1.G es posible calcular los parámetros diabáticos, correspondientes a los estados ϕ_m y ϕ_1 (e indirectamente a d_{yz} y π^*). Esos parámetros se muestran en la Tabla 1.18*.

De esta Tabla, resulta llamativo que los $\Delta\mu_{ml}$ no coincidan con la separación geométrica entre los centroides del d_{yz} y π^* ($r_{ml} \ll r_{d\pi}$) de cada complejo. La Figura 1.32 muestra el cociente del $\Delta\mu_{ml} / r_{d\pi}$ graficado vs el AN* del solvente para poder comparar todos los datos simultáneamente. Aunque el error sistemático en los valores absolutos de $\Delta\mu_{ml}$ impide compararlos directamente con la geome-

* Dadas las aproximaciones experimentales, principalmente el desconocimiento del campo eléctrico local en el cromóforo, se consideran razonables errores sistemáticos del orden del 10-20% sobre los valores medidos (se desconoce el sentido). En una familia de sustancias relacionadas, esa variación se puede suponer constante.

tría del complejo, se detecta una variación sistemática en esas desviaciones siguiendo la tendencia $py > pz > mpz^+$, y $LiCl > AG > THF$, que analizamos a continuación.

Ligando	Vidrio	AN*	$\Delta\mu_{ml}$	$r_{d\pi}$	$\Delta\mu_{ml}/r_{d\pi}$	$\Delta E_{ml}, cm^{-1}$
Pv	AG	-	4.00	3.3	1.21	25820
Pz	LiCl	58	4.30	3.4	1.26	21100
Pz	AG	51	3.70	3.4	1.09	19590
Pz	THF	27	3.08	3.4	0.91	15040
mpz ⁺	LiCl	66	3.61	3.9	0.93	14120
mpz ⁺	AG	58	3.19	3.9	0.82	11970
mpz ⁺	THF	37	2.37	3.9	0.61	4300
4,4'-bpy	LiCl	55	6.08	5.5	1.10	22120
4,4'-bpy	AG	51	5.69	5.5	1.04	21240
4,4'-bpy	THF	28	5.27	5.5	0.96	16910
4,4'-mbpy	LiCl	-	6.46	6	1.08	17110
4,4'-mbpy	WG	-	6.66	6	1.11	18530

Es un hecho corroborado por diversas evidencias experimentales que los cianuros son ligandos que pueden competir con el ligando L por la densidad π .³⁸ Los cálculos por ZINDO (Sección §1.W) y por DFT⁶³ muestran que los cianuros efectivamente participan del HOMO del $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$ junto con el metal. Por lo tanto, el CN^- *trans* recibe densidad electrónica del orbital d_{yz} metálico. Esto sugiere que el centroide del estado fundamental podría estar desplazado del centro del metal hacia el cianuro *trans*, probablemente en diferente medida en cada complejo. Los cianuros *cis* también reciben carga del metal, pero como se ubican simétricamente alrededor del eje z, su efecto sobre $\Delta\mu_{ml}$ no se detecta.

Ese incremento de densidad electrónica sobre los CN^- puede asociarse a las propiedades dadoras-aceptoras del ligando L. Por un lado la mayor basicidad de L eleva la energía del d_{yz} del metal e induce más mezcla con los π^* de los cianuros. Por otro lado, un L aceptor compite con los cianuros por esta densidad electrónica. La piridina, por ejemplo, compite desfavorablemente por la densidad π y es básica; fomenta la mezcla del metal con los cianuros. El metilpiracinio, en el otro extremo, compite ventajosamente por la densidad electrónica π y es muy poco básico; no fomenta mezcla con los cianuros. La piracina tiene un comportamiento intermedio. Esto justifica la secuencia de $\Delta\mu_{ml}/r_{d\pi}$ $py > pz > mpz^+$ en cada solvente estudiado, y refuerza la idea de que lo que llamamos " d_{yz} " tiene una cierta componente del CN^- *trans*.

Tabla 1.18 *Parámetros diabáticos del modelo de dos estados que surgen de los espectros convencional y Stark. $\Delta\mu_{ml}$ sale de la Ecuación [1.40], $r_{d\pi}$ de la Tabla 1.18, ΔE_{ml} de [1.23]*

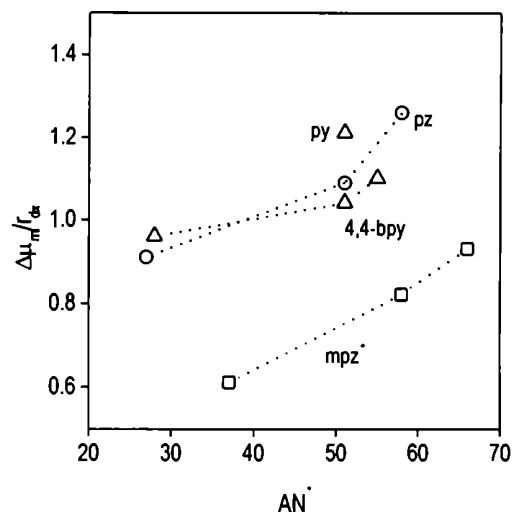


Figura 1.32 *Cociente $\Delta\mu_{ml}/r_{d\pi}$ vs el AN^* para los $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$.*

La Tabla 1.18 también muestra que, a medida que disminuye el AN^* del vidrio utilizado, el $\Delta\mu_{ml}$ de cada complejo disminuye. En este efecto existen dos posibles factores que operan en el mismo sentido.

Por un lado, el incremento en $\Delta\mu_{ml}$ no solo sigue la tendencia $LiCl > AG > THF$, sino que también sigue el poder polarizante de los cationes usados en cada vidrio: $Li^+ > Na^+ > TEA^+$. La polarización inducida por el medio, especialmente alta para $LiCl$ 10M a 77K, podría desplazar el centroide del estado fundamental hacia los cianuros (en particular hacia el *trans*). Este fenómeno está vinculado al hecho que los cationes estabilizan el estado fundamental y contribuyen a incrementar el AN^* .

Por otro lado, la capacidad aceptora del medio (solvente y cationes) se manifiesta por la sustracción de densidad electrónica del fragmento $[Fe^{II}(CN)_5]$. En complejos con poca mezcla $d_{yz}-\pi^*$ la excitación electrónica coloca prácticamente un electrón neto sobre el π^* de L; esto deja al fragmento metálico temporalmente deficiente en electrones, similar a un $[Fe^{III}(CN)_5]$. Por lo visto en la Sección §1.J, el fragmento oxidado es menos susceptible que el reducido, por lo tanto tiende a ceder menos carga al solvente. Es razonable inferir que la densidad electrónica delocalizada por el estado fundamental (cuando el Fe está reducido) vuelva al complejo en el estado excitado (mientras el Fe se encuentra temporalmente oxidado, Figura 1.33). Aún cuando la carga delocalizada en el estado fundamental fuese pequeña, si la distancia a la cual se esparce es grande, el valor de $\Delta\mu_{ml}$ podría aumentar considerablemente. Este efecto seguiría la secuencia $LiCl > AG > THF$.

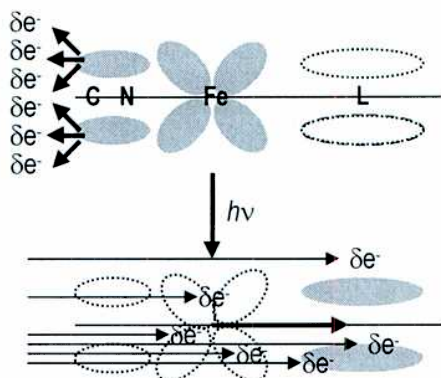


Figura 1.33 Esquema de la redistribución de carga delocalizada en el solvente durante la MLCT.

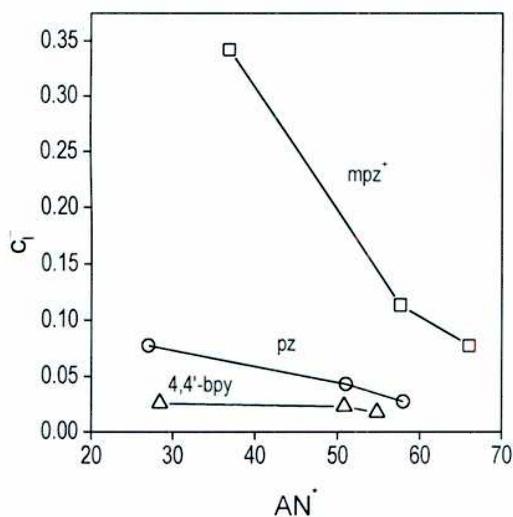


Figura 1.34 Variación del c_1^2 en función del AN^* para los $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$.

§1.R - Coeficientes de mezcla y H_{ML}

La Figura 1.34 muestra la variación del c_1^2 en función del AN^* para todos los complejos. Se observa un aumento del grado de mezcla al disminuir el AN^* en todos los complejos, pero en mayor magnitud para el $[Fe^{II}(CN)_5mpz]^2-$. Esto corrobora las discusiones previas respecto de la estructura electrónica de este complejo.

Otra observación relevante de este gráfico es el hecho que el $[Fe^{II}(CN)_54,4-bpy]^3-$ presenta un menor grado de mezcla que $[Fe^{II}(CN)_5pz]^3-$ en todos los solventes. Esto ocurre aún comparando solventes en los que la E_{MLCT} del primer complejo es menor que la del segundo; por

ejemplo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 4,4\text{-bpy}]^{3-}$ en THF (17834 cm^{-1}) vs $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{pz}]^{3-}$ en AG (21419 cm^{-1}).

La Tabla 1.19 y las Figura 1.35 y 1.36 muestra los valores de H_{ml} de todos los complejos, donde se ve claramente que los valores para 4,4-bpy son menores que para pz y mpz^+ , y aún menores que en piridina (el complejo con mayor ΔE_{ml}).

En términos de orbitales, esto sugiere que el solapamiento espacial $d_{yz}-\pi^*$ en 4,4'-bpy no sería tan eficiente como en pz (ecuaciones [1.48] y [1.49]). Para verificar esta suposición se calcularon las estructuras electrónicas de los ligandos por el método AM1*. En la Tabla 1.19 se muestran los valores de la componente del orbital p_z del nitrógeno adyacente al metal en el π^* . Se ve que los ligandos que inducen H_{ml} mayores (a ΔE_{ml} comparables), son aquellos cuya componente p_z del nitrógeno que coordina es mayor. Este efecto tiene que ver con que el solapamiento $d_{yz}-\pi^*$ depende principalmente del coeficiente del primer átomo de L con el que se encuentra el orbital metálico d_{yz} ⁷⁴; el resto del π^* está muy lejos del metal y el valor de la función del orbital d_{yz} decae muy rápidamente como para que el solapamiento con los demás átomos sea significativo. En ligandos grandes (4,4'-bpy por ejemplo), la participación de un mayor número de orbitales atómicos en el π^* reduce las chances del átomo coordinante de tener una componente de valor alto.

Ligando	Vidrio	c^2	H_{ml}, cm^{-1}	P_z
Pv	AG	0.02	3750	0.495
Pz	LiCl	0.03	3630	
Pz	AG	0.04	4280	0.549
Pz	THF	0.08	4690	
mpz^+	LiCl	0.08	4470	
mpz^+	AG	0.11	4900	0.466
mpz^+	THF	0.34	6450	
4,4'-bpy	LiCl	0.02	2950	
4,4'-bpy	AG	0.02	3300	0.35
4,4'-bpy	THF	0.03	2780	
4,4'-mbpy	LiCl	0.02	2790	
4,4'-mbpy	WG	0.02	2790	

Tabla 1.19 Valores de c^2 y H_{ml} para los complejos estudiados. Se incluye el coeficiente en el π^* del orbital atómico P_z del nitrógeno que coordina al metal. c^2 se obtiene $\Delta\mu_{ml}$ de [1.40] y reemplazando en [1.36]. H_{ml} sale de [1.20] y [1.24].

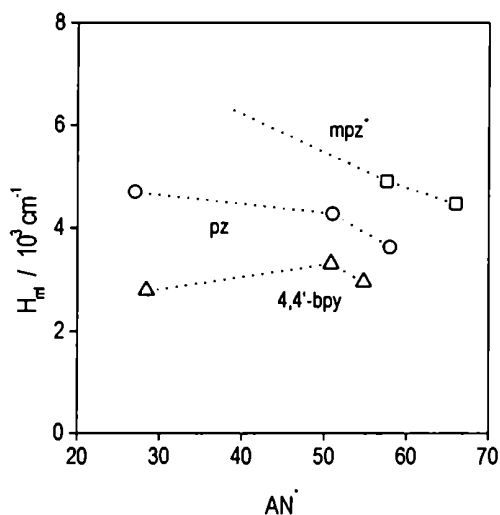


Figura 1.35 Variación del H_{ml} en función del AN^* para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{L}]^n$.

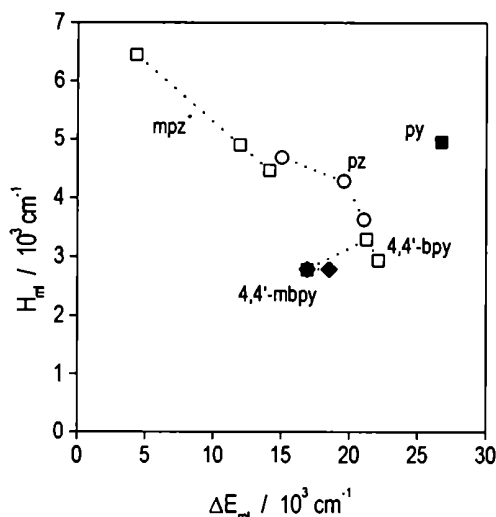


Figura 1.36 Variación del H_{ml} en función del ΔE_m para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \text{L}]^n$.

* Cálculo RHF-SCF realizado con Hyperchem 5.0 con geometría optimizada por AM1, y parámetros estándar.

Este efecto es análogo al observado en la Sección §1.L. Allí se discutió que la participación de los cianuros en el orbital que denominamos “d_{yz}” disminuye el coeficiente del orbital d_{yz} real del metal; en consecuencia, el solapamiento con el ligando es menor.

§1.S - Relaciones entre momentos dipolares

La Figura 1.37 muestra la relación entre $\Delta\mu_{fe}$, $\Delta\mu_{ml}$ y μ_{tr} en función del grado de mezcla c_1^2 ²¹, de acuerdo a las ecuaciones [1.34] y [1.40]. En este gráfico, la máxima mezcla entre ϕ_m y ϕ_l se da cuando $c_1^2 = 0.5$ y $c_m^2 = 0.5$. Nótese que, para c_1^2 tendiendo a cero, μ_{tr} tiende a cero y $\Delta\mu_{fe}$ tiende a $\Delta\mu_{ml}$.

Se observa que a medida que el grado de mezcla crece (c_1^2 se acerca a 0.5), $\Delta\mu_{fe}$ decrece hasta hacerse cero en $c_1^2 = 0.5$. Esto ocurre porque las densidades electrónicas de los estados adiabáticos están centradas en el mismo lugar, por lo tanto la transición electrónica no desplaza carga neta:

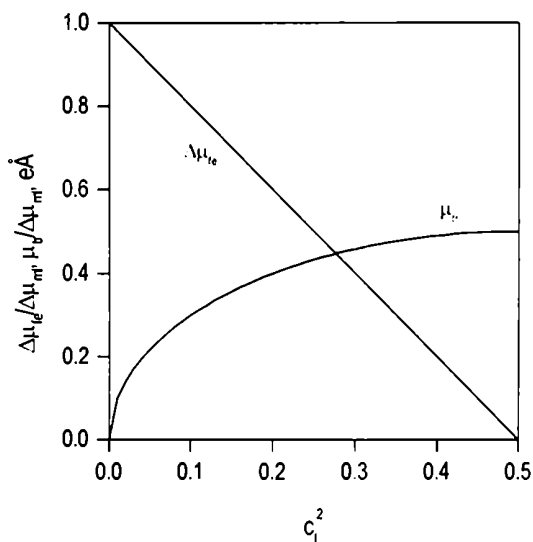


Figura 1.37 Relación entre $\Delta\mu_{fe}$, $\Delta\mu_{ml}$ y μ_{tr} de acuerdo al modelo de dos estados, en función de c_1^2 .

$$c_m^2 = c_l^2 = 0.5$$

$$\mu_{tr} = c_m^{2*} \langle \phi_m | \mu_z | \phi_m \rangle + c_l^{2*} \langle \phi_l | \mu_z | \phi_l \rangle$$

$$\mu_e = c_l^{2*} \langle \phi_m | \mu_z | \phi_m \rangle + c_m^{2*} \langle \phi_l | \mu_z | \phi_l \rangle$$

$$\Delta\mu_{fe} = \mu_e - \mu_{tr}$$

$$\Delta\mu_{fe} = 0$$

También se observa que μ_{tr} se hace máximo cuando la mezcla es máxima, y que en esa situación vale $1/2\Delta\mu_{ml}$. El valor de μ_{tr} es muy importante porque se vincula con la fuerza del oscilador de la transición, e indirectamente con la absorptividad molar.

En síntesis, definidos el grado de mezcla c_l y r_{ml} (la distancia que separa ϕ_m de ϕ_l) como $\Delta\mu_{ml} = r_{ml} e$, queda determinado el momento de transición de la banda de absorción de acuerdo a la Figura 1.37^{*}. Esto es equivalente a calibrar la escala del eje de ordenadas con el valor de $\Delta\mu_{ml}$ [^].

^{*} Para complejos $[MX_5L]$ con ligandos L de tamaño similar a la piracina o metilpiracinio, $\Delta\mu_{ml} \approx 2.5$ a 3.5 , y por lo tanto el máximo $\mu_{tr} \approx 1.25$ a 1.75 . Con estos valores, absorptividades molares mayores a $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en el espectro visible se pueden considerar como límite inferior de mezcla moderada.

[^] En el caso del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^3-$ en agua, por ejemplo, se reemplazaría el valor 1 por $\Delta\mu_{ml} = 3.38 \text{ eÅ}$; cuando $c_1^2 = 0.5$ μ_{tr} sería 1.69 eÅ .

Lo discutido hasta ahora indica que ligandos grandes como la 4,4'-bpy deberían tener, a igual grado de mezcla, μ_{tr} más grande que en los heterociclos pequeños puesto que $\Delta\mu_{ml}$ ($r_{ml} e$) es mayor. El hecho que el μ_{tr} de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy}]^{-3}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz}]^{-3}$ sean similares sugiere un menor c_l^2 en el complejo de 4,4'-bpy.

§1.T – Modelo de Hush vs medidas de efecto Stark

A continuación se detallan nuevamente algunas fórmulas presentadas en secciones anteriores:

$$\Delta\mu_{ml}^2 = \Delta\mu_{fe}^2 + 4^* \mu_{tr}^2 \quad [1.50]$$

$$\mu_{tr} = c_l c_m \Delta\mu_{ml} \quad [1.51]$$

$$\Delta E_{fe}^2 = \Delta E_{ml}^2 + 4^* H_{ml}^2 \quad [1.52]$$

$$H_{ml} = c_l c_m \Delta E_{fe} \quad [1.53]$$

Nótese que hay dos grupos de ecuaciones; las que vinculan los momentos dipolares, y las que vinculan las energías.

Los valores que salen del espectro convencional, ΔE_{fe} y μ_{tr} (Ecuaciones [1.38] y [1.39]), por sí solos no son suficientes para resolver unívocamente el sistema de ecuaciones [1.50] a [1.53]. Este inconveniente puede salvarse parcialmente, aproximando *a priori* el valor de r_{ml} ($\Delta E_{ml}/e$) como la separación entre el metal y el centro del ligando ($r_{d\pi}$, Tabla 1.17). Con ese valor y aquellas ecuaciones es posible obtener los parámetros del modelo de dos estados, dentro de la suposición de $r_{ml} = r_{d\pi}$. Esto se efectúa en el modelo de Hush para obtener el acoplamiento metal-metal en dímeros de intervalencia[♦]. La expresión de Hush⁸ en la notación del modelo de dos estados

$$H_{ml} = 0.0206 (\epsilon \Delta\nu_{1/2} \Delta E_{fe})^{1/2} / r_{d\pi} \quad [1.54]$$

representa solo una forma particular de despejar las ecuaciones [1.50] a [1.53], en la cual se calcula implícitamente el μ_{tr} en el término $(\epsilon \Delta\nu_{1/2} \Delta E_{fe})^{1/2}$.

[♦] Esencialmente, es el modelo de dos estados que describimos e §1.D con la suposición que la separación entre los centroides de los estados diabáticos es la distancia que separa a los metales.

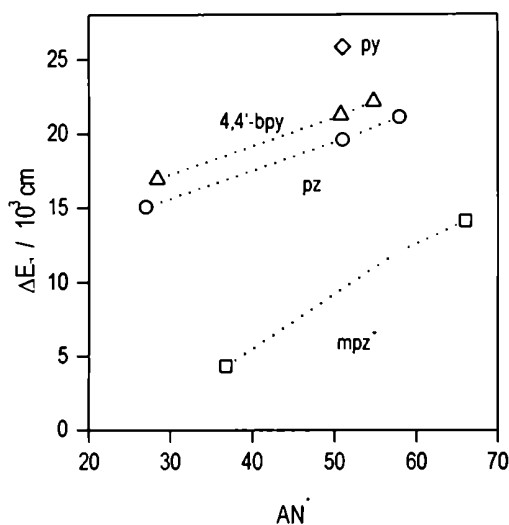


Figura 1.38 Relación entre ΔE_{ml} y el AN^* del solvente.

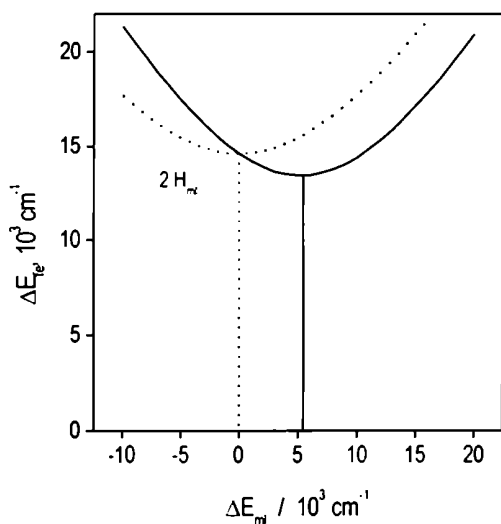


Figura 1.39 Relación entre ΔE_{fe} y ΔE_{ml} cuando H_{ml} es fijo (- -) y variable (—).

La estimación de r_{ml} suponiendo que equivale a la distancia entre orbitales que participan en la transición debe ser tomada con cautela. La Tabla 1.18 muestra que la separación de los estados diabáticos no necesariamente es la separación geométrica entre los centroides del d_{yz} y π^* . A raíz de esto las medidas de efecto Stark para obtener $\Delta\mu_{fe}$ son importantes. Por medio de las ecuaciones [1.50] y [1.53], es posible calcular $\Delta\mu_{ml}$ y los coeficientes c_l y c_m . A partir del valor de ΔE_{fe} del espectro convencional y los coeficientes de mezcla se obtiene H_{ml} (Ecuación [1.53]) y ΔE_{ml} (Ecuación [1.52]). En consecuencia, la medida de electroabsorción permite determinar completamente los parámetros del modelo de dos estados sin hacer suposiciones respecto del tamaño o forma del complejo.

§1.U – Relación entre ΔE_{ml} y el AN

La Figura 1.38 muestra que los valores de ΔE_{ml} , la separación de energía entre ϕ_m y ϕ_l , es aproximadamente lineal con el AN para todos los complejos.

La extrapolación a $\Delta E_{ml} = 0$ de la recta de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en la Figura 1.38 corresponde al solvente en el cual los estados diabáticos tienen la misma energía y el grado de mezcla es máximo. Ese valor de AN no coincide con el AN del mínimo de la curva de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en la Figura 1.23. En aquella sección, habíamos señalado que la existencia del mínimo es indicio de que la transferencia de carga cambia la asignación de MLCT a LMCT en solventes de AN bajo; además, el cambio de asignación ocurre alrededor del mínimo porque asignamos tentativamente $\Delta E_{ml} = 0$ a ese punto de la curva. En lo que resta de la sección vamos a revisar esa asignación y precisar las propiedades del punto de máxima mezcla.

De acuerdo a la Ecuación [1.52], si H_{ml} es constante, cuando $\Delta E_{ml} = 0$, $\Delta E_{fe} = 2 H_{ml}$. La Figura 1.39 (línea punteada) muestra cual sería la curva ΔE_{fe} vs ΔE_{ml} para este caso. Nótese que el mínimo de la curva se encuentra exactamente en $\Delta E_{ml} = 0$. Esto ocurre para cualquier valor constante de H_{ml} .

La Figura 1.36 muestra que el módulo de H_{ml} disminuye a medida que ΔE_{ml} aumenta. Suponiendo una correlación lineal con pendiente negativa entre H_{ml} y ΔE_{ml} , según la Figura 1.36

$$H_{ml} = 195 \text{ cm}^{-1}/AN \times \Delta E_{ml} + 7200 \text{ cm}^{-1} \quad [1.55]$$

y reemplazando en la Ecuación [1.52] se llega a que:

$$\Delta E_{fe} = (\Delta E_{ml}^2 + 4 * (195 \text{ cm}^{-1}/AN \times \Delta E_{ml} + 7200 \text{ cm}^{-1})^2)^{1/2} \quad [1.56]$$

En la Figura 1.39 se muestra simultáneamente el valor de ΔE_{fe} vs ΔE_{ml} según la Ecuación [1.56] (línea continua), junto con ΔE_{fe} cuando H_{ml} es constante según la ecuación [1.52] (línea punteada). La dependencia lineal de H_{ml} con ΔE_{ml} desplaza el mínimo de la curva ΔE_{fe} vs ΔE_{ml} hacia valores de ΔE_{ml} mayores a cero (véase la recta vertical continua). Esto implica que el AN de máxima mezcla para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ y $\Delta E_{ml} = 0$ en la Figura 1.23 no ocurre exactamente en el mínimo de la curva ($AN \approx 37$) sino que se encuentra a la izquierda de éste. Según la Figura 1.38 este punto se ubicaría a valores de $AN \approx 27$.

§1.V - Comportamiento de μ_{tr} con el solvente

En los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ el valor de $\Delta\mu_{ml}$ para un cierto L es variable con el solvente (Tabla 1.18). Por lo tanto, si bien la relación $\mu_{tr}/\Delta\mu_{ml}$ crece a medida que el grado de mezcla aumenta (Figura 1.37), el valor de μ_{tr} también puede disminuir si simultáneamente $\Delta\mu_{ml}$ disminuye. Esto significa que el máximo μ_{tr} en un complejo dado podría darse en un solvente distinto del que maximiza el cociente $\mu_{tr}/\Delta\mu_{ml}$.

La Figura 1.40 muestra el valor de μ_{tr} vs c_1^2 para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ en los tres vidrios, a la misma escala. También se grafica $\Delta\mu_{ml}$ y la curva entera μ_{tr} vs c_1^2 en cada vidrio (a $\Delta\mu_{ml}$ constante). Se ve que, si bien vale que c_1^2 cercano a 0.5 incrementa el μ_{tr} , la disminución de $\Delta\mu_{ml}$ coincide con el aumento del grado de mezcla y la compensación de factores impide al μ_{tr} crecer más cuando c_1^2 aumenta.

§1.W - Modelo teórico del efecto de solvente.

Introducción

El fuerte impacto de la solvatación en el comportamiento de los complejos cianurados anticipa algunas dificultades en la aplicación de herramientas teóricas para calcular su estructura electrónica.

El efecto de la solvatación (en general) ha sido abordado con varios modelos,⁶⁸ la mayoría de los cuales sola-

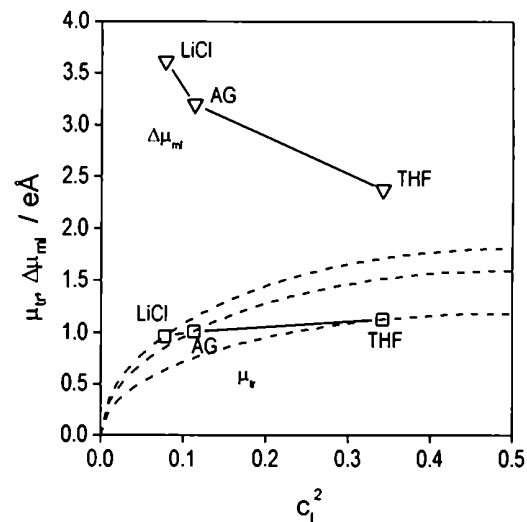


Figura 1.40 Valores de μ_{tr} y ΔE_{ml} en los tres vidrios para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$.

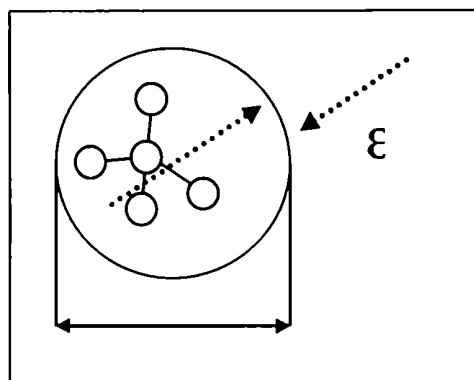


Figura 1.41 Modelo de Onsager para solvatación de sustancias.

mente simula un medio dieléctrico de constante ϵ que estabiliza electrostáticamente al soluto.

En el método de Onsager,^{69,70} por ejemplo, la molécula se coloca dentro de una cavidad esférica (originalmente vacía, sin el dieléctrico, Figura 1.41). El dipolo molecular permanente induce una reorganización en el medio dieléctrico que genera un momento dipolar en sentido inverso al molecular. La interacción electrostática entre estos dos dipolos estabiliza el sistema; su magnitud depende de la constante ϵ y del dipolo molecular. La estructura electrónica de la molécula se calcula en presencia del dipolo inducido por el medio, de manera autoconsistente*. Versiones más sofisticadas y recientes de este modelo⁶⁸ definen cavidades más realistas (superficies de isodensidad electrónica en lugar de cavidades esféricas), y dieléctricos polarizables. 71. En otro modelo,⁶⁸ la estructura electrónica del soluto y las características de la cavidad se calculan de manera autoconsistente, considerando también los efectos de la densidad electrónica trasladada fuera de la cavidad.

Se ha demostrado recientemente⁷² que el desplazamiento de las MLCT en el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ debido a las interacciones con el agua, puede simularse rodeando al complejo con cargas puntuales que simulan el solvente. Esta metodología es sencilla, y el sobrecosto computacional respecto del cálculo en el vacío es pequeño. Por el contrario, los métodos de solvatación más sofisticados, son muy costosos computacionalmente. Por lo tanto, decidimos aplicar el modelo de cargas puntuales para simular el efecto del solvente sobre las transferencias de carga en los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$.

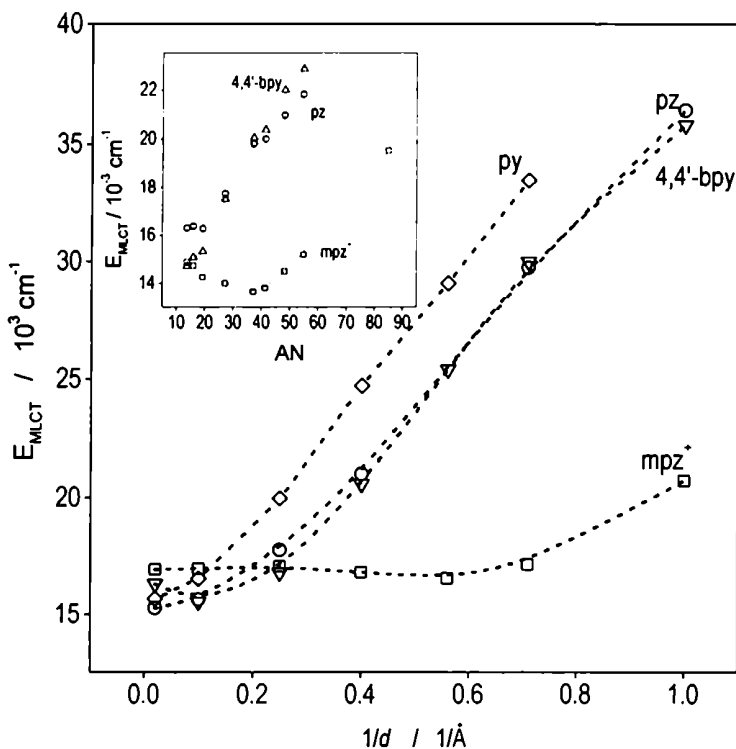
El método consiste en ubicar sendas cargas $+0.6$ a distancia variable d de cada cianuro*. El parámetro del modelo es $1/d$, proporcional al campo eléctrico generado por las cargas sobre el nitrógeno de los cianuros. El cálculo de la estructura electrónica y el espectro se hicieron con el método semiempírico ZINDO. Para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ con L neutro, las 5 cargas $+0.6$ neutralizan el sistema. Para más detalles, véase la Sección Experimental.

Cálculo de las MLCT

La Tabla 1.20 y la Figura 1.42 muestran las energías de las MLCT de los complejos estudiados en las secciones anteriores calculadas por ZINDO en función de $1/d$. Se observa que las transiciones se desplazan hacia el rojo a medida que las cargas se alejan ($1/d \rightarrow 0$) tal como ocurre con las MLCT experimentales cuando el AN disminuye y el medio se asemeja más al vacío. Los valores predichos a $1/d \rightarrow 0$ para todos los complejos muestran una sobreestimación del orden de 1000-4000 cm^{-1} comparadas con las extrapolaciones al vacío ($\text{AN} = 0$) de la energía de las MLCT experimentales (Tabla 1.21).

La Tabla 1.20 también muestra la componente de la promoción electrónica HOMO \rightarrow LUMO en la MLCT. Se observa que las transiciones calculadas están compuestas mayoritariamente por una sola excitación electrónica entre los orbitales frontera. Esto indica que las transiciones en este modelo desplazan densidad electrónica principalmente del HOMO al LUMO del complejo, siendo el resto de las excitaciones de menor importancia[♦].

A continuación analizamos la correlación entre el comportamiento de los orbitales frontera y la función de onda completa.



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$			
$1/d, \text{\AA}^{-1}$	$E_{\text{MLCT}}, \text{cm}^{-1}$	H \rightarrow L	f_{os}
50	16920	0.94	0.63
10	16965	0.94	0.67
4	17057	0.92	0.74
2.5	16807	0.92	0.68
1.8	16555	0.93	0.53
1.4	17145	0.92	0.39
1	20714	0.94	0.28

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$			
$1/d, \text{\AA}^{-1}$	$E_{\text{MLCT}}, \text{cm}^{-1}$	H \rightarrow L	f_{os}
50	15243	0.94	0.30
10	15638	0.94	0.27
4	17757	0.94	0.20
2.5	20994	0.89	0.14
1.4	29715	0.97	0.14
1	36404	0.97	0.14

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$			
$1/d, \text{\AA}^{-1}$	$E_{\text{MLCT}}, \text{cm}^{-1}$	H \rightarrow L	f_{os}
50	15667	0.95	0.19
10	16535	0.95	0.17
4	19951	0.95	0.14
2.5	24711	0.89	0.10
1.8	29060	0.97	0.11
1.4	33470	0.97	0.12

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$			
$1/d, \text{\AA}^{-1}$	$E_{\text{MLCT}}, \text{cm}^{-1}$	H \rightarrow L	f_{os}
50	16290	0.99	1.25
10	15508	0.98	0.87
4	16767	0.94	0.37
2.5	20546	0.91	0.26
1.8	25377	0.84	0.23
1.4	29960	0.92	0.35
1	35801	0.97	0.95

Tabla 1.20 Transiciones MLCT calculadas según ZINDO para complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ en función de la distancia de las cargas puntuales. Se incluye la componente de transición HOMO-LUMO (H \rightarrow L) y la fuerza del oscilador.

Figura 1.42 Transiciones MLCT calculadas según ZINDO (Tabla 1.20), graficadas vs $1/d$. El gráfico insertado repite los datos de $L = \text{mpz}^+$, $4,4'\text{-bpy}$ y pz de la Figura 1.23

[♦] HOMO y LUMO se refieren a los orbitales que surgen de la mezcla del d_{yz} y π^* según los cálculos con ZINDO. Véase §1.1

Análisis del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$

	AN→0	ZINDO (Vacío)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{DZ}]^{3-}$	12000	16290
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$	14000	15240
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$	16000	16920

Tabla 1.21 Extrapolación al vacío de las E_{MLCT} experimentales y valores predichos por ZINDO para los mismos complejos en el vacío.

$1/d, \text{\AA}^{-1}$	$\Delta\mu_{\text{fc}}, \text{e\AA}$	$\mu_{\text{tr}}, \text{e\AA}$
0.02	-0.98	1.86
0.10	-0.77	1.91
0.25	-0.02	2.00
0.40	0.22	1.93
0.56	0.73	1.72
0.71	1.23	1.45
1.00	2.41	1.11

Tabla 1.22 Valores de $\Delta\mu_{\text{fc}}$ y μ_{tr} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados por ZINDO para las MLCT.

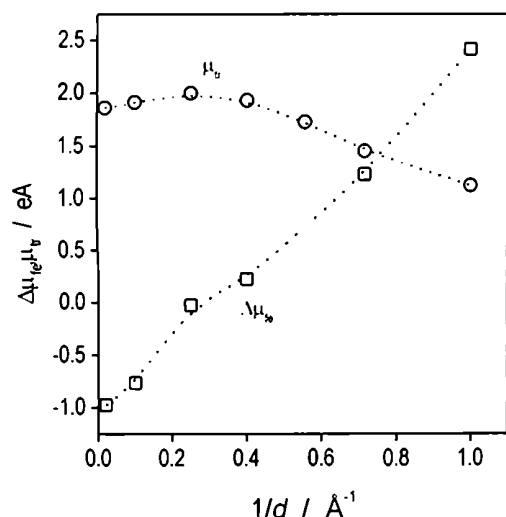


Figura 1.43 Valores de $\Delta\mu_{\text{fc}}$ y μ_{tr} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados por ZINDO para las MLCT.

El $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ no es directamente comparable con los otros complejos con L neutros porque la carga total es diferente, pero también muestra una disminución en E_{MLCT} a medida que $1/d$ disminuye. A diferencia de L = py, pz, y 4,4'-bpy, esta disminución se estabiliza en aproximadamente 17000 cm^{-1} y tiene un pequeño mínimo alrededor de $1/d = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$.

La Tabla 1.22 y la Figura 1.43 muestra los valores de $\Delta\mu_{\text{fc}}$ y μ_{tr} calculados por ZINDO para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$. Se observa que el vector $\Delta\mu_{\text{fc}}$ presenta un cambio de signo cerca del plateau de la curva MLCT vs $1/d$ de la Figura 1.42 y que el μ_{tr} calculado es máximo en ese punto. Esto concuerda con el comportamiento de μ_{tr} y $\Delta\mu_{\text{fc}}$ en el modelo de dos estados (Sección §1.D y §1.T).

Como la transferencia de carga dentro de este modelo es principalmente una excitación electrónica HOMO-LUMO* (Tabla 1.20) podemos analizar el comportamiento de los momentos dipolares de la función de onda completa en términos de mezcla de orbitales. El alejamiento de las cargas en el modelo eleva la energía del orbital d_{yz} del metal hasta superar a la del π^* del ligando coordinado. A partir de ese momento, la participación del π^* en el HOMO del complejo supera a la del d_{yz} del metal. En consecuencia, la transferencia de carga se comporta como MLCT cuando $E_{d_{yz}} < E_{\pi^*}$ y como LMCT cuando $E_{d_{yz}} > E_{\pi^*}$. Cuando $E_{d_{yz}} = E_{\pi^*}$, la mezcla $d_{yz}-\pi^*$ es máxima, lo que determina que μ_{tr} es máximo y $\Delta\mu_{\text{fc}}$ vale cero.

Este comportamiento de los momentos dipolares calculados concuerda con la observación experimental que la transferencia de carga del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ es una MLCT en solventes de AN altos (análogo a $\Delta\mu_{\text{fc}} > 0$, Tabla 1.22), y LMCT en solventes de AN bajo (análogo a $\Delta\mu_{\text{fc}} < 0$, Tabla 1.22). En los cálculos se observa que el valor de $1/d$ para el cual μ_{tr} es máximo y $\Delta\mu_{\text{fc}} = 0$ ($1/d = 0.25$) se encuentra a la izquierda del mínimo de la curva E_{MLCT} vs $1/d$ ($1/d = 0.55$, Figura 1.42).

Los valores del f_{os} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados por ZINDO son notablemente mayores que los experimentales, probablemente a consecuencia de la sobreestimación de E_{MLCT} (comparar la Tabla 1.17 con la 1.20). Esta discre-

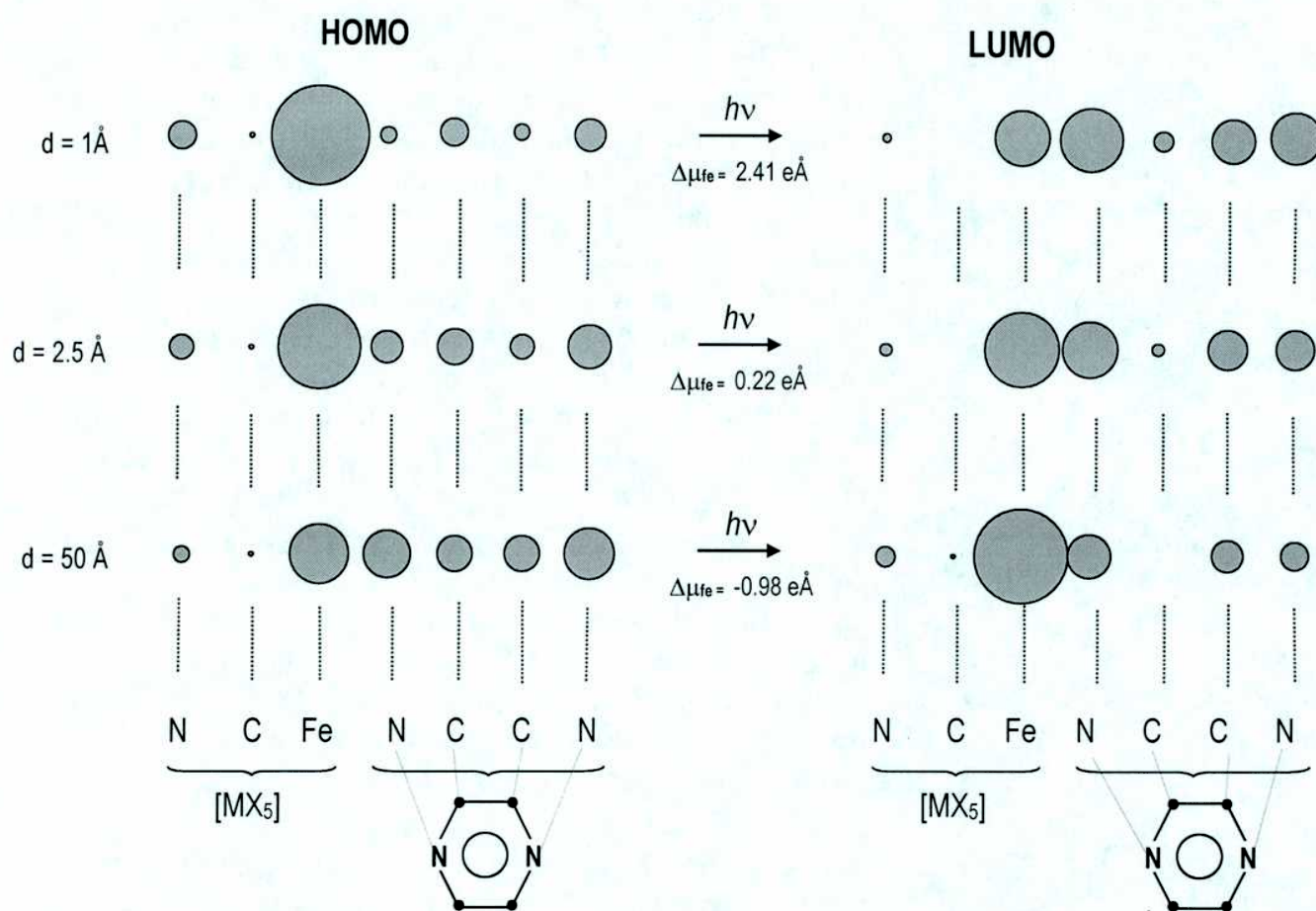
* En los cálculos ZINDO, el orbital producto de la mezcla $d_{yz}-\pi^*$ es el HOMO del complejo. Los orbitales d no ligantes del metal aparecen a energías menores.

pancia impide calcular de manera confiable el $\Delta\mu_{ml}$ a partir del μ_{tr} que se obtiene de este método semiempírico; por lo tanto no se profundizó el estudio de los parámetros diabáticos en el modelo de cargas puntuales.

Orbitales frontera en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$

En la Figura 1.44 se muestran tres pares de orbitales HOMO-LUMO para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ con las cargas puntuales a $d = 50 \text{ \AA}$, $d = 2.5 \text{ \AA}$ y $d = 1 \text{ \AA}$.

Figura 1.44 Representación gráfica de los orbitales frontera del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ a tres distancias d . Se grafican las componentes de CN- trans, el metal y los átomos del ligando.



El radio de cada círculo es proporcional al coeficiente al cuadrado de cada orbital atómico en el orbital molecular. El cambio de la proporción $d_{yx}-\pi^*$ en los orbitales es notorio, así como la correlación con $\Delta\mu_{fe}$ calculado en cada situación. Como la promoción electrónica HOMO→LUMO es la componente principal de la transición electrónica, esta excitación origina la mayor parte de la redistribución de carga (es decir, de $\Delta\mu_{fe}$) que ocurre en la MLCT.

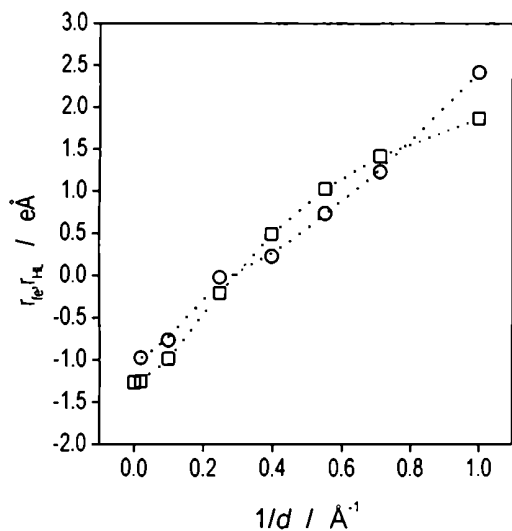


Figura 1.45 Valores de $\Delta\mu_{HL}$ y μ_{fe} para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ calculados según ZDO.

Para cada uno de los pares de orbitales a todas las distancias se calculó r_{HL} ($\Delta\mu_{HL}/e$), es decir, la diferencia entre los centroides de densidad de carga del HOMO y del LUMO (aproximación ZDO^{*}). La Figura 1.45 compara r_{HL} con r_{fe} , calculados, respectivamente, a partir de los orbitales frontera (HOMO-LUMO) y de la función de onda completa (estado fundamental y excitado) que salen del cálculo ZINDO. Se observa que el módulo del r_{fe} es similar al r_{HL} , lo que justifica el uso de propiedades de estados para estimar propiedades de orbitales frontera en el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$.

La diferencia sistemática entre r_{HL} y r_{fe} es consistente con la idea que la densidad electrónica del complejo se repolariza durante la transición electrónica, y que el cambio de momento dipolar que originan intenta neutralizar al proveniente de la excitación HOMO→LUMO (Figura 1.14). Las medidas experimentales y el modelo para la serie $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ ²⁷ son consistentes indican que la repolarización es de aproximadamente 1 eÅ para $L = \text{py}, \text{pz}, \text{mpz}^+$. Puesto que la corrección depende principalmente del tamaño y número de electrones del ligando L, en principio podríamos estimar que serían iguales para los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$.

Sin embargo, las diferencias que surgen de la Figura 1.45 entre r_{HL} y r_{fe} es de 0.25 Å, menores que la corrección calculada para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$. Esta discrepancia no es atribuible al modelo, puesto que la repolarización de los electrones de L en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ se calculó con un método INDO (similar a ZINDO) y la corrección resultó consistente con las medidas.

Probablemente, la pequeña diferencia entre r_{HL} y r_{fe} para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ se debe a que también ocurre la repolarización de los electrones del cianuro *trans*. El movimiento de estos electrones se realiza en sentido *contrario* a los electrones del ligando L y podría compensar el efecto electrostático (Figura 1.46).

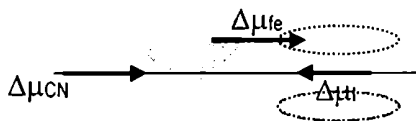


Figura 1.46 esquema de la repolarización del ligando L y el cianuro *trans*.

* Se calculó la posición del centroide de cada orbital como $1/n \sum_i q_i c_i^2$, siendo q_i las coordenadas (x, y, z) de los átomos y c_i^2 el coeficiente del orbital p_z o d_{yz} en el orbital molecular.

Participación de los cianuros en el HOMO

En la Sección §1.Q se indicó que probablemente la densidad electrónica del estado diabático ϕ_m estuviese desplazada hacia los cianuros a consecuencia que el orbital "d_{yz}" no es estrictamente el d_{yz} del metal sino una mezcla de éste con los cianuros. De las medidas presentadas no es posible analizar cuantitativamente la participación del metal en ese orbital. Para determinar las propiedades del orbital "d_{yz}" usaremos los cálculos ZINDO.

Aislamos de cada cálculo a distancia d la composición de los orbitales HOMO y LUMO del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{-2}$, es decir, el conjunto de coeficientes de orbitales atómicos que describe cada orbital frontera (Figura 1.44). Aplicamos un procedimiento de análisis factorial⁷³ a la composición de todos los orbitales aislados (HOMOs y LUMOs). Del análisis factorial surge que cualquiera de ellos (HOMO o LUMO a cualquiera de los cálculos a distancia d) puede ser expresado fundamentalmente como combinación lineal de dos grupos de coeficientes. Existe un tercer grupo de coeficientes, pero influyen en menos del 1% en las variaciones de los coeficientes del HOMO y del LUMO.

El análisis factorial no da exactamente los grupos de coeficientes cuyas combinaciones lineales forman los HOMOs y LUMOs del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{-2}$, sino combinaciones lineales de ellos, y no es posible conocerlos sin hacer suposiciones *a priori*.⁷³ Sin embargo, aún sin conocer la composición de estos dos orbitales base, el resultado es significativo de por sí. El hecho que cualquier HOMO y LUMO pueda ser expresado como mezcla de solo dos orbitales descarta que exista una *tercer componente independiente*; por ejemplo, el grupo de los π^* de los cianuros, o el orbital π dador del ligando L. Esto no necesariamente significa que los cianuros estén ausentes en los orbitales frontera, sino que su participación acompaña a alguna de las dos componentes principales.

Esto se ve claramente en las Figuras 1.47 y 1.48. La participación del orbital d_{yz} del Fe en el HOMO crece cuando las cargas se acercan al complejo y decrece cuando se alejan (Figura 1.47). La componente p_z del nitrógeno del cianuro trans acompaña la participación de la componente d_{yz} del Fe tanto en el HOMO como en el LUMO (Figura 1.48). La componente p_z del nitrógeno terminal del mpz⁺ varía en sentido opuesto al del d_{yz} del Fe. Esto refuerza la idea que el estado diabático ϕ_m estaría parcialmente desplazado hacia el lado de los cianuros.

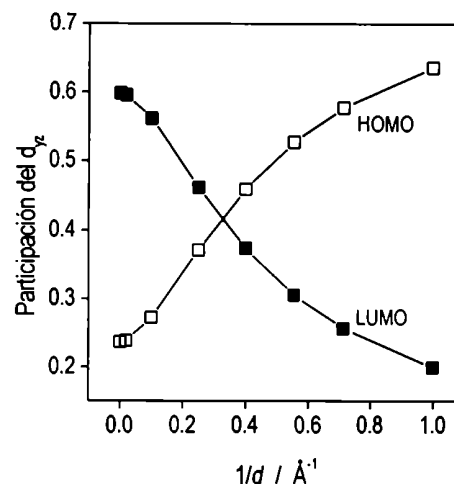


Figura 1.47 Coeficiente del orbital d_{yz} (al cuadrado) en los orbitales frontera del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{-2}$.

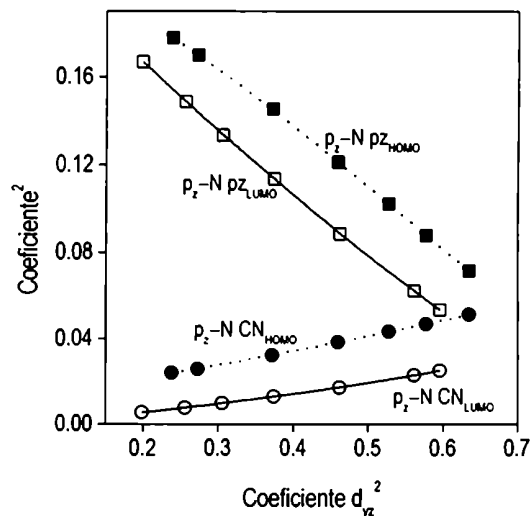


Figura 1.48 Coeficientes (al cuadrado) de los orbitales p_z de: (□, ■) nitrógeno terminal del mpz⁺ y (○, ●) nitrógeno del cianuro trans, en función del coeficiente (al cuadrado) del orbital d_{yz} del Fe. Los símbolos en negro corresponden al HOMO y los símbolos en blanco al LUMO.

§1.X – Discusión general del modelado.

Dadas las aproximaciones al usar un modelo de cargas puntuales y ZINDO, los resultados deben ser evaluados de manera semicuantitativa. Algunas desviaciones pueden ser inherentes al método INDO (del cual deriva ZINDO) y a los cálculos de tipo Hartree-Fock, mientras que otras están vinculadas a la parametrización del hierro, y a los cálculos ZDO del μ_{tr} y $\Delta\mu_{e}$.

Sin embargo, los resultados de los cálculos concuerdan con las tendencias observadas en las medidas experimentales de este Capítulo, y con las interpretaciones que surgen de éstas. Esto indica que la influencia de la distancia d sobre la distribución electrónica calculada de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ es similar a la influencia del AN del solvente sobre el complejo real, independientemente de las causas físicas que origina el fenómeno. Para entender mejor en qué reside esa concordancia, comenzamos analizando otros modelos de solvente.

Otros modelados en la Bibliografía

La inclusión de un medio dieléctrico continuo en un cálculo DFT de la estructura electrónica del ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ no es suficiente para dar cuenta del efecto observado en la frecuencia de vibración de NO^+ con el cambio de solvente ⁷⁴ (Tabla 1.23). La sustracción de carga que experimenta el complejo en solventes aceptores reduce la retrodonación π al NO^+ , despoblando el orbital antiligante del ligando y desplazando la ν_{NO} a energías mayores respecto de los solventes de AN bajo. Sólo la extrapolación de los datos experimentales a $\text{AN} = 0$ (ausencia de interacción con la matriz) se acerca al cálculo teórico en el vacío. Esto muestra que las discrepancias entre los cálculos y las medidas se deben principalmente a efectos de medio no modelados por el dieléctrico continuo (Onsager).

Para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{+2}$ existe un cálculo del espectro mediante el método Hartree-Fock/CI en el que se modela el efecto del solvente como un dieléctrico continuo polarizable (modelo de Tomasi ⁷¹).⁷⁵ En este caso, fué necesario usar un número irreal en la constante de polarización del dieléctrico continuo para reproducir el espectro visible experimental, así como la densidad electrónica calculada en presencia de moléculas de agua explícitas. Esto sugiere la idea de que el efecto electrostático del dieléctrico influye de la misma forma que el solvente porque estabiliza (o des-

Solvente	$\nu_{\text{NO}}, \text{cm}^{-1}$
Acetona	1881
Acetonitrilo	1892
Metanol	1908
Agua	1937

Cte. Dieléctrica	$\nu_{\text{NO}}, \text{cm}^{-1}$
1 (vacío)	1853
35.9 (metanol)	1866
78.5 (agua)	1869

Tabla 1.23 Frecuencia de vibración del NO^+ en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en función del solvente (experimental), y en función de la constante dieléctrica del medio (cálculo DFT). ⁷⁴

tabiliza) los orbitales atómicos y modifica sus mezclas en los orbitales moleculares. Sin embargo, las magnitudes de la constante dieléctrica necesarias para conseguir el mismo efecto que con el solvente son, en general, exageradas.

Recientemente se ha aplicado una metodología híbrida clásico-cuántica a la predicción de las energías de las MLCT en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$.⁵³ Esta combinación de técnicas permite simular el movimiento y disposición del solvente alrededor del complejo con métodos de mecánica molecular, mientras se realiza el cálculo cuántico completo y la predicción del espectro sólo en una selección estadísticamente representativa de las configuraciones del solvente. Si bien la E_{MLCT} calculada en este trabajo no coincide con los valores experimentales, la MLCT se desplaza a energías menores a medida que se agregan moléculas de agua alrededor del complejo. La tendencia concuerda con lo observado experimentalmente a medida que el DN aumenta.

Este cálculo muestra, además, que la inclusión explícita de varias esferas de solvatación de agua resulta en un desplazamiento de carga negativa desde el solvente hacia el complejo equivalente a casi 1 electrón en el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ y casi 2 electrones en el $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{(n+1)+}$. Esto muestra que, además del efecto electrostático del medio, hay otro fenómeno que controla la estructura electrónica del complejo.

Origen del efecto de solvente

Se han encontrado correlaciones entre el AN y la energía del LUMO del solvente (Figura 1.49), así como entre el DN y la energía del HOMO del solvente⁷⁶ (Figura 1.50). Esta correlación indica que lo que llamamos *efecto de solvente* puede tener un origen cuántico. Consiste en un desplazamiento de densidad electrónica como consecuencia del solapamiento y mezcla entre orbitales del soluto y el solvente.

Si bien este fenómeno es similar al que ocurre en la interacción metal-ligando, existen algunas diferencias. Para entenderlas, es útil definir intuitivamente la densidad electrónica "interna" y "externa" del complejo como la carga que queda adentro y afuera (respectivamente) del radio de contacto del complejo.

Es razonable suponer que la distribución de moléculas de solvente a temperatura ambiente no sigue necesariamente algún patrón de simetría alrededor del complejo; por lo tanto la mezcla con el solvente no está restrin-

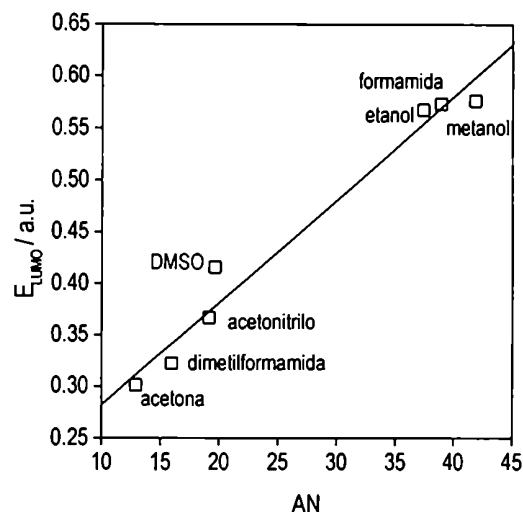


Figura 1.49 Correlación entre la energía del LUMO del solvente y el AN⁷⁶

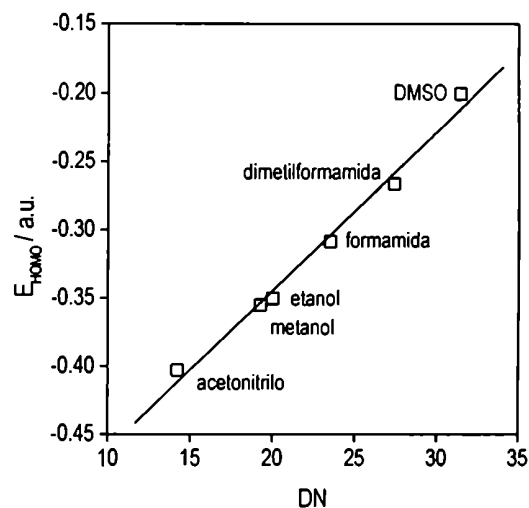


Figura 1.50 Correlación entre la energía del HOMO del solvente y el DN⁷⁶

gida como ocurre entre los orbitales de los ligandos y el metal. Por otra parte, el solvente rodea completamente al soluto; la parte de los orbitales que se encuentra fuera de éste solapa con todos los LUMOs de las moléculas del medio. A consecuencia de esta interacción débil, cada molécula recibe poca densidad electrónica individualmente, pero la carga distribuida hacia *todas* las moléculas de solvente sale exclusivamente del complejo. Por lo tanto la reducción de la densidad electrónica *dentro* de éste es considerable.

Por otra parte, podemos suponer razonablemente que la disminución de densidad electrónica $\Delta\rho(x,y,z)$ dentro del complejo es proporcional al valor de $\rho(x,y,z)$; es decir, de los lugares donde hay más electrones sale la mayor parte de la carga delocalizada. Como el fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ contiene las zonas más densamente cargadas del complejo, la mayor parte de la densidad electrónica sale del fragmento metálico, en especial del metal (el Fe tiene 26 electrones). La consecuencia de ambos fenómenos es que los orbitales metálicos se encuentran relativamente estabilizados respecto de los del ligando, con las consecuencias que discutimos a lo largo de todo el capítulo.

Perspectivas de modelado

A los efectos del modelado, el hecho que la disminución de carga afecte electrostáticamente la energía de los orbitales que se mezclan es muy importante. Significa que la razón por la cual las cargas puntuales modelaron el efecto de solvente reside en que la estabilización electrostática fué similar a la que origina $\Delta\rho(x,y,z)$. El mismo argumento justifica porqué el modelo de dieléctrico polarizable,⁷⁵ aun con un parámetro irreal, permite modelar el efecto de solvente en el espectro del $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{+2}$.

Esto abre un importante panorama de modelado de los efectos de solvente. Hemos mostrado que no es necesaria la presencia explícita de aguas para inducir cambios en el grado de mezcla, y que es posible reemplazar la *ausencia* de carga negativa dentro del complejo por *presencia* de carga positiva en las cercanías del complejo. Esta idea lleva a dos posibles variantes del modelo electrostático.

Por un lado, se podría incrementar la carga positiva de los núcleos atómicos, de manera que la suma de estos incrementos sea numéricamente igual a la cantidad de carga que escapa del complejo al solvente. Esta cantidad sería

proporcional al AN y a la carga iónica del complejo. En incremento en cada núcleo sería proporcional a la cantidad de electrones del átomo libre ($\text{Fe} \gg \text{C} \approx \text{N} \gg \text{H}$).

Por otro lado, se podría calcular la estructura electrónica del complejo en presencia de una densidad de carga positiva $\delta^+(x,y,z)$ superpuesta a la densidad electrónica negativa $|\Psi|^2$. La carga total de la densidad positiva debería ser proporcional al AN y a la carga iónica del complejo. Además, $\rho^+(x,y,z)$ y la densidad electrónica total $|\Psi|^2$ se podría calcular de manera autoconsistente, $\rho^+(x,y,z) = |\Psi|^2 * f$ siendo f la proporción de electrones que escapa del complejo al medio. De esta forma se conseguiría simular con la superposición de las dos densidades de carga opuesta el efecto electrostático de $\Delta\delta(x,y,z)$.

Una manera alternativa sería disminuir la magnitud del campo eléctrico autoconsistente generado por los electrones, y la cantidad de carga de cada orbital calculado. La notable ventaja de esta modificación, así como del primer modelo propuesto, es que no tienen costo computacional adicional respecto del cálculo en el vacío. Además, es independiente de la metodología de cálculo (ZINDO, HF-SCF o DFT).

Estos modelos podrían habilitar el cálculo de efectos de reactividad en ligandos L coordinados a fragmentos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ en agua, y el cálculo del efecto de solvente sobre la estructura electrónica de los dímeros de intervalencia $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ que estudiaremos en el Capítulo 3.

§1.Y – Resumen de los resultados y conclusiones

El intercambio de densidad electrónica de los complejos $[\text{MX}_5\text{L}]$ con el solvente induce profundos cambios en la estructura electrónica de los mismos. La sustracción de carga de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ en solventes aceptores conlleva a dos efectos. Por un lado, el potencial redox se hace más positivo; la disminución de densidad electrónica en el complejo disminuye la carga negativa y dificulta la sustracción del electrón en comparación a otros solventes menos aceptores. Por otro lado, ΔE_{fe} se desplaza hacia energías mayores porque el fragmento metálico se estabiliza comparativamente más que el ligando a medida que el AN crece. Los efectos de la presión, fuerza iónica y temperatura sobre el espectro UV-Visible pudieron ser analizados como si proviniesen de un solvente con propiedadesceptoras modificadas, identificadas con el AN aparente (AN^*).

En síntesis, la variación de la densidad electrónica interna permite generar de un solo complejo una variedad de sustancias con identidad propia, sin necesidad de cambiar ligandos o metales. A lo largo del Capítulo, aprovechamos esta particularidad de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ para cambiar su estructura electrónica de manera controlada, y ver como se manifiestan estos cambios en la electroquímica y en la espectroscopía.

Para identificar cuánto cambia una sustancia sus propiedades con el solvente definimos el concepto de *susceptibilidad* del soluto como el complementario de la *adaptabilidad* del solvente. Vimos que la susceptibilidad de los $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]$ es menor que la de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ porque los cianuros son menos básicos en la segunda familia de compuestos.

Para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{2-}$ se determinó que en las cercanías del AN en el que se invierte la asignación de la transferencia de carga se estimó un $c_1^2 = 0.35$. La gran variación del grado de mezcla π en este complejo al pasar de agua a solvente aprótico no desvía la relación lineal E^0 vs AN (Figura 1.17). Esto sugiere que, o bien el E^0 es insensible a la mezcla $d_{yz}-\pi^*$ en los $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^n$, o bien el complejo compensa la carga desplazada hacia el ligando L por algún mecanismo y no hay cambio electrostático en las cercanías del metal.

A números aceptores más bajos, el aumento de la mezcla entre ϕ_m y ϕ_l involucra una reducción parcial del ligando L, puesto que incrementa la densidad electrónica sobre el π^* . Esto puede tener importantes consecuencias en la reactividad de los ligandos coordinados.

El efecto del solvente sobre los potenciales redox permite obtener una serie de oxidantes de un electrón de E^0 variable. Esta propiedad fué usada en la síntesis de algunos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ (oxidación con I_2 en metanol del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$, ver parte experimental).

El control de la energía de la MLCT convierte a sustancias de este tipo en excelentes sensores de propiedades del medio, no necesariamente del solvente sino de la matriz en la que se encuentren. El color es una propiedad muy fácil de medir, sea por transmisión si el medio es transparente o por reflectancia si es opaco.

La capacidad de solapamiento π de un fragmento $[\text{MX}_5]$ depende de dos factores. Por un lado, los metales más pesados tienen orbitales más grandes que se superponen espacialmente mejor con los del ligando L. Por otro lado, los coligandos pueden participar junto con el metal

en el orbital que se mezcla con el π^* . En la medida que el metal participe menos en este orbital, el solapamiento con el π^* de L es menor. Este efecto, sumado a que los solventes próticos generan los mayores valores de ΔE_{ml} explican porqué los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en agua presentan menor mezcla comparados con los $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+\ast}$.

El arreglo experimental para medidas de efecto Stark no exige una gran inversión en equipamiento; en su mayoría está conformado por componentes estándar (lámpara, monocromador, banco óptico, detector, etc). El procedimiento completo para tomar el espectro en ausencia de problemas demora alrededor de una hora. Estas dos características convierten a la espectroscopía Stark en una herramienta con excelente relación costo beneficio.

La espectroscopía Stark permitió obtener todos los parámetros asociados al modelo de dos estados, íntegramente de medidas experimentales. Con estos resultados pudimos corroborar o concluir que:

- La mezcla $d_{yz}-\pi^*$ de los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ en agua es pequeña.
- $\Delta\mu_{fe}$ para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{n-}$ en el vidrio de THF es muy pequeño, consistente con que el grado de mezcla en el complejo es alto.
- El π^* de la 4,4'-bpy no permite solapar bien con los fragmentos metálicos; los átomos que coordinan al metal tienen una participación pequeña en el orbital antiligante.
- Los valores de $\Delta\mu_{ml}$ en los complejos cianurados son variables con el solvente, presumiblemente porque el estado fundamental estaría más delocalizado en el solvente cuando el AN crece. Esto significa que los estados diabáticos que se mezclan en cada solvente serían moderadamente diferentes.
- El valor de ΔE_{ml} correlaciona linealmente con el AN.

Los cálculos ZINDO permitieron establecer que un modelo de cargas puntuales reproduce cualitativamente el comportamiento del espectro electrónico con el solvente, y los cambios de momento dipolar en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{n-}$. El fenómeno que denominamos “efecto de solvente” se origina en una

* En el fragmento $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$, por ejemplo, el gran tamaño de los orbitales 5d del Os, la ausencia de coligandos con orbitales π que se mezcle con el metal y el potencial redox negativo se unen para dar un fragmento con una gran capacidad de solapamiento y mezcla.

transferencia de densidad electrónica de orbitales llenos del complejo a los orbitales vacíos del solvente. La disminución de la densidad negativa dentro del complejo conlleva a una estabilización electrostática relativa de los orbitales del metal respecto del ligando L, modificando la mezcla $d_{yz}-\pi^*$. Otros modelos que reproduzcan la misma estabilización, pueden ser útiles en la predicción de propiedades de estas especies.

§1.Za - Parte experimental

Síntesis

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se muelen 15 g de nitroprusiato de sodio con 5 g de acetato de sodio. Se disuelven con agitación en 60 ml de amoníaco concentrado. Se deja la solución en heladera por una noche tapando parcialmente el recipiente con Parafilm. Al día siguiente aparece un precipitado amarillo. Se agrega el triple de volumen de etanol y se filtra en un embudo Buchner de 6 a 10 cm de diámetro con papel de filtro común. Se recristaliza de etanol-agua (NH_3 0.1M) una vez más.

$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (L = pz, 4,4'-bpy, n-pzO). Se suspenden 200 mg de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de metanol con 5 veces de exceso de ligando L (pz, 4,4'-bpy, n-pzO). Se agita vigorosamente durante una hora o hasta que la solución queda límpida y fuertemente coloreada. Se agregan 3 equivalentes de I_2 y se sigue agitando media hora más. Se precipita el producto con éter etílico (250 ml). Se filtra el sólido y se lava varias veces con éter para eliminar el I_2 en exceso. El sólido amarillo se disuelve en agua y se reprecipita por agregado de una solución de cloruro de tetrafenilfosfonio en exceso (se puede usar también cloruro de tetrafenilarsonio). Tanto las sales de sodio como tetrafenilfosfonio se pueden recristalizar de metanol-éter o se pueden cromatografiar en columnas de sílica con metanol. La pureza de los complejos se verificó disolviendo el sólido en una solución de NaOH 0.1M y NaCl 1M, con ácido ascórbico como reductor, y comparando el máximo de absorción con una muestra preparada in situ a partir de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ y L.

$\text{Na}_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ (L = pz, 4,4'-bpy, n-oxo-piracina, mpz⁺). Se suspenden 200 mg de $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 50 de metanol con 5 veces en exceso del ligando L. Se agita la suspensión hasta disolución total. La solución se torna

fuertemente coloreada. Se espera 1 hora y se precipita con éter etílico. Se filtra y se lava el precipitado con éter etílico varias veces. Se guarda en un desecador al vacío. Los máximos de absorción coinciden con los informados.⁷⁷

$\text{TEA}_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ (L = pz, 44bpy, n-pzO, mpz⁺). Se intercambió el catión Na^+ de los complejos $\text{Na}_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ por tetraetilamonio (TEA) en una columna de resina catiónica fuerte Dowex 50WX2 (200 mesh), y se liofilizó la solución a presiones finales menores que 0.001 torr hasta completa sequedad. En todas las medidas se usó sólido recientemente sintetizado (no más de 2 o 3 días de preparado); en esas condiciones, se pueden evitar las técnicas de atmósfera inerte y se pueden almacenar las sustancias en un desecador de sílica común.

Instrumentación convencional

Los espectros UV-Visible se obtuvieron en un equipo Hewlett-Packard 8451A. La información electroquímica se obtuvo por voltametría cíclica o por voltametría de onda cuadrada con un potenciostato PAR 273A, usando una celda anaeróbica de tres electrodos y electrodo de trabajo de carbón vítreo con TBAPF_6 0.1 M. como electrolito soporte. En los solventes en los que no se pudo disolver el electrolito adecuadamente se compensó la resistencia de la solución con las rutinas que implementan los programas de los equipos. Todos los potenciales están informados contra el electrodo normal de hidrógeno (NHE). Los solventes (Dorwil) se secaron por contacto con tamices moleculares de 4A (Anedra), previa destilación fraccionada. El TBAPF_6 se recrystalizó de etanol anhidro caliente.

Soluciones vítreas

Las medidas de efecto Stark requieren inmovilizar las moléculas en una matriz transparente. Esto se obtiene disolviendo los complejos en solventes que vitrifican a baja temperatura y enfriando la muestra con N_2 líquido. Los tres mezclas vítreas usadas a 77 K fueron: agua/glicerol 50 % (AG a lo largo de la Tesis), LiCl 10 M en agua (LiCl), y 2-metil-tetrahidrofurano/butironitrilo 50% (THF).

Los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ (L = py, pz, 4,4'-bpy, mpz⁺, 4,4'-mbpy) fueron generados en la solución de glicerol/agua 50% o LiCl 10 M a partir de $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aproximadamente 0.01 M, y el

ligando L en exceso. Se determinaron las concentraciones por dilución de la mezcla en agua usando las absorptividades informadas en la referencia 5.

Cálculos teóricos

Los espectros y las estructuras electrónicas se calcularon con el método semiempírico ZINDO, una versión de INDO especialmente implementada para metales de transición.²⁸ Las geometrías usadas para el cálculo están basadas en una optimización por DFT publicada recientemente.⁷⁴ Se respetaron las distancias publicadas, y se idealizó la geometría de coordinación del metal a octaédrica. El eje metal-ligando coincide con el eje z, el ligando yace en el plano *xz*.

El efecto de solvente se simuló con 5 cargas puntuales de valor +0.6 ubicadas a una distancia *d* del N de los cianuros, en la dirección del eje Fe-C≡N; *d* = 1, 1.2, 1.4, 1.8, 2.5, 4, 10, 50 Å. Las distancias fueron seleccionadas para variar el campo eléctrico de manera pareja.

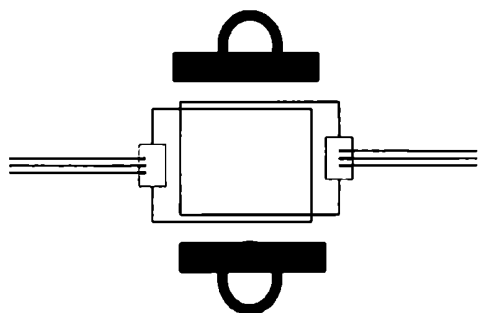


Figura 1.51 Esquema de la celda de medida para espectros Stark.

§1.Zb - Parte experimental - Stark.

Preparación de la celda

La celda Stark consiste en dos ventanas de vidrio (o cuarzo) rectangulares de 2 x 2.5 x 0.1 cm de espesor, recubiertas en una de sus caras con una capa conductora de ITO (óxido de estaño e indio) de 250 nm de espesor y conductividad de 190 ohms/pulgada². Alternativamente, se usaron ventanas de cuarzo cubiertas de un solo lado con níquel depositado al vacío (alrededor de 100 nm de espesor, transmitancia promedio a $\lambda > 300$ nm de 60%); se intentaron recubrimientos de oro y platino, pero resultaron blandos, frágiles, y muy fácilmente rayables. Las ventanas se separan con un espaciador de film de Kapton (duPont) de 25 o 50 micrones como se indica en la Figura 1.51, y se sujetan con dos broches de oficina.

El procedimiento para armar la celda de medida consiste en: a) colocar sobre una superficie plana cubierta de papel absorbente una de las ventanas con el recubrimiento conductor hacia arriba, b) colocar el espaciador rectangular de Kapton en la posición indicada en la Figura 1.51, c) colocar una gota de la solución con el complejo en el centro del espaciador, d) colocar la otra ventana con el recubrimiento de ITO hacia abajo, con cuidado de que no queden burbujas, e) presionar la celda con dos broches metálicos.

El procedimiento es bastante tedioso en el caso de solventes volátiles y poco viscosos. En este caso conviene trabajar con guantes para permitir una mejor y rápida manipulación de la celda cuando el solvente se escapa por los costados. Es frecuente que la celda no esté bien preparada por presencia de burbujas, que el solvente se evapore, o que entre humedad del ambiente al interior de la celda con el solvente seco^{*}. Una vez que los broches presionan la celda, se puede limpiar la parte externa de las ventanas para mejorar la calidad del espectro.

El espesor de la celda se calcula de acuerdo a la separación de las franjas de interferencias en el espectro de transmisión de la celda en un FTIR (Brucker IS-66); se calcula la transformada de Fourier del espectro observado y se convierten los datos al dominio de distancias. El máximo en el espectro de frecuencias aparece en $n_i \cdot d$, donde n_i es el índice de refracción de la sustancia entre las ventanas y d es el espesor de la celda. Para las mezclas glicerol/agua 50% se calcula $n_i = 1.4 \pm 0.05$, esencialmente igual a temperatura ambiente y a 77 K. El coeficiente de expansión lineal del Kapton (0.00002 C^{-1}) no hace cambiar el espesor de la celda en más del 1% por el enfriamiento. El índice de refracción de las mezclas de LiCl 10M y Bu-C \equiv N/2-Me-THF se estiman en alrededor de 1.4 ± 0.1 . Las capacidades de las celdas fueron esencialmente las mismas para los tres solventes usados a 77 K, en relación 1 (LiCl), 1 (AG), 0.9 (THF) lo que da valores de 3.9, 3.9 y 3.5 para D (la constante dieléctrica a 77°K). La corrección del campo f para una cavidad esférica vale $f = D/[D - (D - 1)/3]$;²⁷ en consecuencia, la corrección del campo que experimentan las moléculas es aproximadamente la misma para los tres solventes y se la calculo como $f = 1.2$.

Montaje de la celda

La celda se ubica en el extremo de una varilla de polietileno, con conectores eléctricos como se muestra en la Figura 1.52. La varilla se monta sobre un cabezal que tiene marcada la posición a 0 (χ_1) y a 35 grados (χ_2), junto con un switch que habilita el alto voltaje solo cuando el cabezal esta correctamente colocado sobre el vaso Dewar.

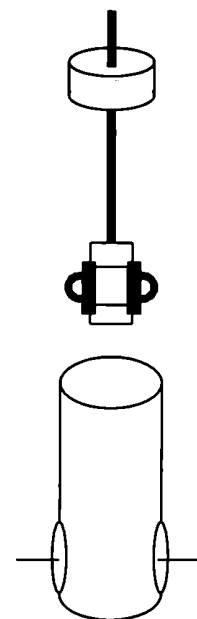


Figura 1.52 Esquema de montaje de la celda para medir espectros Stark.

^{*} Era evidente en el caso de 2-Me-THF/BuC \equiv N porque a veces los complejos cambiaban de color.

El Dewar tiene ventanas que permiten el paso de la luz a través de la celda, y se coloca sobre una plataforma de altura variable que permite optimizar la posición de la celda en el eje óptico del equipo. Para disminuir el burbujeo de N_2 en el vaso, se usa un catéter parcialmente sumergido en el N_2 (por encima de las ventanas) a través del cual pasa una corriente de He 99.999%. Se usaron vasos Dewar indistintamente de cuarzo y vidrio; los de cuarzo no son tan permeables al helio como los de vidrio, pero son mucho más frágiles. En la práctica era posible obtener valores de absorbancia confiables desde 340 nm, con una ventaja marginal para el Dewar de cuarzo y ventanas de cuarzo cubiertas de níquel.

Una vez montado el cabezal, se procede a llenar lentamente el vaso Dewar con nitrógeno líquido. A los 5 minutos se aplica un voltaje alterno (senoidal) de entre 1000 y 5000 V (dependiendo del espesor de la celda) a 400 Hz y se mide el espectro. Cuando la medida termina, se desconecta la fuente y se determina la capacidad de la celda con un multímetro digital convencional.

Instrumentación y banco óptico

Se usó un diseño ²⁷ que consiste esencialmente en un espectrofotómetro *sin chopper* con una cavidad que permita ubicar el frasco Dewar en el paso óptico.

Una lámpara de xenón de 75W (*A*) se enfoca sobre la entrada de un monocromador Spex 270 (*B*). La salida del monocromador se orienta hacia un banco óptico cubierto por una caja negra (*C*); dos lentes de cuarzo (*D* y *E*) enfocan la rendija del monocromador sobre la celda Stark (*F*) y sobre el detector de señal (*G*). El haz de luz emergente del monocromador se despolariza con un cristal de DLP (*H*, provisto por la empresa CVI). Esto es necesario porque las reflexiones internas en el monocromador pueden polarizar horizontalmente el haz de manera muy variable con λ . Después de este cristal se interpone un espejo semitransparente (*I*) dirigido al detector de referencia (*J*), y se repolariza la luz que incide en la celda de medida con un cristal de calcita (*K*). Este procedimiento garantiza que el detector de referencia mide una señal proporcional a la intensidad polarizada incidente sobre la celda.

Después de pasar por la celda Stark, el haz se enfoca sobre el detector de señal (*G*) que mide la intensidad de luz transmitida y débilmente modulada por el campo eléctrico alternante amplificado por la fuente L.

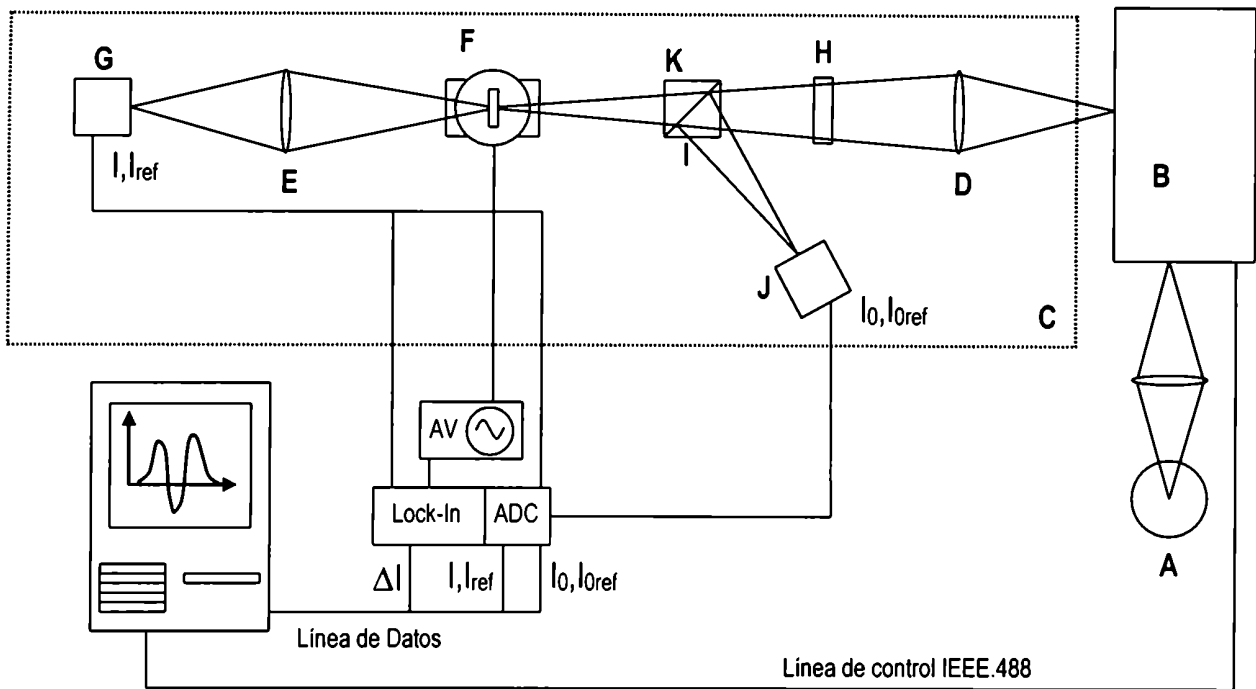


Figura 1.53 Esquema del espectrofotómetro para efecto Stark.

Control del equipo, medida del espectro y análisis de datos

La medida consiste en tomar el espectro de la celda cargada con el solvente vitrificado a 77 K (sin el complejo), en las mismas condiciones en las que se medirá el espectro final. En estas condiciones se realiza un barrido con el monocromador entre λ_1 y λ_2 , mientras se registra I_0 (intensidad de luz sobre el detector de señal), simultáneamente con I_{0ref} (señal sobre el detector de referencia). Después, se coloca la celda con la solución del complejo, y se repite el procedimiento, registrando I (detector de señal) e I_{ref} (detector de referencia) en función de λ . El espectro convencional sale como:

$$A = -\log_{10}(I/I_0 \cdot I_{0ref}/I_{ref}) \quad [1.57]$$

donde el término I_{0ref}/I_{ref} corrige las posibles fluctuaciones de la lámpara durante la segunda medida. Este procedimiento es equivalente al funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz; el detector de referencia normaliza la lectura sobre el detector de señal a intensidad de lámpara constante.

Las diferencias de absorbancia debidas al efecto Stark suelen ser del orden de 10^{-5} cuando la banda absorbe alrededor de 0.5-0.8 en el máximo, lo cual hace imposible me-

dir el espectro diferencia directamente. Por esa razón se aplica un campo eléctrico alternante y se utiliza detección en fase (lock in).

La luz transmitida que incide sobre el detector de señal está débilmente modulada por los cambios espectrales que genera del campo eléctrico alternante. El lock-in digital (Stanford Research 850) permite extraer la señal luminosa alterna en fase con el voltaje senoidal aplicado a la celda. El campo eléctrico se modula a 400 Hz y se mide en la segunda armónica (800 Hz). Se utilizo un filtro de salida 1 s de constante de tiempo, con un corte de 24 dB por octava. Los voltajes de intensidad en los dos detectores (I , I_{ref}), adecuadamente amplificados con un circuito de ganancia variable, se digitalizaron con las entradas analógicas comunes que provee el mismo lock-in. La señal en fase que entrega el equipo es el voltaje RMS de la señal alterna, que se multiplica por 1.4142 para convertirla al voltaje de pico, ΔI . El espectro Stark (la diferencia en absorbancia entre el espectro sin campo aplicado y con campo aplicado) sale como:

$$\Delta A = -\log_{10}((\Delta I + I)/I) \quad [1.58]$$

Nótese que la dependencia matemática de ΔA es solo con la intensidad sobre el detector de señal en el momento de la medida y la señal que sale del lock-in; no entran en juego I_0 , I_{ref} ni I_{0ref} . Esto, sumado a los poderosos filtros digitales del equipo, hace que el espectro Stark sea notablemente libre de ruidos proveniente de la lámpara o incluso de las burbujas en el frasco Dewar. Desafortunadamente ésto no ocurre con el espectro normal, cuyas derivadas son necesarias para el ajuste. Esto es especialmente problemático en las colas de las bandas, puesto que allí se encuentra una gran parte de la información para el ajuste. Existen dos aproximaciones para solucionar el problema de los ruidos.

La primera consiste en filtrar el ruido del espectro convencional, y usar sus derivadas para ajustar la ecuación de electroabsorción (se puede usar un filtro del tipo Savitzky-Golay ⁴⁵). Este procedimiento es útil cuando la banda de absorción tiene una forma tal que no se puede ajustar a una función sencilla. La elección adecuada de los parámetros del filtro se realiza visualmente por prueba y error. La falta de filtro resulta evidente porque el nivel de ruido en las derivadas es muy grande y el ajuste no es bueno. El exceso de filtro resulta en que las curvaturas del espectro Stark no pueden ser reproducidas por las derivadas.

La alternativa consiste en ajustar una función arbitraria al espectro y usar las derivadas analíticas de la función (libre de ruido) para ajustar el espectro la ecuación de electroabsorción. Es deseable que esta función no cambie la concavidad más veces que una gaussiana; de otra forma las derivadas presentarían más picos que los necesarios para ajustar el espectro Stark. Una buena función que retiene algunas propiedades de la campana de Gauss con cierta flexibilidad es:

$$a \exp \left((x-x_0)^2/f_w^2 + S(x-x_0)^3 + K(x-x_0)^4 \right) \quad [1.59]$$

Para valores adecuados de los parámetros f_w , S , y K el gráfico de la función es una campana pseudogaussiana con asimetría según el valor de S y ensanchamiento de pico según K . El uso de esta función es más adecuado cuando el ajuste se realiza con una planilla de cálculo, puesto que algunas combinaciones de parámetros hacen tender la función a infinito en los extremos del rango de ajuste y suele ser necesaria la intervención del operador.

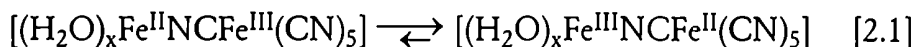
Un programa escrito en LabView 5.0 corriendo en una Macintosh Quadra 900 con interfase IEEE.488 controló todos los experimentos y grabó la información en la computadora. Un programa escrito en Matlab 5.0 procesó los datos; realizó el ajuste filtrando el ruido del espectro normal y obteniendo las derivadas numéricamente; también calculó el espaciado en las celdas. Adicionalmente, se usaron planillas de Excel 97 para hacer el ajuste manualmente con la gaussiana modificada y corroborar los resultados. Los dos tipos de ajuste no diferían en más del 5 %.

Capítulo 2

Reactividad redox del
 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-imidazolato-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{-1}$

§2.A - Introducción*

Como señalamos en la Introducción, en una primera aproximación los dímeros de valencia mixta se pueden clasificar en dos grandes grupos: localizados y delocalizados. Cuando los fragmentos metálicos en un dímero de intervalencia son diferentes (por ejemplo en el azul de Prusia), generalmente una de las posibles combinaciones de estados de oxidación se encuentra termodinámicamente favorecida por sobre la otra:



Pese a que esta asimetría localiza el electrón desapareado preferentemente en el fragmento $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$, el equilibrio [2.1] es dinámico y por lo tanto los dos *isómeros electrónicos* se interconvierten permanentemente. La condición de *localización* en estos dímeros proviene de que los dos fragmentos son diferentes*.

Vimos que las interacciones dador-aceptor y puentes de hidrógeno con el solvente dependen del tipo de ligando X en $[\text{MX}_5\text{L}]^n$ y del estado de oxidación de M. Esas interacciones no ocurren exclusivamente con el solvente, sino que también podrían ocurrir entre reactivos en una dada reacción química. Por lo tanto, se puede anticipar que las interacciones específicas pueden otorgarle a los dos isómeros electrónicos en [2.1] diferente reactividad química; un cierto reactivo podría seleccionar un centro de ataque según el tipo de fragmento o el estado de oxidación.

El ion peroxodisulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, es un oxidante de dos electrones que pese a su alto E^0 ($\approx 2.1\text{V}$) se reduce lentamente.⁷⁹ Además, es estable en un amplio rango de pH y el producto de reducción, SO_4^{2-} , tiene muy bajo impacto am-

* Este capítulo presenta información publicada en la Referencia 78 cronológicamente es anterior al resto de la Tesis y corresponde al trabajo como becario alumno. La inclusión de este trabajo en la Tesis responde a que permite ilustrar varios de los conceptos desarrollados en el Capítulo 1, aporta al lector una visión más amplia de la valencia mixta e introduce algunas ideas que serán desarrolladas en el Capítulo 3, principalmente la naturaleza dinámica del equilibrio de isomerización.

* En el Capítulo siguiente analizaremos en detalle el caso de dímeros cuyos fragmentos son del mismo tipo. Encontraremos en algunos casos que el electrón impar prefiere alguno de los centros metálicos y en otros casos que resuena entre los dos fragmentos (delocalización).

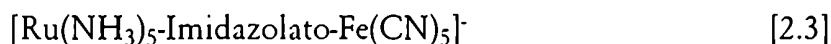
biental. Esto lo convierte en una sustancia potencialmente atractiva para descomponer residuos orgánicos a pequeña escala, o para realizar oxidaciones en procesos tecnológicos.⁷⁹ Con el objetivo de aprovechar ese poder oxidante, su reducción ha sido estudiada en detalle;^{79,80,81,82} la principal conclusión es que suele actuar en dos pasos mono-electrónicos (Sección §2.H) aunque los potenciales individuales no se conocen con exactitud.

Además de estas propiedades, se ha propuesto que el $S_2O_8^{2-}$ interacciona específicamente con el fragmento $[Ru(NH_3)_5L]$.⁸¹ Esto hace que la oxidación de esa familia de complejos sea anómalamente rápida en comparación con los $[Fe(CN)_5L]^n$.⁸³ Esta diferencia en reactividad impulsó la síntesis de dímeros binucleares del tipo

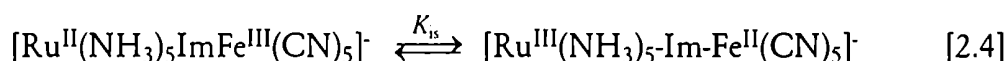


donde el fragmento $[M^{II}X_5]$ puede ser $[Ru^{II}(NH_3)_5]^{2+}$, $[Fe^{II}(CN)_5]^{3-}$, $[Ru^{II}(edta)]^{2-}$, $[Ru(bpy)_2Cl]^n$, etc. El objetivo de estos trabajos consiste en indagar cómo influye el fragmento remoto $[Ru^{III}(NH_3)_5]$ en la reacción de oxidación del fragmento $[M^{II}X_5]$ en el dímero [2.2].[†]

En este Capítulo, se estudiará la oxidación de



con $S_2O_8^{2-}$, poniendo énfasis en la influencia del proceso de isomerización electrónica (Im = Imidazolato)



y en la diferente reactividad frente al $S_2O_8^{2-}$ de los isómeros electrónicos de la reacción [2.4].

La selección del imidazolato está basada en su importancia bioinorgánica, principalmente su capacidad para funcionar de puente entre dos metales y permitir la interacción entre ellos.⁸⁴ La química de los monómeros respectivos es conocida.⁸⁵⁻⁸⁹ Recientemente se ha revisado la bibliografía referida a los dímeros del tipo $[Ru(NH_3)_5-L-Fe(CN)_5]^{-n}$,⁸¹ existiendo trabajos posteriores.⁸²

[†] El fragmento $[M^{II}X_5]$ puede ser termodinámicamente reactivo pero cinéticamente inerte frente al $S_2O_8^{2-}$.

Pan del Capítulo

Comenzaremos por complementar la información existente sobre los monómeros de imidazol e imidazolato (§2.B). Posteriormente se presentará la síntesis (§2.C) y caracterización espectroscópica del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}(\text{CN})_5]^-$ (§2.D) la electroquímica (§2.F) y electroquímica (§2.G). Se presentarán algunos aspectos básicos de la teoría de transferencia de electrones (§2.H) y se discutirá el mecanismo de oxidación del dímero $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}(\text{CN})_5]^-$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (§2.I, §2.J). Finalmente se presentarán las conclusiones (§2.K).

§2.B – Estructura electrónica de los monómeros de imidazolato

Espectros UV-Visible y diagrama de orbitales

La Figura 2.1 muestra los espectros de los complejos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-ImH}]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-ImH}]^{2-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-Im}]^{3-}$.⁸⁶⁻⁸⁸

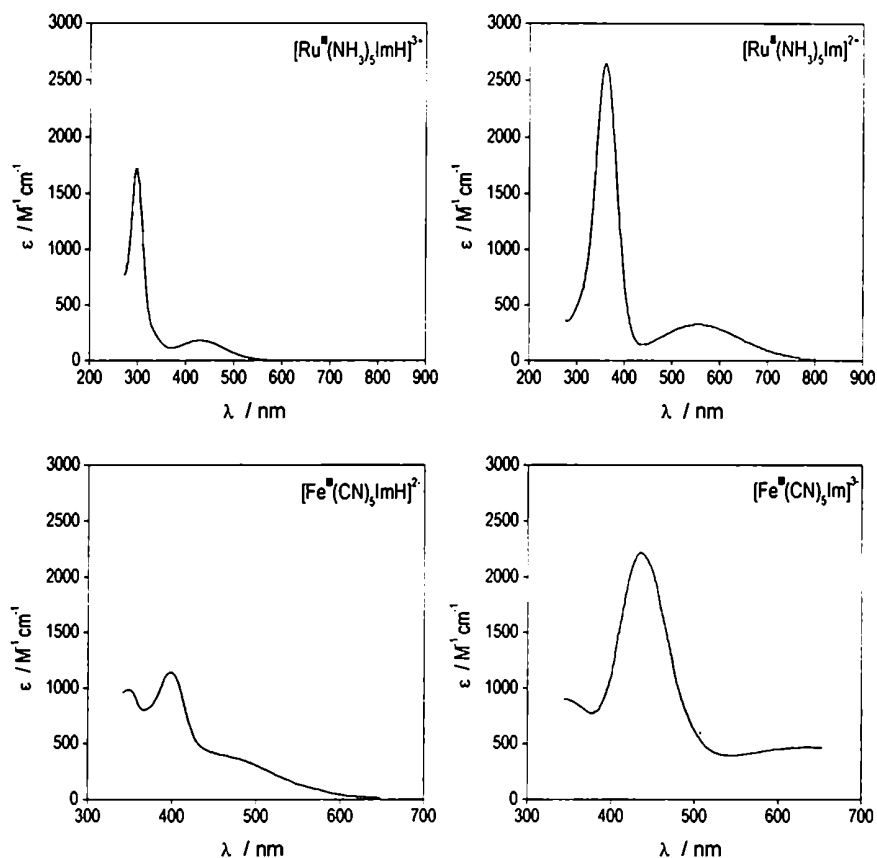


Figura 2.1 Espectros de las especies $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-ImH}]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im}]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-ImH}]^{2-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-Im}]^{3-}$.⁸⁶⁻⁸⁸

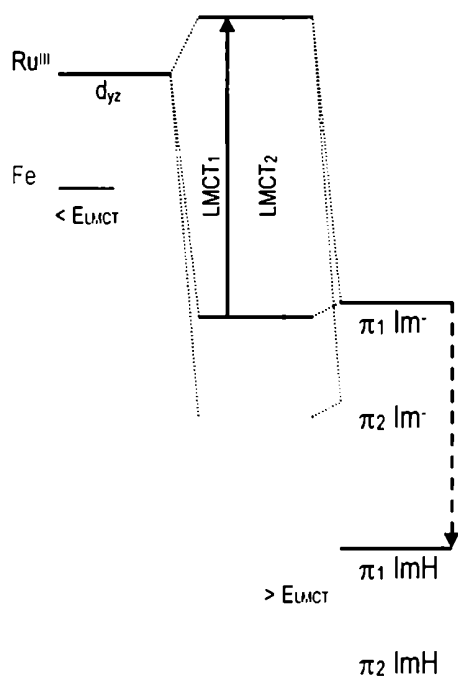


Figura 2.2 Diagrama simplificado de orbitales moleculares para los monómeros $[M^{III}X_5Im]^n$. Se indica el cambio al protonar el imidazol y al cambiar de metal.

	$\pi_1 \rightarrow d\pi M^{III}$ nm	$\pi_2 \rightarrow d\pi M^{III}$ nm
$[Fe^{III}(CN)_5ImH]^{2-}$	475 (376)	403 (1180)
$[Fe^{III}(CN)_5Im]^{3-}$	625 (400)	438 (2100)
$[Ru^{III}(NH_3)_5ImH]^{3-}$	430 (250)	297
$[Ru^{III}(NH_3)_5Im]^{2-}$	550 (380)	360 (3050)

Tabla 2.1 Máximos de absorción para las transiciones $LMCT_1$ y $LMCT_2$ en los monómeros de imidazol e imidazolato (se informa el ϵ entre paréntesis) ^{85,87-89}

La espectroscopía visible de estas especies consiste principalmente en transiciones LMCT, como las observadas en $[Fe^{III}(CN)_5N_3]^{3-}$ (Sección §1.J). La Figura 2.2 muestra el diagrama de orbitales moleculares aproximado para estos complejos. La presencia en el imidazol de dos orbitales π llenos (π_1 y π_2), cercanos en energía a los orbitales del metal, se manifiesta en dos transiciones electrónicas hacia el M^{III} que denominaremos $LMCT_1$ (menor energía) y $LMCT_2$ (mayor energía).

La Tabla 2.1 resume la información espectroscópica relevante de estos monómeros. Las posiciones relativas de las LMCT pueden ser interpretadas con ayuda de la Figura 2.2 y los argumentos presentados en §1.J. Las LMCT $ImH \rightarrow Ru^{III}$ e $Im^- \rightarrow Ru^{III}$ se encuentran a mayor energía que las transiciones análogas en Fe^{III} puesto que el fragmento $[Ru^{III}(NH_3)_5]^{3+}$ es más difícil de reducir que el $[Fe^{III}(CN)_5]^{2-}$ (estado excitado es menos accesible). Por otra parte, la deprotonación del imidazol desplaza el máximo de las LMCT a energías menores; esto ocurre porque la carga negativa del ligando desestabiliza sus orbitales, y por lo tanto la energía del estado fundamental se acerca a la del excitado.

Los monómeros $[Ru^{II}(NH_3)_5ImH]^{2+}$ ⁸⁵ y $[Fe^{II}(CN)_5ImH]^{3-}$ ⁸⁶ no presentan transferencias de carga en el espectro visible. Esto indica que los orbitales π^* del imidazol se encuentran a energía muy alta; en la bibliografía se estima que el imidazol es menos aceptor que la piridina ⁸⁴ ($[Fe^{II}(CN)_5py]^{3-}$ en agua presenta la MLCT en $\lambda = 366$ nm). Es razonable suponer que la deprotonación eleva aún más la energía del π^* .

Estimación del grado de mezcla

Dentro del modelo de dos estados*, los espectros de la Figura 2.1 nos permiten hacer algunas estimaciones del grado de mezcla en los monómeros de imidazol e imidazolato.

De los argumentos presentados en la Sección §1.G se deduce que si dos complejos tienen el mismo $\Delta\mu_{MI}$, el que tiene mayor μ_{Ir} es el que presenta mayor mezcla de estados diabáticos. En los complejos que manejamos en el Capítulo 1, los orbitales involucrados en las transferencia de carga son siempre el d_{yz} (lleno o semilleno) y

* Consideramos como estados diabáticos a $[M^{III}X_5-L]^n$ y $[M^{II}X_5-L^*]^n$, como lo hicimos en la Sección 1.J.

algún orbital π del ligando. Por lo tanto, podemos considerar que los valores de $\Delta\mu_{ml}$ para las transferencias de carga en complejos $[M^{III}X_5L]$ y $[M^{II}X_5L]$ (sean MLCT o LMCT) son similares entre sí, para ligandos L de tamaño parecido.

La Tabla 2.2 compara los valores de μ_{tr} para las transferencias de carga en complejos de imidazol y otras especies ya estudiadas. Nótese que los μ_{tr} en $[Fe^{II}(CN)_5pZ]^{3-}$ y

	LMCT ₁ eÅ	LMCT ₂ eÅ	MLCT eÅ	Mezcla
$[Fe^{III}(CN)_5Im]^{3-}$	0.3	0.36		
$[Fe^{II}(CN)_5pZ]^{3-}$			0.74	$C^2 = 0.04$
$[Ru^{III}(NH_3)_5Im]^{+2}$	0.22	0.1		
$[Ru^{III}(NH_3)_5py-4-NH_3]^{3+27}$			0.48	$C_m^2 = 0.03$

$[Ru^{III}(NH_3)_5py-4-NH_2]^{+3}$ ²² duplican a los μ_{tr} de las LMCT $ImH \rightarrow M^{III}$ y $Im^- \rightarrow M^{III}$. El grado de mezcla en aquellos complejos ($c_l^2 = 0.05$ y $c_m^2 = 0.03$) representa una cota superior para la mezcla en los monómeros $[MX_5Im^-]$ y $[MX_5ImH]$, aún considerando las posibles diferencias en $\Delta\mu_{ml}$ debido al menor tamaño del imidazol en comparación con pz y py-4-NH₃.

Estructura electrónica del imidazol

Las Tablas 2.1 y 2.2 muestran que el grado de mezcla en los complejos de imidazol es muy pequeño, aún cuando algunas transiciones aparecen a baja energía (625 nm en $[Fe^{III}(CN)_5Im]^{3-}$, por ejemplo). La Figura 2.3 muestra algunos resultados del cálculo de la estructura electrónica del ion imidazolato por el método AM1*, que indican el origen de este comportamiento*. Se ve que el orbital π_1 (Figura 2.2) tiene participación mayoritaria de los carbonos y un nodo en las cercanías del nitrógeno, lo cual dificulta el solapamiento $d_{yz}-\pi_1$. El orbital π_2 , si bien espacialmente solapa mejor, está alrededor de 8000 cm^{-1} (≈ 1 eV) por debajo del π_1 , lo cual incrementa ΔE_{ml} y reduce la mezcla.

Tabla 2.2. Valores de μ_{tr} en eÅ para las transiciones de la Figura 2.1 y Tabla 2.1.

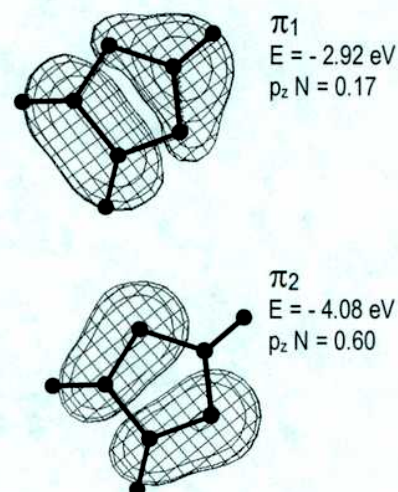


Figura 2.3 Energía y superficies de isodensidad ($\delta = 0.045e$) de los orbitales π_1 y π_2 del imidazolato, calculadas con el método AM1 (Hyperchem 5.0, parámetros estándar)

* Obtenidos por integración de las bandas de la Figura 2.1, según [1.38] y [1.39]

* Se usó Hyperchem 5.0 (Hypercube, Inc), con los parámetros estándar y optimización de geometría hasta gradiente menor que 0.001 Kcal/Å

* En el Capítulo 1 encontramos que el $[Fe^{II}(CN)_54,4'-bpy]$ a pesar que presentaba transiciones a baja energía casi no evidenciaba mezcla $d_{yz}-\pi^*$ debido al pequeño solapamiento entre los orbitales.

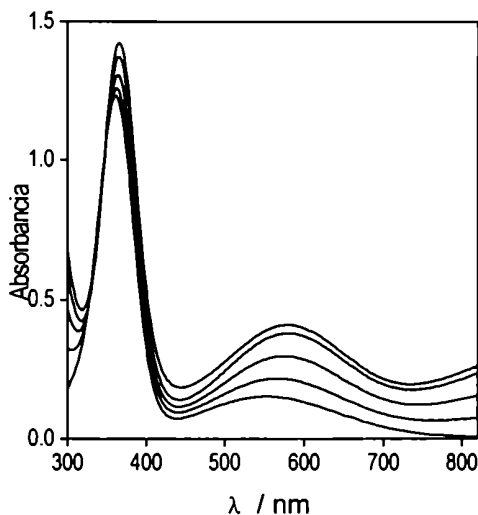


Figura 2.4 Titulación de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ a $\text{pH} = 10.8$ con alícuotas de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$.

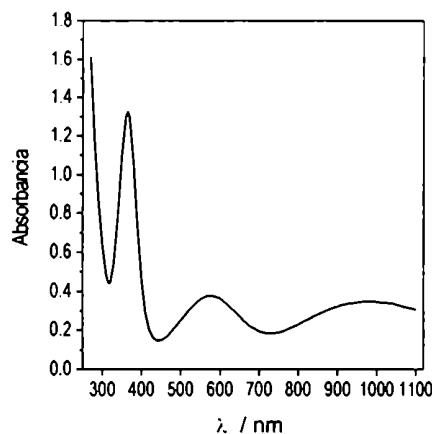


Figura 2.5 Espectro de M_{Im} .

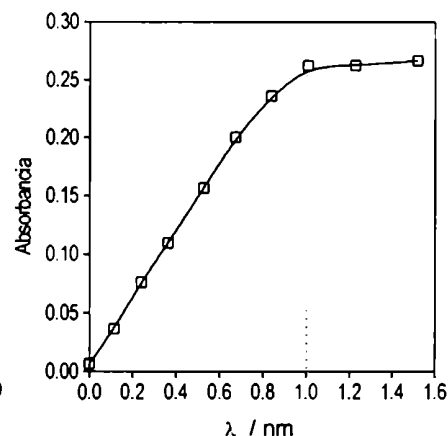


Figura 2.6 Absorbancia a $\lambda = 820 \text{ nm}$ de la titulación de la Figura 2.4

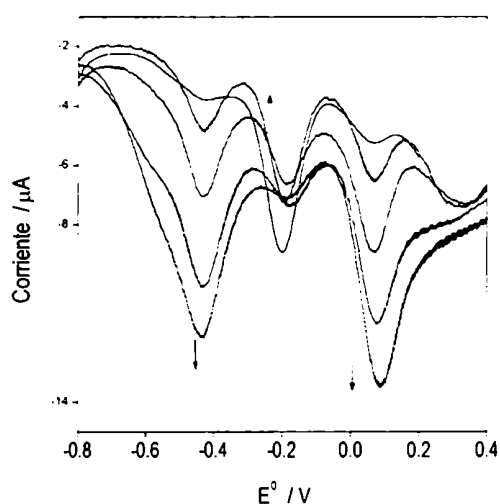


Figura 2.7 Voltametrías de onda cuadrado de la titulación de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ a $\text{pH} = 10.8$ con alícuotas de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$.

La conclusión general de esta Sección es que el imidazol y el imidazolato en los monómeros $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ y $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ induce poca mezcla con el metal.

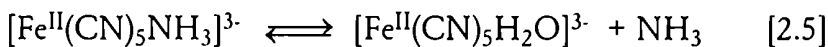
§2.C - Formación del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Im-Fe}(\text{CN})_5]$

La titulación de una solución acuosa de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ a $\text{pH} 10.8$ con alícuotas de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ evidencia la rápida formación de una nueva especie química.

Los cambios en el espectro de la solución (Figura 2.4) consisten en: a) un incremento general de la absorbancia en el visible, b) la aparición de una banda en 979 nm ausente en los reactivos ($\epsilon = 962 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Figura 2.5). El crecimiento de esta banda es progresivo hasta el agregado de 1 equivalente de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$, lo que indica una estequiometría 1:1 (Figura 2.6). Subsecuentes agregados de este complejo no modifican esencialmente el espectro observado*.

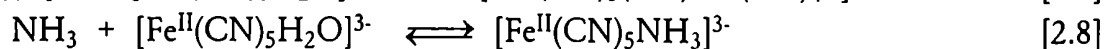
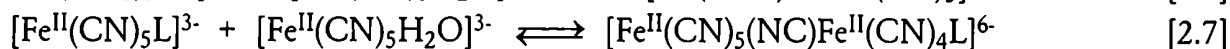
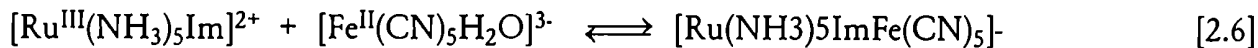
Los voltagramas de las soluciones (Figura 2.7) también muestran la aparición progresiva de una nueva especie con dos ondas a -0.20 V y $+0.30 \text{ V}$, así como la desaparición gradual del pico asociado a la cupla $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{n+}$ en $+0.05 \text{ V}$ ($\text{pH} = 10.8$).

El único ligando lábil en la escala de tiempo del proceso observado es el NH_3 del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ 38



* Solo aparece el exceso de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ en 400 nm .

con $k_d = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ³⁸ ($I = 0.1 \text{ M}$, 25°C). Se sabe que el agua se intercambia muy rápidamente en el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$, ³⁸ lo que indica que la posición de coordinación es fácilmente accesible por otros ligandos. A pH 10.8 hay tres especies coordinantes que pueden reemplazar la posición del H_2O : el imidazol deprotonado del $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$, los cianuros del fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ y el NH_3



Es de esperar que el $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$, debido a su carga positiva, ³⁸ coordine en el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ más rápidamente que otro ion $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$) o el NH_3 . Por lo tanto se propone que ocurre la reacción [2.6] *, y se asigna el espectro de la Figura 2.5 a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}(\text{CN})_5]^-$. De ahora en más, denominaremos M_{Im} a este dímero de valencia mixta. En la sección siguiente se analiza su espectroscopía y se asignan los estados de oxidación de los metales.

§2.D - Espectroscopía de M_{Im}

Infrarrojo

El espectro IR del sólido $\text{Na}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Im-Fe}(\text{CN})_5] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ muestra las bandas características ⁹⁰ del estiramiento del CN^- coordinado a Fe^{II} en 2039 cm^{-1} y las deformaciones de los amoníacos coordinados a Ru^{III} en 1327 cm^{-1} . Esto indica que la asignación de estados de oxidación de M_{Im} en el sólido es $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$.

Espectro UV-Visible

En la Figura 2.8, se compara el espectro UV-Visible de M_{Im} con el de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$. La similitud de las ban-

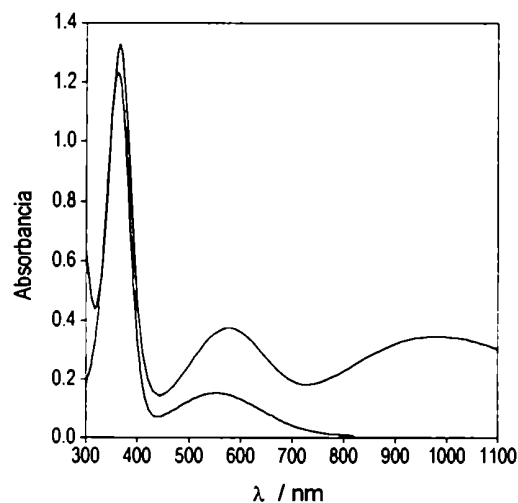


Figura 2.8 Comparación del espectro de M_{Im} con el de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$.

* Para descartar la formación de un posible par iónico $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im} | \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$, se verificó que no aparece ninguna banda en el IR cercano cuando se mezcla $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ con $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en similares condiciones. Además, el agregado isonicotinamida hace desaparecer lentamente la banda de 979 nm , dejando simultáneamente $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{ison}]^{3-}$ como producto (MLCT en 435 nm). Esto indica que la posición lábil del agua en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ no está accesible.

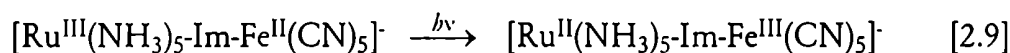
	LMCT ₁	LMCT ₂	MMCT
	nm	nm	nm
Ru ^{III} (NH ₃) ₅ Im	550	360	
M _{Im}	576	366	972

Tabla 2.3 Comparación de las transferencias de carga para [Ru^{III}(NH₃)₅Im]²⁺ y M_{Im}.

das sugiere que las transiciones del dímero M_{Im} en 576 nm y 366 nm son análogas a las LMCT de 550 nm y 360 nm en el monómero, es decir, $\pi_1 \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ y $\pi_2 \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ (Tabla 2.3). La asignación de los estados de oxidación en solución es la misma que en sólido. El ligero desplazamiento de las LMCT hacia energías menores se asocia a que el efecto electrostático del fragmento negativo [Fe^{II}(CN)₅]³⁻ eleva ligeramente la energía de los orbitales π del imidazolato.

Transición de intervalencia en M_{Im}

La banda en 972 nm, presente sólo en el dímero [Ru^{III}(NH₃)₅-Im-Fe^{II}(CN)₅]⁺, se asigna a la transición de intervalencia, es decir



Para estimar el grado de acoplamiento y mezcla entre los centros metálicos, aplicamos el modelo de dos estados descrito en el Capítulo 1*.

Consideramos como estados diabáticos a $M_a = [\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^+$ y $M_b = [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^+$. Para la transición de intervalencia $\Delta E_{\text{fe}} = 10290 \text{ cm}^{-1}$ y r_{ab} vale $6.8 \text{ e}\text{\AA}^*$. Con estos valores y el μ_{tr} obtenido por integración de la banda, la aplicación del modelo de dos estados devuelve $H_{\text{ab}} = 756 \text{ cm}^{-1}$, $c_{\text{Mb}}^2 = 0.0054$ y $\Delta E_{\text{ab}} = 7270 \text{ cm}^{-1}$.

A modo de comparación, el grado de mezcla entre los estados diabáticos de los monómeros [Fe^{II}(CN)₅L]ⁿ⁻ es alrededor de $c_l^2 = 0.02\text{--}0.1$, los valores típicos de ΔE_{ml} oscilan entre 10000 y 25000 cm^{-1} y H_{ml} entre 3000 y 7000 cm^{-1} . Nótese que, aún con separaciones en energía mayores ($\Delta E_{\text{ab}} > \Delta E_{\text{ml}}$), los estados diabáticos de los monómeros se encuentran comparativamente más mezclados que M_a y M_b . La razón principal de esto reside en que los orbitales d_{yz} de M_a y M_b se encuentran muy distantes como para que el sola-

* Optamos por un compromiso entre la nomenclatura del modelo de Hush y la introducida en el Capítulo 1 para el modelo de dos estados. Las ecuaciones del modelo de Hush para analizar las bandas de intervalencia son esencialmente las mismas desarrolladas en la Sección §1.D y §1.G. En la nomenclatura de Hush se utiliza α^2 en lugar de c_c^2 (la componente del estado diabático de mayor energía)

* La separación intermetálica se estimó como 6.06 \AA ; este valor se obtiene sumando 0.06 \AA (la diferencia entre el radio del Ru^{III} el Co^{III}) a la distancia intermetálica en [Co^{III}(NH₃)₅-Im-Fe^{II}(CN)₅]⁺ 42.

pamiento sea efectivo*. En el caso de los monómeros la cercanía entre el d_{yz} y el π^* permite un mejor solapamiento.

	λ_{\max} nm	ν_{\max} cm^{-1}	ϵ_{\max} $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	H_{ab} cm^{-1}	c_b^2	Ref
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Im}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	979	10200	962	756	$5.4 \cdot 10^{-3}$	-
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Im}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^{3+}$	1375	7300	1000	602 ^a	$6.8 \cdot 10^{-3}$	91
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Pz}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^0$	1650	6100	1550	600	$9.8 \cdot 10^{-3}$	93
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{PyCONH}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	645	15500	570	480	$9.5 \cdot 10^{-4}$	94

^a $r = 6.2 \text{ \AA}$, obtenido restando 5.1 \AA al r_{ab} del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (Referencias 91 y 92).

Tabla 2.4 Comparación de los parámetros de las bandas de intervalencia de varios compuestos conteniendo fragmentos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$.

En la Tabla 2.4 se comparan algunos dímeros con fragmentos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ tanto de imidazol como de otros puentes. Nótese que el valor de c_{Mb}^2 es muy pequeño en todos los casos, aún con bandas de intervalencia de menor energía que la de M_{Im} . El pequeño grado de mezcla es consistente con la banda de intervalencia ancha ($\Delta\bar{\nu}$, $4000-5000 \text{ cm}^{-1}$), propiedad característica de las especies de valencia mixta de Clase II con acoplamiento débil.⁹²

Aún cuando son muy pequeños, los valores de c_{Mb}^2 de la 2.4 parecen correlacionar con el tamaño del ligando puente (disminuye c_{Mb}^2 según r_{ab}) y la capacidad de mezcla con el puente (incrementa c_b^2 , $\text{pz} > \text{Im}$).

§2.E - Formación, disociación y estabilidad de M_{Im}

Las leyes de velocidad de las reacciones de formación y disociación de M_{Im} fueron medidas de manera independiente, con el objetivo de identificar la escala temporal de estabilidad cinética del dímero de intervalencia.

Para la reacción de formación, la ley de velocidad encontrada fue de primer orden en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ y en $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$, con $k_f = 1800 \pm 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25°C , $\gamma = 0.1\text{M KNO}_3$):



$$\frac{d[M_{\text{Im}}]}{dt} = - \frac{d[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}]}{dt} = k_f [\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}^{2+}] [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}] \quad [2.11]$$

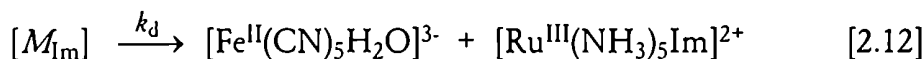
* Pese al pequeño grado de mezcla, el μ_{tr} de las bandas de intervalencia suele ser apreciable porque $\Delta\mu_{\text{ml}}$ es grande.

	k_f $s^{-1}M^{-1}$	k_d $10^3 s^{-1}$	K_{eq} $10^6 M^{-1}$
$[Ru^{II}(NH_3)_5pz]^{+238}$	3700	0.72	5.1
$[Ru^{II}(NH_3)_54,4'-dpa]^{+2}$	1500	2.3	0.66
$[Ru^{III}(NH_3)_5Im]^{+2}$	1800	1	1.8
$[Ru^{III}(NH_3)_5pz]^{+338}$	5500	2.9	16

Tabla 2.5 Constantes para las reacciones de formación y disociación de los dímeros $[RuL-Fe^{II}(CN)_5]^n$.

El valor de k_f obtenido es consistente con los correspondientes a las entradas de los otros complejos $[Ru^{III}(NH_3)_5L]^{n+}$ de carga similar mostrados en la Tabla 2.5 en el marco de un mecanismo de sustitución de tipo par iónico – intercambio disociativo, típico de los $[M^{II}(CN)_5L]^n$.³⁸

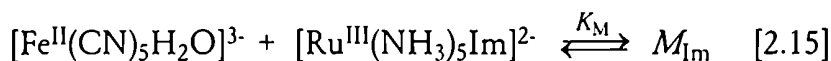
La reacción de disociación se estudió agregando una concentración alta de ligando secuestrante de $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]^{3-}$ (dmso ó isonicotinamida 0.1 M) a una solución de M_{Im} , obteniéndose una ley de velocidad de primer orden para la aparición de $[Fe^{II}(CN)_5ison]^{3-}$ a $\lambda = 435$ nm:



$$-\frac{d[M_{Im}]}{dt} = \frac{d[Fe^{II}(CN)_5L]}{dt} = k_{d-obs} [M_{Im}] \quad [2.14]$$

Suponiendo condiciones de saturación en L (k_L grande y exceso de L), la ruptura de la unión $Fe^{II}(CN)_5-Imidazol$ limita la velocidad de formación de $[Fe^{II}(CN)_5L]^{3-}$; en consecuencia, $k_{d-obs} = k_d$. Usando indistintamente dmso o isonicotinamida 0.1M, $k_d = 0.001 s^{-1}$ (25°C, $I = 0.1M$, KNO_3) Ese valor es similar al encontrado en el $[Fe^{II}(CN)_5ImH]^{3-}$ ($k_d = 0.0013 s^{-1}$ 25°C, $I = 1M$, KCl ⁸⁶), sugiriendo que el enlace $Fe^{II}(CN)_5-Im$ mantiene las mismas características antes y después de la coordinación del fragmento $[Ru^{III}(NH_3)_5]^{3+}$.

Las condiciones experimentales permiten calcular la constante de equilibrio K_M :



como $k_f/k_d = 1.8 \cdot 10^6 M^{-1}$, puesto que las constantes de velocidad medidas son equivalentes a las de los procesos elementales. Ese valor es similar a los otros dímeros de la misma carga, como se muestra en la Tabla 2.5.

Es posible manejar M_{Im} en solución anaeróbica durante varias horas entre pH 9 y 14, sin observar cambios en la absorbancia mayores que el 5%. Se concluye que el dímero M_{Im} en solución es una especie química robusta.

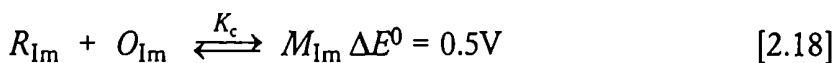
§2.F - Electroquímica

Voltametría

En la Figura 2.9 se observa la voltametría de onda cuadrada de una solución purificada del dímero $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{+}$. El voltagrama muestra las ondas al mismo potencial que el de la Figura 2.7. Dado que el $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{n-}$ en la especie M_{Im} se encuentra reducido, los procesos del voltagrama se asignan a:



La comproporción⁹⁵ de la especie de valencia mixta desde los estados isoivalentes



está favorecida porque la separación de E^0 es grande ($\Delta E^0 = 0.5 \text{ V}$, $K_c = 3.6 \times 10^7$); por lo tanto, las concentraciones de R_{Im} y O_{Im} en las soluciones de M_{Im} no son significativas*.

§2.G - Electroquímica de M_{Im}

Oxidación

La Figura 2.10 muestra los espectros sucesivos de la oxidación electroquímica de M_{Im} a O_{Im} . Se observan dos puntos isobésticos a 554 nm y 288 nm, que sugieren un proceso de oxidación neto, sin intermediarios. Es posible volver a reducir O_{Im} a M_{Im} por lo menos en un 80%, sea por electroreducción o por agregado de ácido ascórbico a la solución. El espectro final de la Figura 2.10 es el mismo que se obtiene oxidando M_{Im} con peroxodisulfato (ver parte experimental).

Espectroscopía electrónica visible del dímero O_{Im}

La Figura 2.11 muestra el espectro de O_{Im} . No es posible hacer una asignación cuantitativa de las bandas entre

* En lo que sigue del Capítulo, denominaremos O_{Im} a $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{+}$ y R_{Im} a $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{2-}$.

* El análisis de la constante de comproporción en dímeros de intervalencias se realizará en detalle en el Capítulo 3.

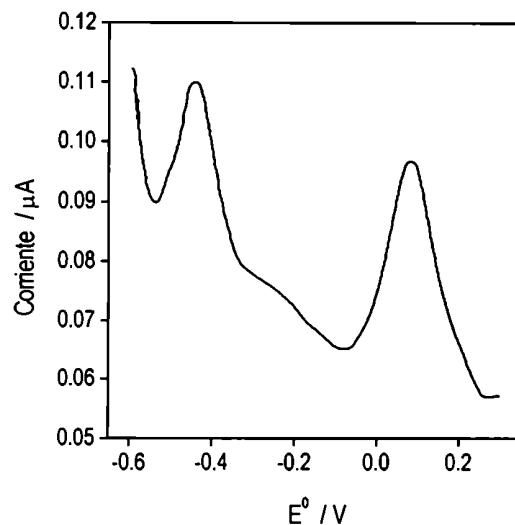


Figura 2.9 Voltametría de pulso cuadrado de O_{Im}

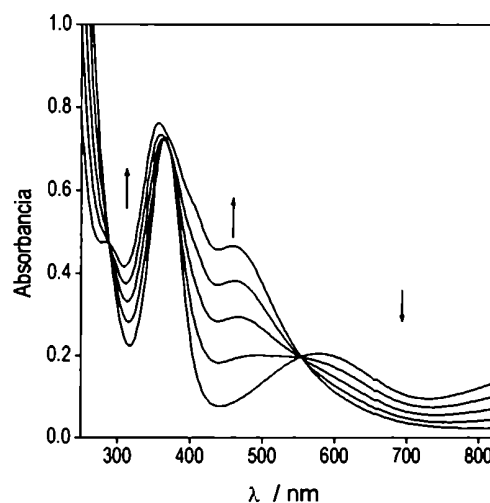


Figura 2.10 Espectros de la oxidación de M_{Im} a O_{Im}

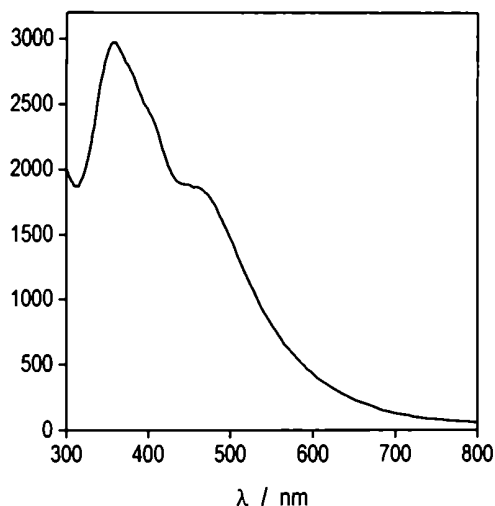


Figura 2.11 Espectro de O_{Im} .

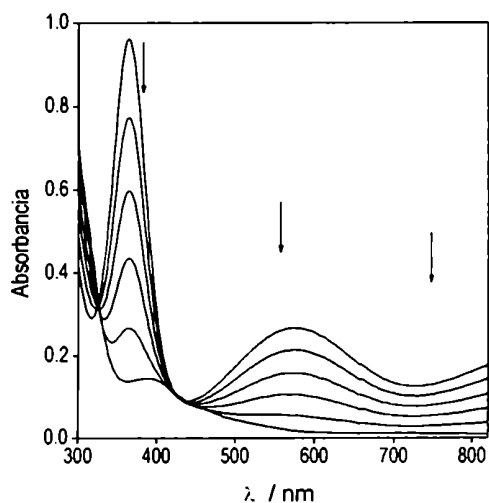


Figura 2.14 Espectros de la reducción de M_{Im} a R_{Im} .

300 y 550 nm, pero de todas formas se pueden obtener algunas conclusiones útiles.

De la Tabla 2.1 se ve que cuando se protona el imidazolato la LMCT $\pi_1 \rightarrow Fe^{III}$ se desplaza de 625 nm a 480 nm. En la Figura 2.11 no se observan bandas con máximo claramente definido a $\lambda > 500$ nm. Esto sugiere que por el efecto del $[Ru^{III}(NH_3)_5]^{n+}$ la LMCT $\pi_1 \rightarrow Fe^{III}$ en O_{Im} estaría desplazada en el mismo sentido que cuando se protona el imidazol en el $[Fe^{III}(CN)_5Im]^{3-}$.

El comportamiento de las LMCT hacia el Ru^{III} en O_{Im} es menos claro. La Figura 2.12 muestra superpuestos los espectros de O_{Im} y $[Ru^{III}(NH_3)_5Im]^{2+}$, lo cual sugiere que las LMCT $Im^- \rightarrow Ru^{III}$ se encontrarían en la misma posición que en el monómero. La Figura 2.13 muestra los espectros del $[Fe^{III}(CN)_5ImH]^{3-}$, $[Ru^{III}(NH_3)_5ImH]^{3+}$ y O_{Im} . Se observa que la forma de O_{Im} es notablemente similar a la del monómero de Fe, y que la LMCT $\pi_2 \rightarrow Ru^{III}$ tiene poca intensidad. Esto no nos permite asignar de manera concluyente el efecto del $[Fe^{III}(CN)_5]$ sobre las LMCT hacia el Ru^{III} , pero sugiere como una posibilidad que también sea equivalente al de una protonación.

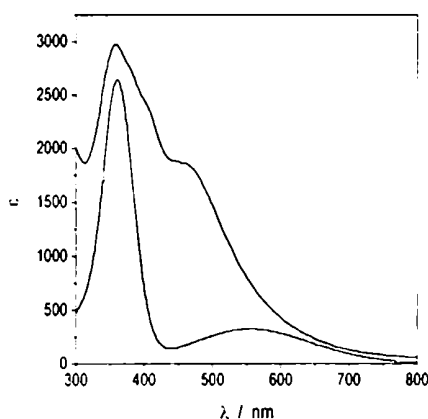


Figura 2.12 Comparación de espectro de O_{Im} con el de $[Ru^{III}(NH_3)_5Im]^{2+}$.

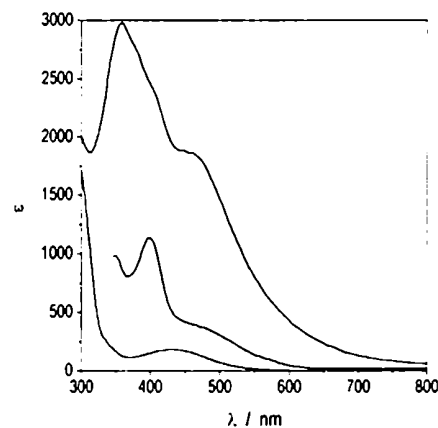
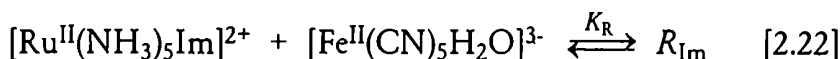
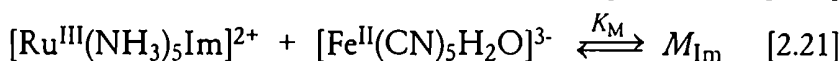
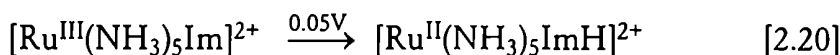


Figura 2.13 Comparación de espectro de O_{Im} con el de $[Fe^{III}(CN)_5ImH]^{2-}$.

Reducción de M_{Im}

La electroreducción del dímero de valencia mixta hace desaparecer tanto las LMCT como la banda de intervalencia (Figura 2.14). Alrededor de 350-500 nm aparece una nueva absorción de ϵ aproximado $500 M^{-1} cm^{-1}$. Por la intensidad y la energía, se asigna a transiciones $d-d$ del Fe^{II} . Estas bandas suelen aparecer alrededor de 400 nm.³⁸

La asimetría hacia la derecha de la banda sugiere la presencia de otra transición, probablemente del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ proveniente de una disociación parcial de R_{Im} (la transición *d-d* de este complejo se encuentra en 440 nm, $\epsilon = 670 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).³⁸ Para estimar la constante de disociación de R_{Im} (K_{R}) se plantea el siguiente ciclo termodinámico



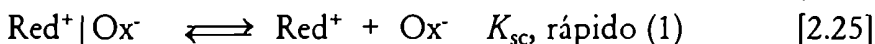
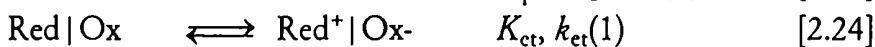
del cual se calcula $K_{\text{R}} = 118 \text{ M}^{-1}$ (pH = 10.8). Para concentraciones del orden de 10^{-4} M como la usada en la experiencia, la disociación una vez alcanzado el equilibrio es mayor al 90%. La disociación de R_{Im} proviene principalmente del hecho que la protonación del $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ a pH = 10.8 es más favorable que la coordinación del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-\ast}$.

Por electrooxidación se recupera mas del 80% de la absorción de las bandas de M_{Im} . El mismo resultado se obtiene dejando la solución expuesta al aire por un período de minutos.

§2.H - Mecanismo de oxidación de monómeros $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5\text{L}]$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (antecedentes)

*Transferencia de electrones y correcciones electrostáticas*¹³

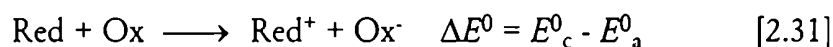
Las reacciones de transferencia de electrones transcurren en tres etapas:



* El pKa del $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{ImH}]^{2+}$ se estima en alrededor de 14 (Referencias 96 y 97)

denominadas, respectivamente, formación del complejo precursor ([2.23]), transferencia de electrones ([2.24]) y disociación del complejo sucesor ([2.25]). Se indican los ordenes de reacción entre paréntesis, junto con las constantes cinética y termodinámica de los pasos elementales. Nuestro interés se centra en la reacción que involucra la transferencia de electrones (2.24), por lo tanto es necesario obtener los valores de K_{et} y k_{et} .

El valor de K_{et} puede obtenerse como $K_{et-obs}/(K_{pc} \times K_{sc})$. K_{et-obs} es la constante de equilibrio de la reacción total



calculado a partir del ΔE^0 experimental (el que sale de la voltametría cíclica, por ejemplo). Esta reacción incluye la contribución electrostática de la formación y disociación de los complejos precursor y sucesor, respectivamente. Nótese que K_{et} es la constante de equilibrio de la reacción de transferencia de electrones *dentro* del par iónico.

La suposición de preequilibrio en la reacción 2.23 (control difusional), permite aplicar la hipótesis de estado estacionario en el complejo precursor (Red|Ox). De esto surge que la reacción total es de segundo orden, y que k_{et-obs} , (la constante observada), es $k_{et} \times K_{pc}^*$. Calculando el valor de K_{pc} como se detalla a continuación y midiendo k_{et-obs} , se puede obtener k_{et} como k_{et-obs}/K_{pc} . Esta constante de primer orden corresponde a



dentro del par iónico.

Usualmente,⁶⁰ los valores de K_{pc} y K_{sc} se modelan como la formación y disociación de un par iónico, según la expresión de Eigen-Fuoss[†]:

$$K_{pc} = 2.52 \times 10^{21} d^3 \frac{-7.131 \times 10^{-8} z^+ z^-}{d(1 + 3.28 \times 10^7 d I^{1/2})} \quad [2.33]$$

* La reacción [2.25] se la supone mucho más rápida que [2.24]

† En agua, a 25° C. d es la distancia de máximo acercamiento, en cm, z^+ y z^- son las cargas de los reactivos, I es la fuerza iónica.

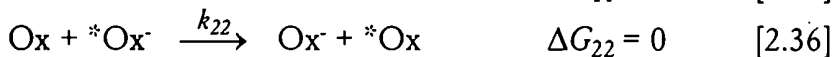
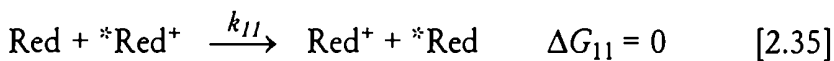
la cual se deduce de argumentos electrostáticos y de mecánica estadística.

Relación cruzada de Marcus y relaciones LFER¹³

La teoría de Marcus para la transferencia de electrones predice que la constante k_{12} para las reacciones redox *cruzadas*:



está relacionada con las constantes k_{11} y k_{22} de las reacciones de *autointercambio* de los reactivos:



según la relación cruzada de Marcus:

$$k_{12} = (k_{11} \times k_{22} \times K_{12})^{1/2} \quad [2.37]$$

Esta relación puede ser linealizada, originando lo que se conoce como relaciones LFER (relaciones lineales de energía libre), que vinculan energías libres de *reacción* con energías libres de *activación*:

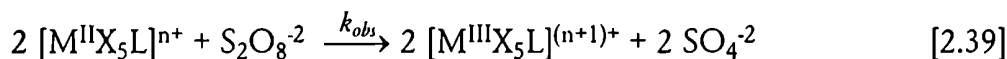
$$RT \ln(k_{12}) = 1/2 RT [\ln(k_{11}) + \ln(k_{22}) + \ln(K_{12})] \quad [2.38]$$

La ecuación [2.38] es muy útil. Si se hace reaccionar una serie de compuestos relacionados Red_i , todos con constante de autointercambio k_{11} similar, frente a un mismo reactivo Ox , con constante de autointercambio k_{22} , la constante de velocidad k_{12} varía solamente con K_{12} (la constante de equilibrio de la reacción). Generalmente los reactivos Red_i pertenecen a una misma familia de complejos, por ejemplo $[\text{MX}_5\text{L}]$ con L variable; esto mantiene la constante de autointercambio k_{11} en todas las reacciones, pero modifica K_{12} (el ligando L controla el E^0 del complejo). La LFER puede operar como test para comprobar si una cierta reacción es un paso elemental de transferencia de electrones tal como la modela la teoría de Marcus.

En la práctica, la LFER se puede establecer entre $RT \ln(k_{12})$ y $1/2 RT \ln(K_{12})$, o cualquier par de valores que sean proporcionales a aquellos; por ejemplo $\ln(k_{12})$ y ΔE^0 de la reacción redox.

Aplicación de la LFER a la oxidación de [M^{II}X₅L] con S₂O₈⁻²

La oxidación de los monómeros [Ru^{II}(NH₃)₅L]²⁺ y [Fe^{II}(CN)₅L]³⁻ con S₂O₈⁻² sigue una cinética bimolecular.⁸³

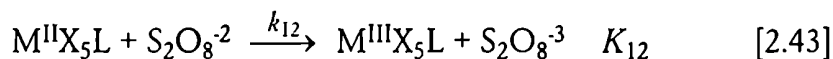
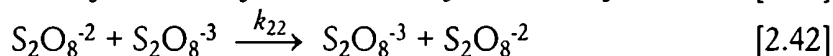
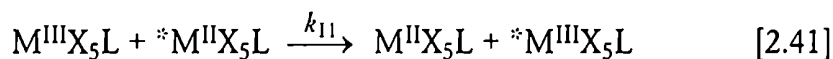


$$\frac{d[M^{II}X_5L]}{dt} = k_{obs} [M^{II}X_5L] [S_2O_8^{-2}] \quad [2.40]$$

Las constantes k_{obs} para las dos familias de complejos son muy diferentes, aún seleccionando complejos cuyos E^0 son similares (Tabla 2.6).⁸³ Las k_{obs} para [Ru^{II}(NH₃)₅L]²⁺ son alrededor de 10⁴ veces más rápidas que las de [Fe^{II}(CN)₅L]³⁻, aún a la misma K_{12} (ver más adelante); la corrección electrostática⁶⁰ solo justifica un orden de magnitud de diferencia.

Puesto que la reorganización del solvente es la principal barrera de activación para el autointercambio,¹³ se considera que las constantes k_{11}^* de los complejos no varían con L. Además, los valores de autointercambio para las cuplas [Fe^{III/II}(CN)₅py]^{2-/3-} y [Ru^{III/II}(NH₃)₅py]^{3+/2+} corregidos por electrostática son aproximadamente iguales (4.7 10⁵ y 7 10⁵, respectivamente). Por lo tanto, no se espera que las constantes al mismo valor de K_{12} sean tan diferentes. Debido a esta particularidad, la reacción [2.39] ha sido estudiada en detalle.⁸¹⁻⁸³

Para aplicar la LFER a [2.39], se redefinen las constantes k_{11} , k_{22} , k_{12} y K_{12} en [2.38] de acuerdo a los siguientes procesos*:



El oxidante S₂O₈⁻² es el mismo en todas las reacciones; aunque el valor de k_{22} es desconocido, lo podemos suponer constante (esto implica un desplazamiento constante en el eje de ordenadas). El valor de K_{12}

$$K_{12} = \exp \left(\frac{E^0_{S_2O_8^{-2}} - E^0_{[M^{II}X_5L]}}{0.059 \text{ V}} \right) \quad [2.44]$$

* Corregidas por electrostática

* [2.41] no es exactamente [2.39], pero se verá más adelante que ésta representa el paso elemental limitante de la reacción.

	E^0 V	k_{et} , Corr M ⁻¹ s ⁻¹
[Fe(CN) ₅ 4-ampy]	0.33	1.45
[Fe(CN) ₅ CN]	0.42	0.09
[Fe(CN) ₅ 4,4'-bpy]	0.49	0.056
[Fe(CN) ₅ pz]	0.55	0.028
[Ru(NH ₃) ₅ 4-ampy]	0.15	59000
[Ru(NH ₃) ₅ py]	0.30	18000
[Ru(NH ₃) ₅ 4,4'-bpy]	0.49	4800
[Ru(NH ₃) ₅ pz]	0.34	1070

Tabla 2.6 Valores de E^0 y k_{et} para la oxidación de los [M^{II}X₅L] con S₂O₈⁻².⁸³

varía sistemáticamente con L. Como $E^0_{S_2O_8^{2-}}$ es desconocido, podemos usar el valor de $E^0_{[M^{II}X_5L]}$ en reemplazo de $\frac{1}{2} RT \ln(K_{12})$ en [2.38]; la diferencia introducida consiste en un desplazamiento constante en el eje de las abscisas, que no perturba el análisis. Graficando $\ln(k_{12})$ vs $E^0_{[M^{II}X_5L]}$ la pendiente teórica de la LFER es -19.8.

La Figura 2.15 muestran los valores de $\ln(k_{et})$ vs $E^0_{[M^{II}X_5L]}$ para las oxidaciones de los fragmentos $[Ru^{II}(NH_3)_5]^{n+}$ de la Tabla 2.7 (ver mas adelante), corregidos por electrostática*. Resulta evidente que dos complejos de diferentes familias no presentan la misma velocidad de transferencia de electrones frente al oxidante, aún al mismo valor de K_{12} y con prácticamente la misma constante de autointercambio. La diferencia entre las dos rectas representa alrededor de 2-3 ordenes de magnitud en el valor de las constantes de velocidad corregida.

De la observación de las rectas surge lo siguiente. Las rectas satisfacen las LFER de Marcus (linealidad con E^0 , pendiente casi teórica; -18.32 para $[Fe(CN)_5L]$ y -17.8 para $[Ru(NH_3)_5L]$), lo cual indica que la teoría es aplicable en ambos casos. Consecuencia de lo anterior es que las rectas son paralelas; esta observación aparentemente trivial sugiere que aquello que le otorga diferente reactividad a las dos series es independiente del potencial redox del complejo, del ligando en particular y de la carga total del complejo. Esto deja como posible responsable a alguna particularidad en los fragmentos $[Fe^{II}(CN)_5]^{3-}$ y $[Ru^{II}(NH_3)_5]^{2+}$ que los haga diferentes frente al oxidante, y se discute en la siguiente sección.

Corrección por formación de puentes de hidrógeno

En el Capítulo 1 vimos que los ligandos CN^- y NH_3 participan en interacciones dador-aceptor con el solvente. Estas interacciones, además de permitir delocalización de carga, están termodinámicamente favorecidas⁹⁸ ($\Delta H \cong 1-10$ Kcal/mol [33]); por lo tanto pueden inducir ciertas orientaciones del solvente, así como atraer y retener a las moléculas de solvente circundantes durante más tiempo que en ausencia de la interacción. Es razonable postular que la existencia de este tipo de interacciones entre los reactivos incrementa la estabilidad del complejo precursor por sobre lo que modela la mera interac-

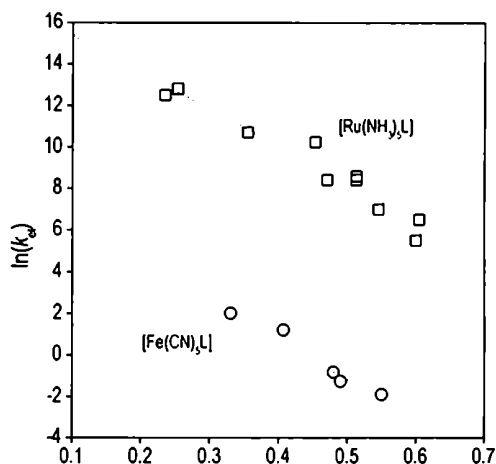
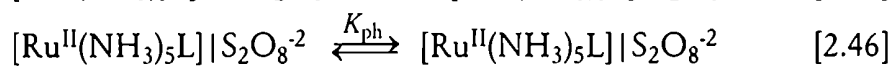
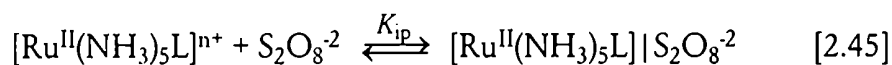


Figura 2.15. Valores de $\ln(k_{et})$ vs E^0 para el fragmento $[Ru(NH_3)_5]$ en los dímeros de la Tabla 2.7

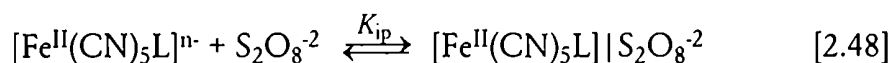
* Es decir, dentro del par iónico. El factor $K_{pc} \times K_{sc}$ para pasar de K_{et-obs} a K_{et} , se convierte a unidades de Volt y se suma al E^0 experimental

ción electrostática. Esto es válido para cualquier preequilibrio que involucre acercar reactivos con interacciones específicas, no solo para transferencias de electrones.

En el caso de la oxidación con $S_2O_8^{2-}$, Haim postuló⁸¹ que existe una interacción de puentes de hidrógeno del oxidante con los fragmentos $[Ru^{II}(NH_3)_5]^{2+}$. Posteriormente se demostró⁸² que los valores de K_{pc} calculados con un modelo electrostático se encuentran subestimados, y en consecuencia sobrestiman los valores de k_{et} obtenidos como k_{obs}/K_{pc} . Esta es la razón por la cual la recta de los $[Ru(NH_3)_5L]^{n+}$ en la Figura 2.15 se encuentra por sobre la de $[Fe(CN)_5L]^{n-}$. El valor de K_{pc} para los complejos aminados incluye un término extra, asociado a la formación de puentes de hidrógeno entre los reactivos. En síntesis, la reacción [2.46] corresponde a las interacciones por puente de hidrógeno (K_{ph}); las reacciones [2.45] y [2.48] corresponden a las interacciones electrostáticas (K_e):



$$K_{pc}^{Ru} = K_{ip} K_{ph} \quad [2.47]$$

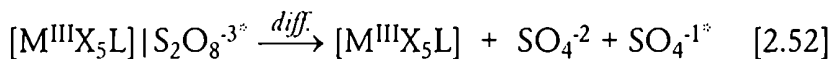
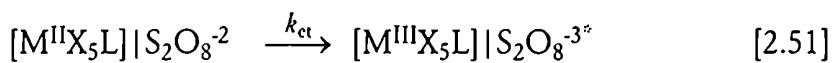


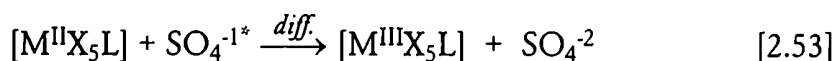
$$K_{pc}^{Fe} = K_{ip} \quad [2.49]$$

Si asignamos la diferencia de velocidades entre las dos familias de complejos de la Figura 2.15 íntegramente a la subestimación de K_{pc}^{Ru} , el factor multiplicativo promedio para pasar de las k_{et} sobrestimadas en los $[Ru^{II}(NH_3)_5L]^{n+}$ a las k_{et} reales es de ≈ 0.0002 . Este valor se corresponde con $\Delta G \approx 5$ Kcal/mol.

Mecanismo completo de oxidación

Nos queda un aspecto para completar lo que necesitamos saber de las oxidaciones con $S_2O_8^{2-}$. La ley de velocidad y el mecanismo completo aceptado para la reducción del $S_2O_8^{2-}$ es:⁸⁰





$$\frac{d[M^{II}X_5L]}{dt} = 2 k_{et} K_{pc} [M^{II}X_5L] [S_2O_8^{-2}] \quad [2.54]$$

Se reconocen los pasos de formación del complejo precursor ([2.50]), transferencia de electrones ([2.51]) y disociación del complejo sucesor ([2.52]).

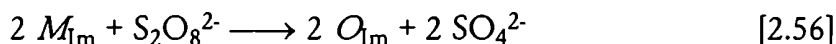
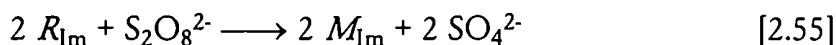
Nótese que por cada molécula de $S_2O_8^{-2}$ reaccionan dos complejos ([2.51], [2.53]). El primero es oxidado por el $S_2O_8^{-2}$, con una constante k_{et} . La especie $S_2O_8^{-3}$ formada en este paso se disocia y genera el radical SO_4^{-1*} , un fuerte oxidante difusional que reacciona con la segunda molécula de complejo. Esta particularidad del $S_2O_8^{-2}$ hace que los dos complejos se oxidan prácticamente al mismo tiempo (el segundo lo hace casi instantáneamente después del primero). En consecuencia, la velocidad de desaparición del $[M^{II}X_5L]$ es el doble de la del paso lento (nótese el factor 2 en la expresión de k_{obs}).

Con estos antecedentes nos encontramos en condiciones de analizar la oxidación de M_{Im} con $S_2O_8^{-2}$.

§2.1 - Oxidación del dímero con $S_2O_8^{-2}$

Estequiometría

La titulación de R_{Im} con $S_2O_8^{-2}$ genera M_{Im} ([2.55]). La reacción es muy rápida y excede la escala de tiempo del equipo de flujo detenido. Con exceso de $S_2O_8^{-2}$, M_{Im} reacciona lentamente y se obtiene O_{Im} ([2.56]):



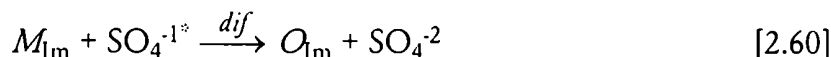
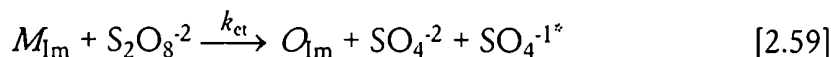
Estudio Cinético

La ley de velocidad de la reacción [2.56] es de orden uno en $[M_{Im}]$ y en $[S_2O_8^{-2}]$, al igual que la reacción de oxidación de los monómeros $[Fe^{II}(CN)_5L]^n$:

$$\frac{d[M_{Im}]}{dt} = k_{obs} [M_{Im}] [S_2O_8^{-2}] \quad [2.57]$$

$$k_{obs} = 42 M^{-1} s^{-1} \quad [2.58]$$

Por lo tanto, se propone que esta reacción ocurre a través del mecanismo similar al [2.50]-[2.54] con $k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} K_{\text{pc}}$:

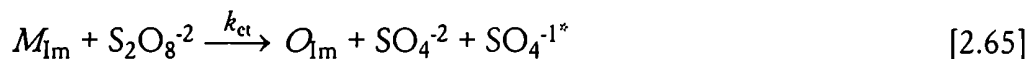
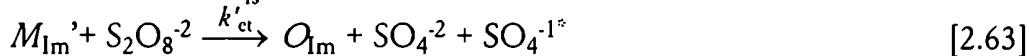
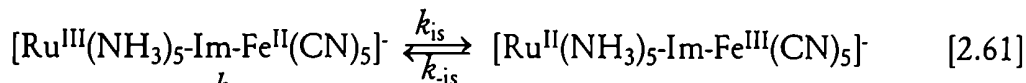


Puesto que los estados de oxidación en M_{Im} son $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, es razonable proponer que la oxidación ocurre en el fragmento *termodinámicamente* reactivo, el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. Sin embargo, la LFER de la Figura 2.15 indica que la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]$ en M_{Im} ($E^0 = 0.3 \text{ V}$) debería oxidarse con una constante observada de aproximadamente $2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; la oxidación de M_{Im} con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es apreciablemente más rápida: $k_{\text{obs}} = 2^* k_{\text{et}}^* K_{\text{pc}} = 42 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Vimos que el modelo usado para calcular la constante K_{pc} es crucial para obtener el valor de k_{et} . Cabe la posibilidad que la diferencia de velocidades provenga nuevamente de un modelo inadecuado de K_{pc} . Para descartar esa posibilidad, sintetizamos en solución el dímero $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, cuyo tamaño y distribución de carga se lo puede suponer similar a M_{Im} . La cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]$ en este dímero tiene el mismo valor que en M_{Im} ($E^0 = 0.3 \text{ V}$), y la oxidación ocurre con una constante de $1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, consistente con lo esperado de acuerdo a la LFER para los monómeros $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{n-}$. En consecuencia, el incremento de la constante k_{obs} en M_{Im} depende de la presencia específica del Ru en el fragmento $[\text{M}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$, no es un artificio electrostático en K_{pc} . Tampoco se debe a la influencia de la carga positiva remota al fragmento $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$, sea por la posible formación de puentes de hidrógeno con el $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ o por hacer el centro $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ menos negativo. El dímero con rodio presenta la *misma* constante k_{obs} que en un monómero $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ con el mismo E^0 .

En consecuencia, se propone el siguiente mecanismo.⁹⁹ La oxidación de M_{Im} ocurre a través de dos vías paralelas. Por un lado, la oxidación directa al fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ de M_{Im} ; esta vía es similar a la que ocurre en el dímero de rodio con una $k_{\text{et}} = 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado, la oxidación del fragmento $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ en el isómero electrónico M_{Im}' en equilibrio^{*}:

* Se omiten los pasos de formación y disociación de pares iónicos. De ahora en más denominaremos M_{Im}' al isómero inestable $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$.



$$\frac{d[M_{\text{Im}}]}{dt} = k_{\text{obs}} [M_{\text{Im}}] \quad [2.67]$$

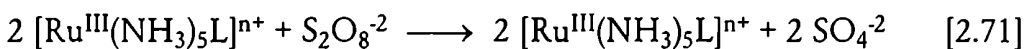
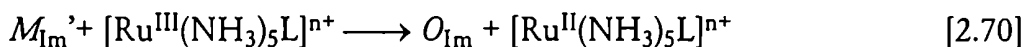
$$k_{\text{obs}} = 2 k'_{\text{et}} K_{\text{pc}} k_{\text{is}} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{-2}]}{k_{\text{-is}} + 2 k'_{\text{et}} [\text{S}_2\text{O}_8^{-2}]} + 2 k_{\text{et}} [\text{S}_2\text{O}_8^{-2}] \quad [2.68]$$

Suponiendo $k_{\text{-is}} \gg 2 k'_{\text{et}} [\text{S}_2\text{O}_8^{-2}]$, [2.68] se reduce a

$$k_{\text{obs}} = (2 k'_{\text{et}} K_{\text{pc}} K_{\text{is}} + 2 k_{\text{et}}) [\text{S}_2\text{O}_8^{-2}] \quad [2.69]$$

En las condiciones de trabajo, la ley de velocidad que surge del mecanismo coincide con la observada* (orden 1 en M_{Im}' y en $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$). Se despeja $2 k'_{\text{et}} K_{\text{pc}} K_{\text{is}} = 40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Agregados de alrededor de 50 % en exceso del monómero $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im}]^{+2}$ incrementan la velocidad de reacción. No se realizó un estudio específico de este efecto, pero se estima que el monómero puede catalizar la oxidación de M_{Im} por esfera externa según el siguiente mecanismo:



Debido a esto, se trabajó en condiciones que no haya mas del 5 % del monómero libre en comparación con M_{Im} (ver parte experimental)

* El proceso [2.61] no es posible en el dímero de rodio, porque la isomerización electrónica requiere reducir $\text{Rh}^{\text{III}} (d^6)$ a $\text{Rh}^{\text{II}} (d^7)$ y el potencial redox es mucho mas elevado que en Ru.

§2-J - Isomerización electrónica de M_{Im}

Para obtener k_{ct} a partir de k_{obs} necesitamos caracterizar el equilibrio [2.61] lo cual implica medir las concentraciones de las dos especies que se interconvierten.

A simple vista, en el espectro de la Figura 2.5 no se ven transiciones de $Im^- \rightarrow Fe^{III}$. La descomposición del espectro UV-visible-NIR de M_{Im} en gaussianas no muestra mas que las tres bandas informadas en la Tabla 2.3. El ajuste no evidencia otras bandas, por ejemplo, del isómero electrónico en equilibrio $[Ru^{II}(NH_3)_5-Im-Fe^{III}(CN)_5]^-$. El espectro infrarrojo no muestra bandas del estiramiento de cianuros coordinados a Fe^{III} en la zona de 2130 cm^{-1} .⁹⁰ Toda la información sugiere que $[Ru^{III}(NH_3)_5-Im-Fe^{II}(CN)_5]^-$ es el isómero mayoritario en el equilibrio [2.61], y que la concentración del isómero inestable $[Ru^{II}(NH_3)_5-Im-Fe^{III}(CN)_5]^-$ no se puede medir directamente.

Esta dificultad nos lleva a estimar el valor de K_{is} de otra forma. El ciclo termodinámico de la Figura 2.16 expresa el proceso de isomerización en función de otros procesos conocidos o estimables. El valor de E^0_{Fe} corresponden al informado en la Sección §2.F. Los valores en **negrita** corresponden a los estimados según el criterio explicado a continuación.

Dijimos en el Capítulo 1 que el E^0 en los $[M(CN)_5L]$ depende principalmente del pK_a del ligando que se coordina (§1.H, ver Figura 3.7). Si suponemos para la serie $[Ru^{III/II}(NH_3)_5L]^{n+}$ una relación lineal similar entre el pK_a del ligando L y el E^0 , podemos estimar el valor de E^0_{Ru} a partir de datos conocidos (Tabla 2.7). Para $[Fe^{III}(CN)_5Im]^{3-}$, $pK_a \approx 10.5$, y por lo tanto estimamos el potencial $E^0_{Ru} \approx -0.05\text{ V}$. Con esta estimación, $\Delta E_{is} \approx -0.35\text{ V}$

$$K_{is} = \exp\left(\frac{nF(E^0_{Fe} - E^0_{Ru})}{RT}\right) = 1.2 \times 10^{-6} \quad [2.72]$$

Para concentraciones típicas de 10^{-4} M , la concentración del isómero electrónico M_{Im} en equilibrio es del orden de 10^{-10} M , lo cual explica la imposibilidad de su detección espectroscópica. Nótese que, aún con esa pequeña concentración, es cinéticamente activo.

Es destacable que el mecanismo [2.61] a [2.66] incrementa k_{obs} pese a que la isomerización (Figura 2.16) es un

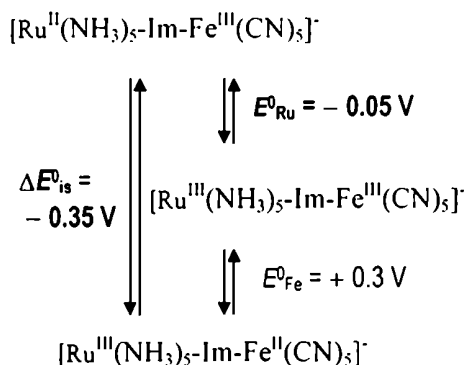


Figura 2.16 Ciclo termodinámico para estimar el valor de K_{is}

	pKa	E^0, V
HimH ⁺	7	0.11
<i>[Fe^{III}(CN)₅ImH]²⁻</i>	10.5	<i>$E^0 = -0.05$</i>
[Fe ^{II} (CN) ₅ ImH] ³⁻	≈ 14	-0.2

Tabla 2.7 Valores de $E^0_{Ru^{III/II}}$ en función del pK_a del ligando coordinado al $[Ru(NH_3)_5]$ (estimación en *itálica* por interpolación lineal)

proceso desfavorable. Los factores que determinan este efecto son dos. Por un lado, el potencial redox de la cupla $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5]$ en M_{Im}' es más negativo que el de la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]$ en el M_{Im} (-0.05 V vs $+0.3 \text{ V}$) y por lo tanto la oxidación es más rápida; por otro lado K_{pc} es grande debido a la formación de puentes de hidrógeno lo cual facilita el contacto entre los reactivos.

El valor estimado de E^0_{Ru} en M_{Im}' y k_{et}' , junto con el resto de las k_{et} entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y especies conteniendo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$, se incluyen en la Figura 2.17 (Tabla 2.8). Nótese que $[E^0_{\text{Ru}}; k_{\text{et}}']$ se encuentra en una zona del gráfico muy alejada de las otras medidas, pero aún así alineadas según la LFER. Esto le da sustento al mecanismo de oxidación asistido.

Tabla 2.8. Valores de E^0 y k_{et} para la oxidación de las cuplas $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^n$ ($L = [\text{MX}_5\text{L}]$)

$[\text{X}_5\text{M}^{\text{III/II}}\text{-L}]^n$	Valores observados			Valores corregidos			Ref.
	$E^0_{\text{Ru}}, \text{V}$	$k_{\text{et-obs}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\ln k_{\text{et-obs}}$	$E^0_{\text{Ru}}, \text{V}$	$k_{\text{et}}, \text{s}^{-1}$	$\ln(k_{\text{et}})$	
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Im}]^3$	-0.05	$1.71 \cdot 10^7$	16.65	-0.087	$1.25 \cdot 10^8$	18.64	-
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-bpa}]^3$	0.290	$5.00 \cdot 10^4$	10.82	0.253	$3.66 \cdot 10^5$	12.81	60
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-bpa}]^2$	0.290	$1.50 \cdot 10^5$	11.92	0.235	$2.62 \cdot 10^5$	12.48	60
$[(\text{edta})\text{Ru}^{\text{II}}\text{-pz}]^2$	0.410	$2.50 \cdot 10^4$	10.13	0.355	$4.37 \cdot 10^5$	10.69	100
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz}]^3$	0.490	$3.79 \cdot 10^3$	8.24	0.453	$2.77 \cdot 10^4$	10.23	80
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-3CNpy}]^3$	0.550	$7.20 \cdot 10^2$	6.58	0.513	$5.30 \cdot 10^3$	8.58	101
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-4CNpy}]^3$	0.550	$6.20 \cdot 10^2$	6.43	0.513	$4.54 \cdot 10^3$	8.42	101
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-3CNpy}]^2$	0.600	$6.30 \cdot 10^2$	6.45	0.545	$1.10 \cdot 10^3$	7.00	101
$[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{-pz}]^2$	0.655	$1.40 \cdot 10^2$	4.94	0.600	$2.50 \cdot 10^2$	5.52	80
$[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-4CNpy}]^2$	0.660	$3.70 \cdot 10^2$	5.91	0.605	$6.50 \cdot 10^2$	6.48	101

Consistencia en la estimación de E^0_{Ru}

A continuación se evalúa la consistencia en la estimación realizada del potencial redox E^0_{Ru} . Suponiendo que el mecanismo propuesto en [2.61] a [2.66] es aplicable, la constante observada de $42 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ impone la restricción $40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} = 2^*K_{\text{is}}^*K_{\text{pc}}^*k_{\text{et}}'$; las constantes K_{is} y k_{et}' no pueden ser simultáneamente cualesquiera. Por otra parte, ambas constantes dependen del valor de E^0_{Ru} cuya estimación queremos corroborar. Este número es usado para calcular K_{is} según [2.72] y despejar k_{et} como $40/(2 \times K_{\text{is}} \times K_{\text{pc}})$, pero a la vez es el potencial al cual ocurre la transferencia de electrones (abscisa de la Figura 2.17). De esto surge que la condición $2 \times K_{\text{is}} \times K_{\text{pc}} \times k_{33} = 40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y la asignación arbitraria del potencial E^0_{Ru} genera varios pares de valores $[E^0_{\text{Ru}}; k_{\text{et}}]$ compatibles con $k_{\text{obs}} = 40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, sin ninguna suposición

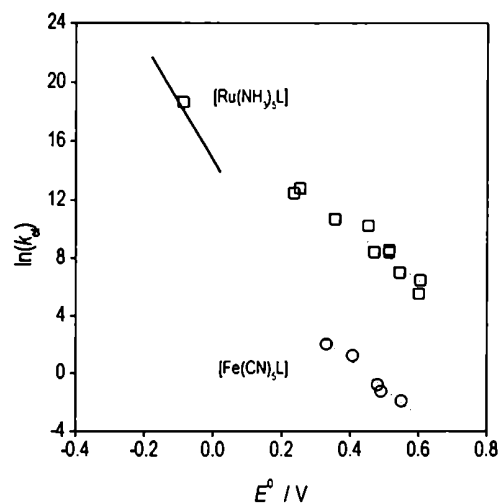


Tabla 2.17 Valores de E^0 y k_{et} para la oxidación de las cuplas $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^n$ ($L = [\text{MX}_5\text{L}]$)

respecto de E^0_{Ru} o K_{is} . El conjunto de pares posibles que cumplen esta condición se muestra en la Figura 2.17 como una línea continua. Esta Figura indica que simultáneamente se cumple una LFER de Marcus para la serie $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, y una relación entre E^0 y $\ln(k_{\text{et}}')$ tales que $k_{\text{obs}} = 40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Los valores (E^0_{Ru} , k_{et}') compatibles con esas dos restricciones son $E^0_{\text{Ru}} \approx -0.05$, $k_{\text{et}}' \approx 1.25 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Aún considerando el error de las medidas y sus correcciones, el valor de E^0_{Ru} es prácticamente el mismo que estimamos en la Tabla 2.8.

§2.K - Conclusiones

El espectro UV-Visible de M_{Im} indica que este dímero se comporta esencialmente como la suma de sus partes: $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{Im}]^{4-}$. Sin embargo, la banda de intervalencia en el NIR muestra que existe un pequeño grado de interacción.

El mecanismo de oxidación [2.61] a [2.66] permitió poner de manifiesto por medio de una reacción química la existencia y el rol del proceso de isomerización electrónica en el dímero asimétrico M_{Im} . La reacción de oxidación de $M_{\text{Im}} \longrightarrow O_{\text{Im}}$ ocurre predominantemente a través del isómero inestable M_{Im}' . Si bien su concentración es mucho menor que la de M_{Im} , puede reaccionar antes que el centro alternativo de Fe (0.3V) debido a su E^0 favorable (-0.05V).

El imidazol induce una delocalización electrónica muy pequeña en M_{Im} . Esto indica que su rol en el dímero consiste en mantener los dos fragmentos metálicos a distancia constante. Aún con una participación pequeña en la comunicación electrónica la magnitud es suficiente para facilitar la oxidación intramolecular del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ por el fragmento $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$.

Un área de potencial desarrollo de estas substancias consiste en controlar el potencial redox de los centros metálicos con el solvente, e igualar las concentraciones de M_{Im} y M_{Im}' . Esta situación sería mas favorable para medir directamente las velocidades de isomerización k_{is} y k_{-is} . Además, deberían detectarse simultáneamente las *dos* bandas de intervalencia, una por dímero.

El fragmento $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ combina una rápida transferencia de electrones con la capacidad de reconocimiento molecular. Lo mismo vale para el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$. Esto sugiere que la combinación de ambos fragmentos en un cataliza-

dor redox permitiría altos grados de selectividad, y la posibilidad de transferir $2e^-$ rápidamente solo si la interacción con los fragmentos metálicos coloca al reactivo en la posición adecuada.

§2.L - Parte experimental

Síntesis

$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImH}]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se sintetiza de acuerdo a la Referencia ¹⁰. 180 mg de imidazol (2.64 mmol) se disuelven en 40 ml de HCl 0.05M. Se agregan 145 mg de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. La suspensión resultante se reduce con amalgama de Zn bajo burbujeo de argón durante 4 hs; en ese período el complejo se disuelve totalmente y la solución toma un color marrón claro. Después, se agregan 100 ml de agua, se quitan las granallas de Zn y se burbujea aire durante una hora. A medida que el complejo se oxida, la solución toma un color anaranjado fuerte. Se ajusta el pH a 1-2 con HCl diluido. La solución se pasa por una columna de resina catiónica Dowex50Wx2 en su forma ácida, de 2 cm de ancho por 10 cm de largo. El complejo queda retenido al principio de la columna, dándole un color rojo fuerte. Se eluye con HCl entre 6 y 10 M. Se reduce el volumen en un rotavap con trampa fría hasta sequedad y se recrystaliza de etanol-agua. ($\epsilon_{299\text{nm}}=1880 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{430\text{nm}}=205 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

$\text{Na}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M_{Im}). Se mezclan soluciones equimolares (0.1M) de $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImH}]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en condiciones anaeróbicas. Se agrega NaOH hasta pH=11 (sin buffer). El color cambia rápidamente de anaranjado a azul. Se esperan 10 minutos. Se agrega lentamente acetona o etanol desoxigenados para precipitar. Se filtra el sólido y se seca en desecador con sílica gel. Análisis para $\text{C}_8\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{FeNaRu}$ Calculado (medido): C, 16.85(17.5); H, 5.3 (5.13); N, 29.47 (29.24). La redisolución pH=11 del sólido fresco no es completa; no obstante, aún en presencia de sólido en suspensión, el espectro UV-Vis que se obtiene es esencialmente el mismo que viene de la mezcla de las soluciones de los monómeros. El sólido no es estable por exposición al aire; en pocos días adquiere un color negro y se torna insoluble. En todas las experiencias se generó el complejo en solución a pH = 9.5–11, y se verificó su esta-

bilidad por varias horas.

$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (O_{Im}). Se sintetizó oxidando una solución de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{+1}$ 0.001M con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0.005M. Se separan los productos de oxidación en una columna de Sephadex G-25 de 1 x 50 cm. En las condiciones de síntesis ($\text{pH} < 10$, diluido), el producto es estable por varias horas. A concentraciones mayores de complejo, se obtienen productos laterales y la purificación se hace más difícil. No se intentó aislar un sólido.

El dímero O_{Im} también se obtuvo por oxidación electroquímica a 0.45 V de una solución 0.0001M de M_{Im} (KNO_3 0.1M, $\text{pH} = 9.5$) en una celda UV-Visible bajo burbujeo de argón. La oxidación se realizó en etapas. En cada una se electrolizó la solución al potencial indicado durante un corto tiempo, y se dejó en agitación por 5 minutos sin electrolizar. A continuación se registró el espectro y el potencial espontáneo. Los productos de las dos síntesis dan el mismo espectro y el mismo voltograma.

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ (R_{Im}). El complejo se obtuvo en solución acuosa por reducción electroquímica en la misma celda que O_{Im} a $\text{pH} = 10.8$, o por reducción con amalgama de Zn a $\text{pH} = 14$.

$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImH}]\text{Cl}_3$. Se siguen los lineamientos de Creutz para $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]\text{Cl}_3$, reemplazando piracina por imidazol.¹⁷ Se calienta $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ con exceso de imidazol durante 28 horas a 120 grados en DMA, y se precipita con etanol. El dímero $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{ImFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ se obtuvo en solución mezclando concentraciones equimolares (0.001 M) de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$.

Instrumentación. El espectro infrarrojo del sólido M_{Im} se obtuvo en un Nicolet 520P FT-IR, en pastillas de KBr. Los espectros UV-Visible e infrarrojo cercano (NIR) se obtuvieron en un Hewlett-Packard 8451A y en un Shimadzu UV-160, respectivamente. La información electroquímica se obtuvo por voltametría cíclica o por voltametría de onda cuadrada con un potenciostato PAR 273A, usando una celda estándar de tres electrodos y electrodo de trabajo de platino. Todos los potenciales están informados contra el electrodo normal de hidrógeno (NHE). Los experimentos de flujo detenido se realizaron con un equipo Hi-Tech PQ/SF-53. Las soluciones se prepararon con agua deionizada y se burbujearon permanentemente con argón.

Cinética de formación de M_{Im} . La reacción fue medida

por flujo detenido a $I = 0.1\text{M}$ (NaCl) y 25C, usando un método competitivo. Se mezclaron soluciones de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ generado en el momento por acuación del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ 10^{-4} M a $\text{pH} = 6$, y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{+2}$ a $\text{pH}=10.8$ en concentraciones del rango $1-5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, esta última solución con isonicotinamida 10^{-3} M . Se midió la absorbancia a 435 nm, el máximo de la MLCT del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{ison}]^{3-}$ formado en la reacción competitiva. Se obtuvieron las constantes de pseudoprimer orden ajustando la traza de absorbancia vs. tiempo a un proceso exponencial de formación. De la pendiente del gráfico de la constante observada vs. la concentración de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{+2}$ se obtiene el valor de la constante de entrada del monómero de imidazol en el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$. El mismo valor se obtiene haciendo reaccionar las dos especies en concentración equimolar, midiendo la absorbancia a 800 nm y ajustando la traza a un proceso de orden 2.

Cinética de disociación de M_{Im} . Se midió mezclando una solución de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ 10^{-4} M con $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}]^{+2}$ $3 \times 10^{-4}\text{ M}$. A los 10 minutos se agrega un secuestrante de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ (isonicotinamida, dmsO) de manera que su concentración final sea entre 0.1 y 0.5 M ($\text{pH} = 10.8$, $I = 0.1\text{M KNO}_3$, 25C). Se midió el incremento de la banda del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{ison}]^{3-}$ en 435 nm y el decrecimiento de la absorbancia a 820 nm (cola de la banda de intervalencia). Se ajustaron las trazas a procesos de primer orden con buenos ajustes y valores coincidentes.

La reacción de oxidación de M_{Im} (10^{-4} M) con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en el rango $5-10 \times 10^{-3}\text{M}$ se midió por flujo detenido siguiendo el crecimiento de O_i a 480 nm, o la caída de la banda de intervalencia en 820 nm ($\text{pH} = 10.8$, $I = 0.1\text{M KNO}_3$, 25C). La oxidación del compuesto modelo $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Im}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{+}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se estudió en las mismas condiciones por espectrofotometría directa, siguiendo el crecimiento de la absorbancia a 406 nm (LMCT $\text{Im} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$).

En todas las experiencias se uso agua deionizada y reactivos de calidad analítica. Las soluciones buffer alcalinas se prepararon con borax/NaOH y las ácidas con acético/acetato de sodio.

Capítulo 3

**Estructura electrónica e
isomerización electrónica en
de los dímeros de
intervalencia**



§3.A - Introducción

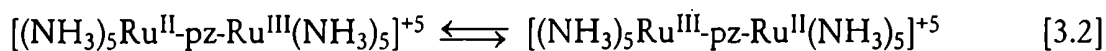
En el Capítulo 2 vimos que la oxidación del dímero $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{2-}$ genera una especie de valencia mixta localizada, que denominamos M_{Im} . Como los fragmentos $[\text{MX}_5\text{L}]$ a cada lado del imidazol son diferentes, el electrón desapareado se ubica preferentemente en el fragmento donde se encuentra más estabilizado. De acuerdo con los espectros UV-Visible e IR asignamos los estados de oxidación de M_{Im} como $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. Así, en dímeros de intervalencia con fragmentos $[\text{MX}_5\text{L}]$ *mixtos* como el $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ es fácil responder dónde se encuentra el electrón desapareado.

Por el contrario, no resulta tan obvio contestar la misma pregunta cuando los fragmentos metálicos del dímero son iguales, por ejemplo



Este dímero (ion de Creutz y Taube, "CT"^{16,17}) fue el primer complejo de valencia mixta sintetizado intencionalmente para intentar responder aquella pregunta. Objeto de numerosos estudios a lo largo de 30 años,^{92,102} medidas de diferente índole permitieron concluir que

- Según la estructura cristalográfica del $[\text{CT}]\text{Cl}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, no hay diferencias entre las distancias interatómicas metal-ligando de los dos fragmentos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$.¹⁰³ Se deduce que los estados de oxidación de los metales son iguales, pese a que la carga total del ion (+5) es consistente con la presencia de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$.
- Las posiciones de las bandas IR $\nu_{\text{M-N}}$ y $\nu_{\text{N-H}}$ se encuentran promediadas entre las frecuencias correspondientes a los fragmentos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$.^{92,102} Esto indica que el electrón desapareado se encuentra *delocalizado*, entendiéndose por esto que la vida media de la reacción de isomerización [3.2] es comparable o menor que el periodo de las vibraciones $\nu_{\text{M-N}}$ y $\nu_{\text{N-H}}$



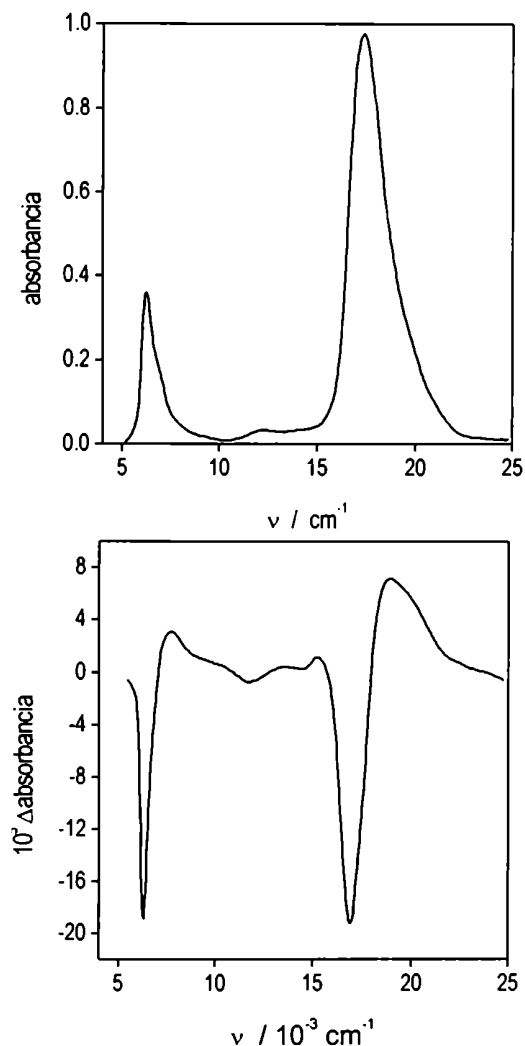
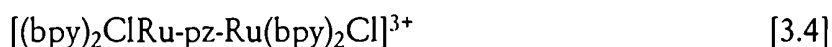
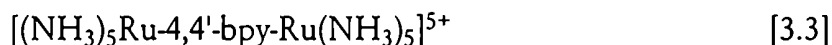


Figura 3.1 Espectros UV-Visible-NIR convencional (a) y Stark (b) del CT ⁴¹

- Las transiciones del CT a 1570 nm y 565 nm (Figura 3.1) tienen un $\Delta\mu_{fe}$ muy pequeño;^{41,43} esto indica que no son transferencias de carga pese a que usualmente se las denomina banda de intervalencia y MLCT, respectivamente.
- Las energías de estas transiciones se desplazan muy poco con el cambio de solvente.⁹² Esto sugiere que hay poca redistribución de cargas al pasar del estado fundamental al excitado, en concordancia con el pequeño $\Delta\mu_{fe}$ medido por espectroscopía Stark.
- en comparación con la de los dímeros de intervalencia localizados como el $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ (5000 cm^{-1}) o el [3.3]*. Esto indica que la geometría de equilibrio del estado excitado es similar a la del estado fundamental (Figura 3.2). Como las distancias entre los coligandos NH_3 y el metal depende del estado de oxidación, se deduce que los fragmentos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ tienen la misma densidad electrónica. Las tres últimas experiencias indican que el *intercambio* de los estados de oxidación al pasar al estado excitado del CT no está acompañado de modificaciones en la densidad electrónica de cada $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$. Por lo tanto la densidad electrónica de ambos fragmentos en el estado fundamental es la misma. Esto se interpreta como que la mezcla metal-ligando-metal en los estados fundamental y excitados es muy elevada.

En otros dímeros emparentados con el CT, por ejemplo,



los fragmentos metálicos presentan propiedades bien diferenciadas;⁹² uno de los metales tiene el estado de oxidación +2 y el otro +3. Las propiedades espectroscópicas de estos dímeros son muy similares a la yuxtaposición de las propiedades de los monómeros $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5\text{L}]$ y $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_5\text{L}]$; Sin embargo, además, presentan bandas de intervalencia como el $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. Esta transición electrónica en [3.3], a diferencia de lo que ocurre en el CT, tiene un $\Delta\mu_{fe}/e$ comparables a la distancia intermetálica,⁴¹ y su máximo varía con el solvente.

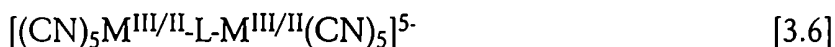
* Para una comparación entre las bandas de IIV del $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-pz-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ y el $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-4,4'-bpy-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ véase la Figura 3.11.

Existe evidencia que los ligandos puente que promueven un comportamiento de tipo CT, son aquellos cuyos orbitales π (ligantes y/o antiligantes; por ejemplo piracina, TCNE¹¹) son aptos para la mezcla con los orbitales d_{yz} de los metales. También se ha observado¹⁰⁴ que las interacciones π metal–ligando reducen la distancia recorrida por el electrón en la MMCT de dímeros del tipo



En estos casos, además, el cambio de estado de oxidación de uno de los metales influye en el E^0 del otro, aún cuando la distancia impida una interacción directa metal-metal. Cuando ocurre esta situación se dice que hay *comunicación electrónica* entre los metales, y a los ligandos puente que la genera se los denomina *comunicantes**.

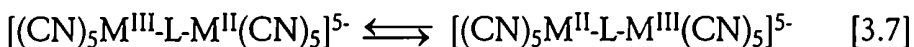
Vimos en el Capítulo 1 que el solvente permite controlar el grado de mezcla $d_{yz}\text{-}\pi^*$ en los monómeros cianurados. Esta propiedad es extensible a los dímeros



lo cual nos permitirá modificar paulatinamente la estructura electrónica de la especie de intervalencia.

En este capítulo estudiaremos el comportamiento de dímeros cianurados del tipo [3.6] (con $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ y $L = \text{pz}, 4,4'\text{-bpy}$), focalizando la discusión en la influencia del solvente, temperatura y cationes sobre dos aspectos importantes de las especies de intervalencia

- el grado de retrodonación π , es decir, el grado de mezcla $d_{yz}\text{-}\pi^*$
- la influencia de este factor en la velocidad de isomerización electrónica:



El objetivo es mostrar cómo se puede manipular, monitorear y modelar la estructura electrónica de los dímeros de manera sencilla.

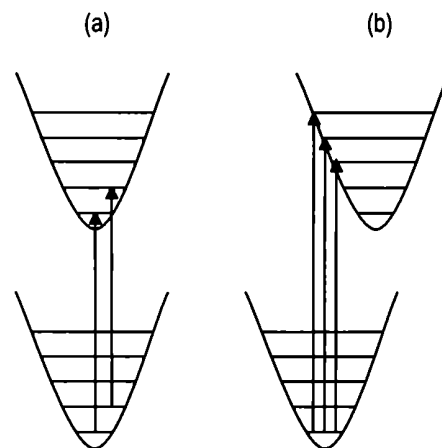


Figura 3.2 Interpretación del ancho de las banda de intervalencia. En (a) el estado vibrónico fundamental solapa con su análogo en el estado electrónico excitado. En (b), el desplazamiento geométrico de equilibrio hace solapar el estado vibrónico fundamental con varios estados vibracionalmente excitados del nivel electrónico superior; por lo tanto la transición electrónica esta compuesta por varias transiciones a diferentes energías.

* La idea que la mezcla π determina la comunicación electrónica debe ser tomada con cautela, tal como lo discutiremos en §3.B y §3.C de este Capítulo. En esta introducción hacemos una revisión general de lo conocido hasta el momento.

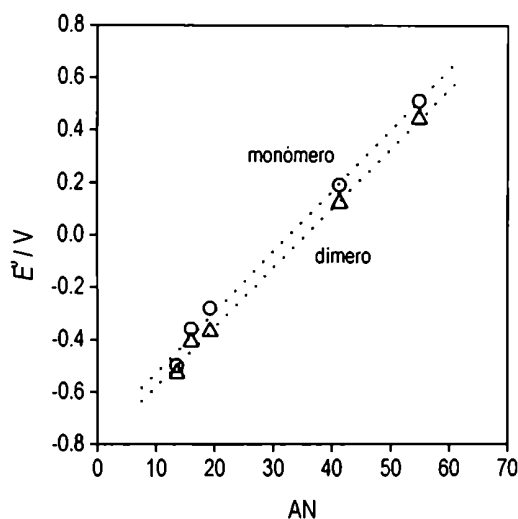


Figura 3.3 Valores de E^0_1 y E^0_2 (Δ) para el sistema $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy-Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$ en diferentes solventes. Se incluyen los datos de E^0 (\circ) del monómero

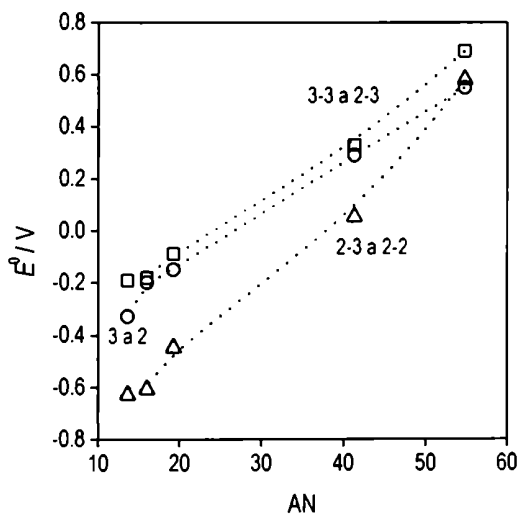


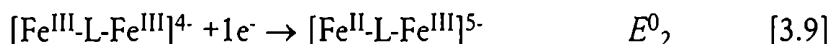
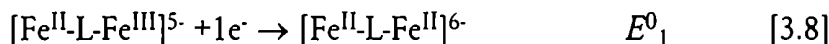
Figura 3.4 Valores de E^0_1 (Δ) y E^0_2 (\square) para el sistema $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{II/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$ en diferentes solventes. Se incluyen los datos de E^0 (\circ) del monómero

Plan del Capítulo

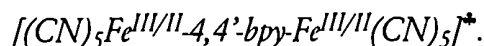
En §3.B y §3.C analizaremos la electroquímica de los dímeros cianurados. En §3.D presentamos los espectros UV-Visible-NIR de los dímeros en solvente orgánico, incluyendo el análisis de las bandas de intervalencia. En §3.E analizamos la espectroscopía infrarroja y modelamos los efectos de la isomerización [3.7] en la forma del espectro. En §3.F y §3.G se modelará el espectro vibracional del dímero de intervalencia y se analizan los efectos del medio en la condición de localización de los dímeros de intervalencia cianurados. En §3.H se analizará la transferencia electrónica desde el punto de vista del modelo de dos estados. En §3.I se realiza el mismo análisis para un modelo de tres estados. En §3.J se volverá a analizar el espectro IR con algunas herramientas de las Secciones §3.H y §3.I. En §3.K se presentan las conclusiones.

3.B – Electroquímica

Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran el comportamiento de los potenciales redox (E^0) en función del solvente para los procesos*



con L = pz y 4,4'-bpy. También se grafican los datos de E^0 de los monómeros $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ respectivos (§1.H). El gráfico de E^0_1 y E^0_2 vs AN para ambos dímeros muestra una pendiente positiva (al igual que los monómeros). Se atribuye a que el solvente sustrae más carga del complejo a medida que el AN crece y estabiliza los electrones del metal. A continuación se describe el comportamiento de cada dímero.



Se observa de la Figura 3.3 que la pendiente de la cupla $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-}4,4'\text{-bpy-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{n-}$ (E^0_2) vs AN es la misma que para $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-}4,4'\text{-bpy}]^{n-}$. La presencia del

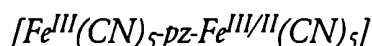
* Abreviaremos las fórmulas $[(\text{CN})_5\text{Fe-L-Fe}(\text{CN})_5]^{5-}$ como $[\text{Fe-L-Fe}]^{5-}$.

* En este dímero solo fué posible distinguir incipientemente las dos oxidaciones a valores de AN bajos; en el resto de los solventes las dos ondas se superponen. Se informa potencial en el máximo del pico ancho.

[Fe^{III}(CN)₅] remoto en el dímero no modifica la susceptibilidad del fragmento electroactivo [Fe^{II}(CN)₅] en comparación al monómero. Por otra parte, la pendiente de la cupla [(CN)₅Fe^{II}-4,4'-bpy-Fe^{III/II}(CN)₅]⁵⁻ (E^0_1) vs AN también es igual a la del monómero, de lo cual se deduce que la presencia del [Fe^{II}(CN)₅] remoto tampoco modifica la susceptibilidad del primer [Fe^{II}(CN)₅]. Además, los valores de E^0_1 y E^0_2 son prácticamente iguales entre sí, y también similares al del monómero.

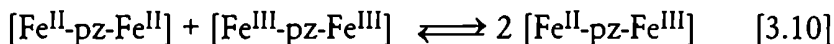
La falta de interacción entre los dos fragmentos [Fe(CN)₅] es similar a la que experimentarían si cada uno de ellos perteneciese a un monómero [Fe^{II}(CN)₅-4,4'-bpy]³⁻ diferente. En una solución de estos monómeros, el efecto electrostático de quitar un electrón de uno de los complejos queda circunscripto a él, y su influencia no se extiende hacia otros complejos de la solución. En consecuencia, el segundo proceso es prácticamente independiente del primero, y los dos procesos insumen la misma energía.

Puesto que los fragmentos [Fe^{II}(CN)₅] tienen comportamiento independiente, el [(CN)₅Fe^{II}-4,4'-bpy-Fe^{III/II}(CN)₅]⁵⁻ es un ejemplo de dímero de intervalencia con poca comunicación electrónica entre metales.



Al igual que el dímero de 4,4'-bpy, E^0_1 y E^0_2 para el [(CN)₅Fe^{III}-pz-Fe^{III/II}(CN)₅] se vuelven más negativos a medida que el AN disminuye (Figura 3.4); sin embargo, la segunda oxidación se vuelve progresivamente más difícil en comparación con la primera.

Por un lado, esto implica que el equilibrio de comparación:⁹⁵



$$\Delta E_c = E^0_2 - E^0_1 \quad [3.11]$$

$$K_c = 10^{16.91 \Delta E_c} \quad [3.12]$$

es más favorable cuando disminuye el AN. Por lo tanto, es posible tener concentraciones de equilibrio del dímero de intervalencia cada vez más altas en comparación con los dímeros reducido y oxidado.

Por otro lado, el crecimiento de ΔE_c y de K_c indican que el fragmento reducido del dímero de intervalencia per-

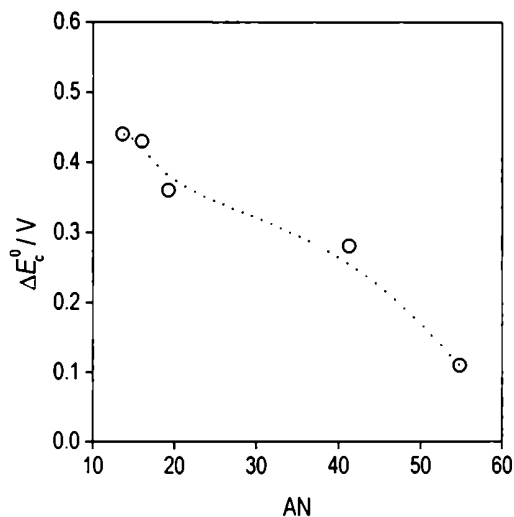
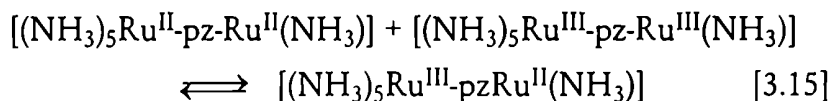
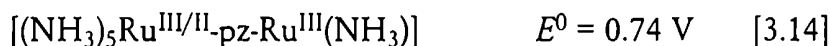
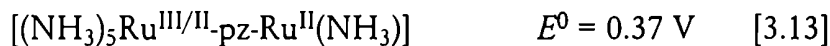


Figura 3.5 Valores de ΔE_c^0 en función del AN para el sistema $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]^{4-/5-/6-}$ en diferentes solventes.

cibe cada vez más la ausencia del electrón del fragmento oxidado remoto. La Figura 3.5 muestra que el ΔE^0 crece a medida que el AN del solvente disminuye. El valor de K_c [3.12] fue propuesto por Taube⁹⁵ como un indicador sencillo de *comunicación electrónica* en los dímeros de intervalencia. Si bien el crecimiento de ΔE_c es indicio de cambios en la estructura electrónica del dímero, la interpretación de este parámetro debe ser cautelosa. En la sección siguiente se trata en mayor detalle.

3.C -Comunicación electrónica

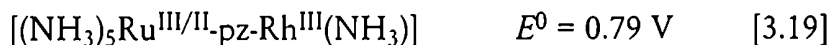
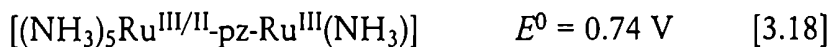
Para el dímero CT, K_c y ΔG_c valen



$$K_c = 10^{6.3} \quad [3.16]$$

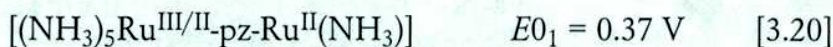
$$\Delta G_c = -RT \ln(K_c) \quad [3.17]$$

Es usual en la bibliografía discriminar conceptualmente el ΔG_c de reacciones como [3.15] en términos de cambios en la solvatación de los dos fragmentos, interacción electrostática entre los mismos y estabilización por resonancia proveniente de la mezcla $d_{yz}\text{-}\pi\text{-}d_{yz}$ en la especie de intervalencia;⁹⁵ en esta discriminación, el alto valor de K_c para el CT provendría del elevado grado de mezcla en el dímero (término de resonancia). Sin embargo, Taube también mostró¹⁰⁵ que la pequeña diferencia (50 mV) entre las cuplas redox:



sería un indicio que la estabilización por resonancia $d_{yz}\text{-}\pi\text{-}d_{yz}$ no tendría tanta importancia como se había supuesto; el dímero con $\text{Rh}^{\text{III}}(d^6)$ no permite una interacción $d_{yz}\text{-}\pi^*$

d_{yz} como el $\text{Ru}^{\text{III}}(d^5)^*$ y sin embargo el potencial es similar. En cambio, propuso que el valor de K_c estaría determinado principalmente por el E^0 de la cupla 3.20



El valor más negativo de E^0_1 en comparación con el E^0 del $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3-/2-}$ (0.49 V) fue interpretado como una posible desestabilización del dímero reducido, debido a la tendencia de los dos metales a mezclarse simultáneamente con el π^* de la piracina (Figura 3.6).

Independientemente de cómo se interprete su origen, K_c es un parámetro muy difundido para indagar la posible existencia de interacciones metal-ligando-metal en los dímeros de intervalencia; se asocia a los valores de K_c altos con la existencia de interacciones fuertes por vía π . En lo que resta de la sección, analizamos en detalle los posibles orígenes de la comproporción del $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$.

Influencia de las interacciones por vía π

En el Capítulo II vimos que el espectro del $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Im-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ se podría describir como la suma de los espectros de los monómeros $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-ImH}]^{+3}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{ImH}]^{2-}$; es decir, los dos metales del dímero se comportan como si estuviesen coordinados independientemente a sendos monómeros *protonados* (Figura 2.12).

Los dímeros de valencia mixta de pz y 4,4'-bpy tienen un fragmento oxidado $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$. Si este fragmento fuese equivalente al de una carga positiva, el efecto sobre el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ remoto en el dímero de intervalencia debería ser similar al que experimenta el mismo fragmento con el ligando protonado o metilado*. En el Capítulo 1 estudiamos el comportamiento de algunos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ con ligandos L metilados: metilpiracinio y 4,4'-metilbipiridina. Por lo tanto, podríamos analizar en paralelo las propiedades de los dímeros de intervalencia y de los monómeros con cargas positivas remotas con argumentos similares.

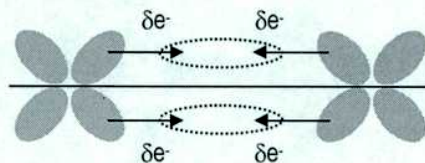


Figura 3.6 Esquema de retrodonación π en el dímero CT.

* El $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ tiene la misma carga que el $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, pero con una configuración d^6 en lugar de la d^5 del Ru; es decir, electrostáticamente simula un Ru^{III} pero no tiene un orbital semilleno en el cual recibir el electrón desapareado y, por lo tanto, no generaría estabilización por resonancia.

* La metilación del nitrógeno en los heterociclos equivale a una protonación.

L en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$	E_{MLCT}	C_1^2
pz	19590	0.04
mpz*	11970	0.11
4,4'-bpy	21240	0.02
4,4'-mbpy*	18530	0.02
L en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n-}$	E_{MLCT}	C_1^2
Pz ²⁷	21190	0.32
mpz ²⁷	18590	≈ 0.5
4,4'-bpy ²⁷	19800	0.09
4,4'-bpyH ⁺²⁷	17100	0.07

Tabla 3.1 Efecto de la carga positiva remota en L para complejos $[\text{MX}_5\text{L}]$

La Tabla 3.1* muestra que la protonación o la metilación de la pz y 44bpy en los monómeros $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ desplaza las MLCT hacia energías menores. El efecto de la carga positiva consiste en disminuir la energía del π^* de los ligandos. Pero la misma Tabla también muestra que solo la piracina protonada y la metilada (metilpiracinio) inducen cambios en el grado de mezcla con el metal. En el Capítulo 1, este comportamiento se asignó a que el solapamiento $d_{yz}-\pi^*$ es mayor para pz que para 4,4'-bpy y, por lo tanto, la disminución de energía del π^* se traduce en mayor grado de mezcla sólo para el primero.

Por analogía a lo que ocurre en los monómeros, el rol del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ en el dímero de intervalencia sería disminuir la energía del π^* del ligando puente y fomentar mayor mezcla entre L y el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$. La magnitud de este cambio sería solo apreciable para pz, porque para 4,4'-bpy el solapamiento es pequeño. Un razonamiento análogo vale para los complejos con $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$. El $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ del CT equivaldría electrostáticamente a una carga positiva, estabilizando el π^* de la piracina y generando mayor mezcla con el d_{yz} del fragmento reducido; lo mismo ocurriría con el $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$.

Al delocalizar más densidad electrónica sobre el ligando, los orbitales de $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5]$ del dímero de intervalencia estarían más estabilizados por la ausencia de carga negativa, y el E^0 se desplazaría a potenciales positivos en comparación con el dímero reducido. Cuanto más mezcla hubiese entre el $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5]$ y el ligando puente, más diferencia habría entre E_1^0 y E_2^0 .*

Si bien estos argumentos sirven para analizar porqué E_1^0 y E_2^0 son diferentes, por sí solos no explican porqué el E^0 del monómero es similar a E_2^0 ; es decir, porqué el fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ no distingue entre pz y $[\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ en solventes no acuosos. Una posibilidad consiste en que los solventes aceptores como el agua retiren carga del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ reforzando su efecto electrostático parecido al

* Compilación de las Tablas 1.13 y 1.19, valores en vidrio AG.

* Nótese que este argumento no contradice la interpretación del E^0 del dímero $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{pzRh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)]$. Estamos analizando la estabilización proveniente de la interacción entre el $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5]$ y el orbital π^* del puente cuya energía disminuyó por perturbación electrostática; no estamos analizando la estabilización que provendría de agregar al sistema $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_5\text{L}]$ un fragmento adicional $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_5]$ remoto con configuración d^5 .

de un protón; esto explica porque E^0_2 es mayor que E^0 del monómero en agua. Los solventes de menor AN no retiran esa carga; por lo tanto, el efecto del fragmento oxidado es como el de un sustituyente electroneuro, que no modifica la basicidad de la piracina coordinada (E^0_2 similar al E^0 del monómero). En este caso, el valor de ΔE_c provendría principalmente del efecto de los dos fragmentos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ intentando mezclarse simultáneamente con la piracina [17] (E^0_1).

Influencia de las interacciones por vía σ

Dijimos que el E^0 de la cupla $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ en agua es principalmente dependiente del $\text{p}K_a$ del ligando L libre. Esto sugiere la posibilidad que E^0_2 sea más positivo que E^0_1 simplemente porque el $\text{p}K_a$ del nitrógeno que coordina al fragmento reducido disminuye cuando el fragmento remoto se oxida. En este caso, la comporporción sería un efecto principalmente σ , del cual no podría deducirse energías de estabilización por mezcla π^* .

La transmisión de efectos σ en los ligandos se ve claramente en la Tabla 3.2. La metilación de la pz genera un gran cambio en el $\text{p}K_a$ del nitrógeno, mientras que el mismo cambio en la 4,4'-bpy induce una variación de $\text{p}K_a$ mucho menor. Esto concuerda con la idea que el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ reduce la basicidad de la piracina coordinada al fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, aumentando su potencial redox e incrementando el valor de K_c . Cuando el ligando puente es 4,4'-bpy, el efecto de la oxidación no se traslada al otro lado del ligando.

En este análisis de los efectos σ , también encontramos que los argumentos no explican porqué el E^0 del monómero es parecido a E^0_2 . Podemos recurrir nuevamente al efecto sustractor de carga de los solventes para complementar la interpretación.

La Figura 3.7 muestra la correlación entre los valores de $\text{p}K_a$ del ligando libre y el E^0 en el monómero $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5]$. La diferencia entre el $\text{p}K_a$ de la piracina libre (0.65) y la coordinada al $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ (1.84³⁰) no generan una diferencia significativa en el E^0 del fragmento de acuerdo a la correlación de la Figura 3.7. Esto concuerda con que E^0_2 es similar

L	$\text{p}K_a$
Pz	0.65
mpz*	-5.8
4,4'-bpy	4.44
4,4'-mbpy*	4.14

Tabla 3.2 Valores de $\text{p}K_a$ para los pares libres de la pz libre y coordinada.

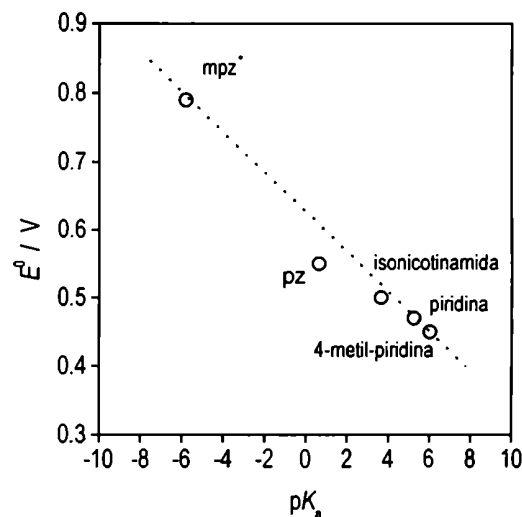


Figura 3.7 Correlación entre $\text{p}K_a$ y E^0 para los $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-106}$.

* Esto no debe ser visto como contrapuesto a los posibles efectos π ; si bien en §1.L no encontramos pruebas que el grado de mezcla tuviese influencia en el E^0 , tampoco encontramos pruebas para afirmar lo contrario.

al E^0 del monómero (en agua). Por otra parte, a medida que el AN disminuye, el fragmento $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ se enriquece en electrones, y es razonable suponer que la basicidad de la piracina aumente. Eso sería suficiente para hacer el $\text{p}K_a$ del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ similar al de la piracina libre para AN bajos, y por lo tanto explicaría porqué E^0_2 es similar al E^0 del monómero en el resto de los solventes. En el dímero reducido (E^0_1), los solventes de AN bajo no permiten la delocalización de carga y el $\text{p}K_a$ de la piracina coordinada aumenta.

La Tabla 3.3 resume lo expuesto hasta el momento sobre la influencia del ligando puente en la comporción.

Tabla 3.3 Resumen de la información electroquímica de los monómeros y dímeros, discriminada por efectos σ y π .

	Medio	ΔE_{MLCT}	C_i^2	Clase
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2-27}$	AG	20120	0.32	-
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pzH}]^{3-27}$	AG	18800	0.5	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{mpz}]^{3-27}$	AG	18660	0.5	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{pzRu}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5-41,43}$	AG			III
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_54,4'\text{-bpy}]^{2-27}$	AG	18870	0.09	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_54,4'\text{-bpy H}]^{3-27}$	AG	16030	0.07	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_54,4'\text{-bpy Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5-41,43}$	AG			II
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	AG	21410	0.04	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$	THF	17790	0.08	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{3-}$	AG	15480	0.11	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{mpz}]^{3-}$	THF	13590	0.34	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-26}$	Agua			II
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{pzFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$	AN<20			\approx III
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpy}]^{3-}$	AG	22260	0.02	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-mbpy}]^{3-}$	AG	19360	0.02	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_54,4'\text{-bpyFe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-26}$	AG			II

Si bien los argumentos detallados explican los resultados, la comporción es un proceso complejo y por lo tanto la interpretación de K_c debe ser hecha con cautela. El imidazol, por ejemplo, cambia mucho su basicidad por metilación o protonación ($\text{p}K_a \text{ Im}^- = 14$; $\text{p}K_a \text{ ImH} = 7.1$); también vimos que no generaba mezcla π en los monómeros del Capítulo 2, aún con bandas LMCT de baja energía. Sin embargo, el dímero $\text{trans}[\text{SO}_4(\text{NH}_3)_4\text{Ru}-\text{His}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{BF}_4$ ^{96,97} presenta un ΔE^0 vale solo 0.11 V, pese a que el ligando transmite muy eficientemente efectos sigma. Esto sugiere que los factores σ y π operan en paralelo y sus efectos son aditivos. En el caso del imidazol solo

hay comunicación por vía σ , mientras que la piracina permite la interacción por las dos vías. En general, se observa en la bibliografía que dímeros con claros signos de mezcla evidencian valores de $K_c \approx 10^6$ o mayores.^{92,102}

Comproporción en los dímeros de Os y Ru

La Figura 3.8 muestran el valor de ΔE_c vs E^0_1 , para el sistema $[(CN)_5Fe^{III/II}-L-Fe^{III/II}(CN)_5]^{4-/5-/6-}$ en varios solventes. En el mismo gráfico se incluyen los datos para los dímeros análogos de Ru (en CH_2Cl_2) y Os²⁴ (acetonitrilo). Nótese que K_c para estos dos dímeros tiene el mismo valor, que un dímero de Fe con el mismo E^0_1 .

Aún cuando las causas reales de la comporción no estén bien comprendidas, esta correlación indica que K_c estaría vinculada a la energía de los orbitales d de los metales. Como el solvente también controla esta energía, cambiar el metal o el solvente sería indistinto.

3.D - Espectroscopía UV-Visible-NIR

La Figura 3.9 y 3.10 muestra la espectroelectroquímica UV-Visible del los dímeros con $M = Fe^{107}$ y $M = Ru^{108}$ en

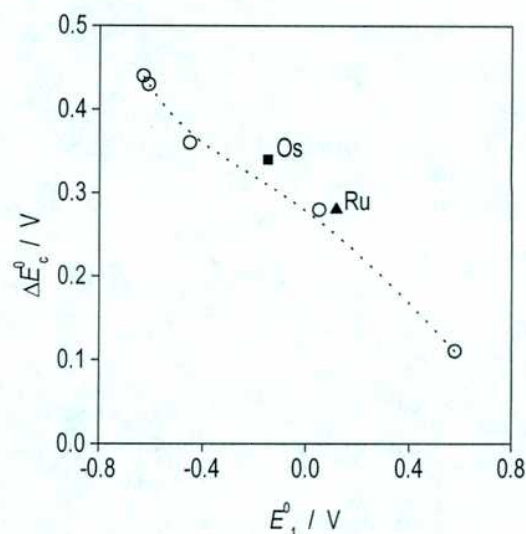


Figura 3.8 Correlación entre pK_a y E^0 para los $[Fe^{III/II}(CN)_5L]^n-$.

Figura 3.9 (izquierda) Espectroelectroquímica UV-Visible del $[(CN)_5Fe^{III/II}-L-Fe^{III/II}(CN)_5]^{4-/5-/6-}$

Figura 3.10 (derecha) Espectroelectroquímica UV-Visible del $[(CN)_5Ru^{III/II}-L-Ru^{III/II}(CN)_5]^{4-/5-/6-}$

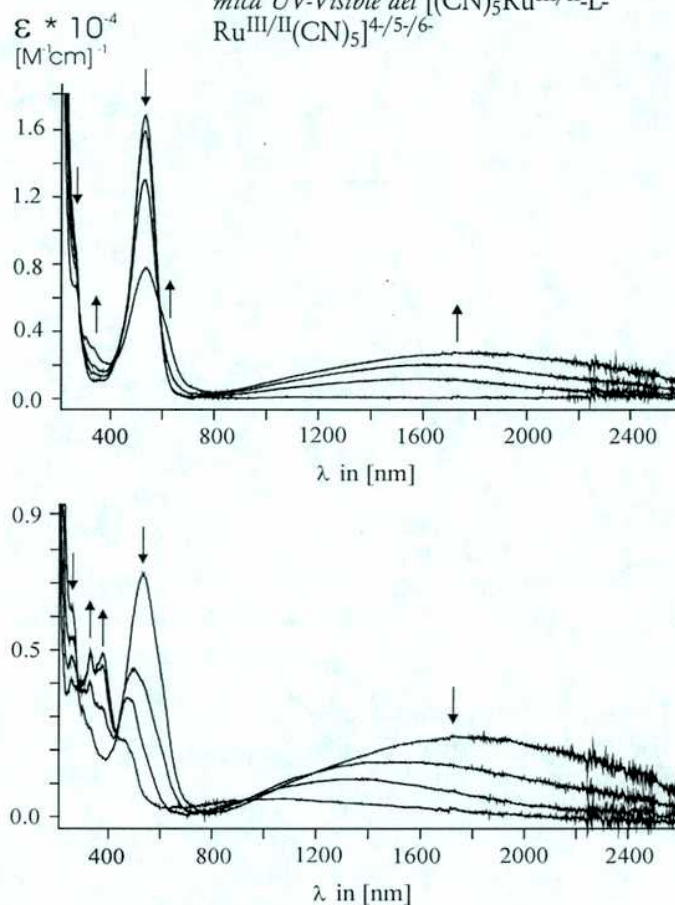
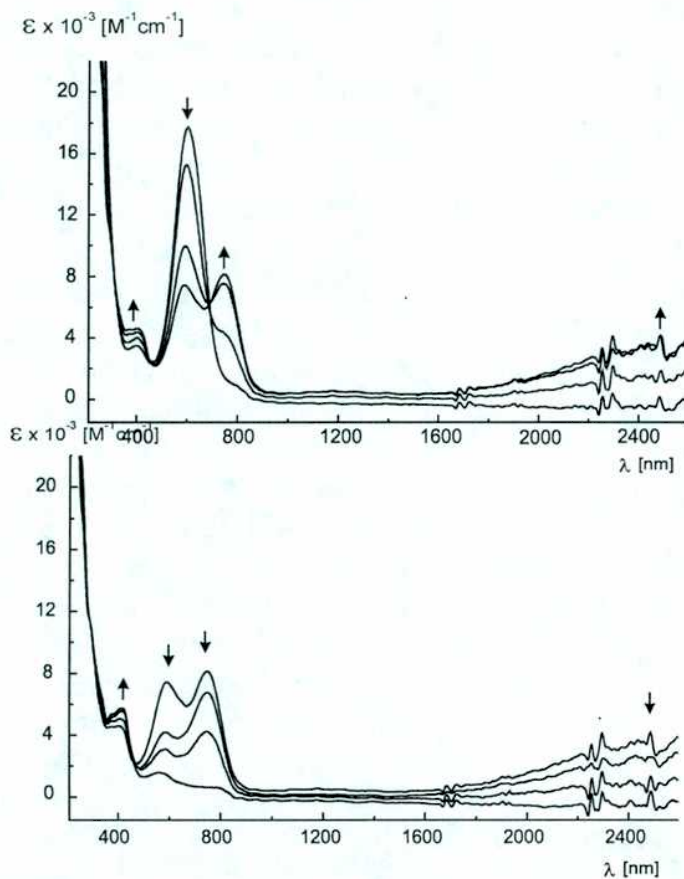


Tabla 3.4 Resumen de la información espectroscópica ($M(d^6) \rightarrow \pi^*_{pz}$) de los dímeros $[M(CN)_5pz-M(CN)_5]^n$.

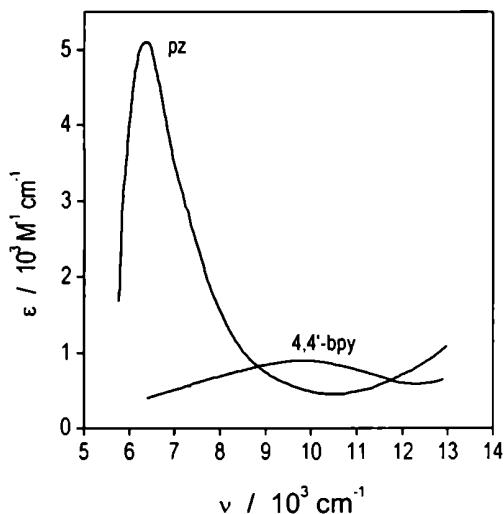


Figura 3.11 Comparación de las bandas de intervalencia del ion CT y el $[Ru^{II}(NH_3)_4,4'-bpy-Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}$.¹⁴

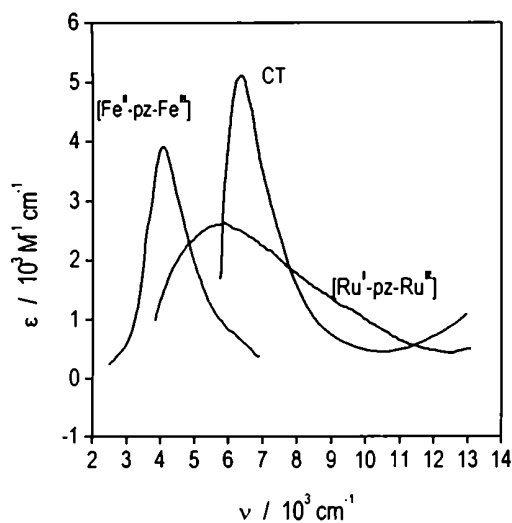


Figura 3.12 banda de intervalencia del $[Fe^{II}(CN)_5pz-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ en acetonitrilo, comparado con el CT.

solventes no acuosos (acetonitrilo y CH_2Cl_2 , respectivamente). La Tabla 3.4 resume la información relevante de estas Figuras.

	Solvente	MLCT (nm)
$[Fe^{II}(CN)_5pz]^{3-}$	Agua	458
$[Fe^{II}(CN)_5pzFe^{III}(CN)_5]^{5-26}$	Agua	508
$[Fe^{II}(CN)_5pz]^{3-}$	Acetonitrilo	615
$[Fe^{II}(CN)_5pzFe^{III}(CN)_5]^{5-}$	Acetonitrilo	599
$[Fe^{II}(CN)_5pzFe^{III}(CN)_5]^{5-}$	Acetonitrilo	599, 745
$[Ru^{II}(CN)_5pzRu^{III}(CN)_5]^{5-}$	Agua	420
$[Ru^{II}(CN)_5pzRu^{III}(CN)_5]^{5-}$	CH_2Cl_2	525
$[Ru^{II}(CN)_5pzRu^{III}(CN)_5]^{5-}$	CH_2Cl_2	530, 620sh

Se observa que la MLCT $Ru(d^6) \rightarrow \pi^*_{pz}$ se ubican a energías mayores que la banda análoga del dímero de Fe. Esto surge del hecho que los electrones del fragmento $[Ru(CN)_5]$ se encuentran más estabilizados que los del $[Fe(CN)_5]$.

Bandas de intervalencia

En §3.A señalamos que el ancho de la banda de intervalencia depende de cuán diferentes son las geometrías de los estados fundamental y excitado (Figura 3.2). La Figura 3.11 compara las bandas de intervalencia del $[Ru^{II}(NH_3)_4,4'-bpy-Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}$ y del CT,⁹² las propiedades de estas transiciones son características, respectivamente, de los complejos de Clase II (banda ancha, absorción baja) y Clase III (banda angosta, absorción alta).

La Figura 3.12 muestra la banda de intervalencia para el $[(CN)_5Fe^{II}-L-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ en acetonitrilo. La Tabla 3.5 muestra los parámetros más relevantes de esas bandas, así como los datos de Ludi²⁶ para el dímero de Fe en agua. Al igual que el CT, el $[Fe^{II}(CN)_5pz-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ en acetonitrilo presenta una banda de intervalencia angosta que sugiere una posible clasificación como Clase III. Por el contrario, la del dímero análogo de Ru en CH_2Cl_2 y la del dímero de Fe *en agua* son anchas, características de Clase II. Esto muestra que la energía del orbital d_{yz} (y por ende el grado de mezcla π) tiene gran influencia en el grado de mezcla metal-ligando-metal; el comportamiento de Clase II coincide con las situaciones donde los electrones metálicos se encuentran más estabilizados.

	Solvente	λ_{max} (nm)	$\epsilon(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_{1/2}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-26}$	agua	1205	2200	4800
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$	acetonitrilo	2475	3900	1500
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$	acetonitrilo	1760	2600	4200

Tabla 3.5 *Parámetros relevantes de las bandas de intervalencia de los dímeros* $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$.

Aplicación del modelo de dos estados

Si el ligando puente interacciona por vía π con los fragmentos metálicos, los estados diabáticos $M_a = \text{M}^{\text{II}}\text{-L-M}^{\text{III}}$ y $M_b = \text{M}^{\text{III}}\text{-L-M}^{\text{II}}$ no alcanzan para describir adecuadamente la densidad electrónica de los dímeros de intervalencia. La estructura electrónica en esta situación se describe mejor con un modelo de *tres* estados²² en el que se incluye explícitamente el puente reducido; es decir, se agrega el estado $L = \text{M}^{\text{III}}\text{-L-M}^{\text{III}}$, y se extiende el Hamiltoniano 1.14 a una matriz de 3 por 3^{*}.

La aplicación aproximada de un modelo de dos estados en un sistema que se describe con tres estados es posible si se desprecia la interacción entre M_a y M_b . En ese caso, las formulas del modelo de Hush devuelven el acoplamiento entre dos estados efectivos M_1 y M_2 , que son combinaciones lineales de los estados diabáticos M_a , M_b y L (el grado de mezcla que se obtiene es también el que se establece entre M_1 y M_2). Puesto que las composiciones de M_a , M_b en M_1 y M_2 son desconocidas a priori, los números que devuelve el modelo de dos estados no son necesariamente comparables de un complejo a otro. Solo tiene sentido comparar los valores cuando la interacción con L es despreciable. En este Capítulo, nuestro objetivo es buscar complejos en los que el ligando puente se encuentre involucrado en el estado fundamental, una situación que excede claramente el ámbito del modelo de dos estados[♦].

* Introduciremos brevemente el modelo de tres estados en §3.I.

♦ Dentro de la aproximación de dos estados, a consecuencia de la mezcla entre M_a y M_b con L , los estados efectivos M_1 y M_2 dejan de estar centrados en los metales y se desplazan parcialmente hacia el ligando puente. Esto tiene dos consecuencias. Por un lado, el valor de r_{ab} no corresponde al de la separación geométrica de los metales como usualmente se trata en el modelo de Hush. Por otro lado, el ligando puente participa simultáneamente en M_1 y M_2 y el solapamiento entre los dos estados efectivos aumenta. Esto hace posible que, aún cuando la separación intermetálica sea grande, los dos metales participen en un orbital molecular.

Compuesto	ν_{CN} (cm ⁻¹)
Na[Fe ^{II} (CN) ₅ ImRu ^{III} (NH ₃) ₅].xH ₂ O	2039
Na ₃ [Fe ^{II} (CN) ₅ NH ₃].2H ₂ O	2052
K ₃ [Os ^{II} (CN) ₅ L].xH ₂ O ³⁰	≈2050
Na ₂ [Fe ^{II} (CN) ₅ mpz] ³⁰	≈2080
Na ₂ [Fe ^{II} (CN) ₅ NO] ¹⁰⁹	2135, 2145
Na ₂ [Fe ^{III} (CN) ₅ 4,4'-bpy]	2113

Tabla 3.6 Frecuencias de vibración C=N en compuestos cianurados. L es un ligando no aceptor.

Como aún no se encuentran desarrolladas formulas sencillas para abordar el estudio de las bandas de intervalencia con un modelo de tres estados, solo consideraremos los siguientes resultados cualitativos: a) el ancho de la banda de intervalencia para el [(CN)₅Fe^{II}-pz-Fe^{III}(CN)₅]⁵⁻ en acetonitrilo decrece en comparación con agua, lo que sugiere mayor mezcla de los estados M_1 y M_2 (en consecuencia mayor mezcla M_a+L+M_b), y b) el [(CN)₅Ru^{II}-pz-Ru^{III}(CN)₅]⁵⁻ en diclorometano se comporta de manera similar al dímero de Fe en una agua, con una banda de intervalencia ancha, típica de Clase II.

3.E- Espectroscopía IR

El cianuro posee una señal muy fuerte en el espectro IR, característica del estiramiento C≡N (ν_{CN}). La señal es distintiva del estado de oxidación del metal al que se encuentra coordinado,⁹⁰ como muestra la Tabla 3.6. La menor frecuencia ν_{CN} en [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻ respecto de [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ se debe a que el metal delocaliza densidad electrónica en los orbitales antiligandos de los cianuros (π^*), debilitando el triple enlace. Como el [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ carece de esa capacidad, el enlace C≡N es más fuerte y la frecuencia de vibración es más alta*.

La isomerización electrónica en los dímeros de intervalencia cianurados involucra un intercambio en los estados de oxidación de los dos fragmentos metálicos. Como la frecuencia ν_{CN} de cada [Fe(CN)₅] cambia durante este proceso, el espectro IR puede brindar información para determinar en qué medida los estados de oxidación de los fragmentos [Fe(CN)₅] son diferentes y cuán rápido intercambian sus frecuencias de oscilación. Al continuación se presentan los resultados y se analiza en términos cualitativos el espectro IR.

Resultados y discusión preliminar

Las siguientes Figuras muestran los espectros IR que se obtienen de la electroreducción del [(CN)₅Fe^{III}-pz-Fe^{III}(CN)₅]⁴⁻, en metanol (3.13) y dimetilacetamida (3.14), de la oxidación del [(CN)₅Fe^{II}-pz-Fe^{II}(CN)₅]⁶⁻ en acetonitrilo

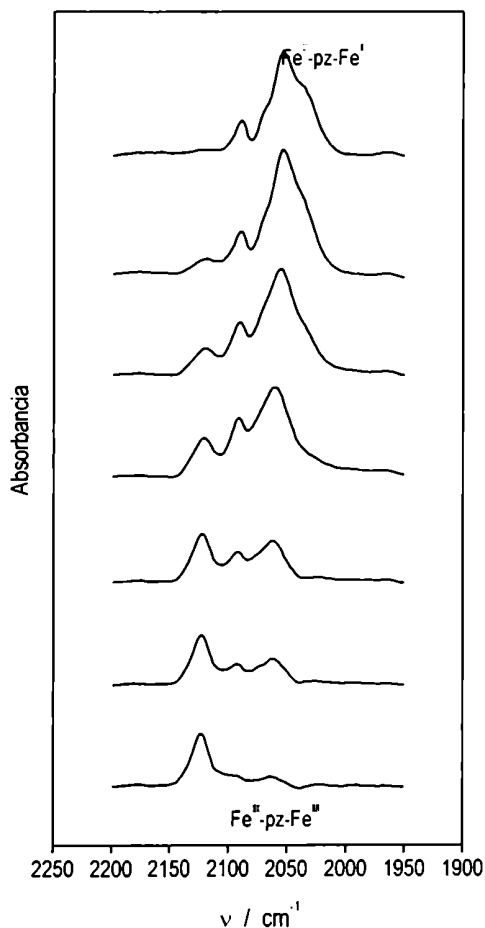
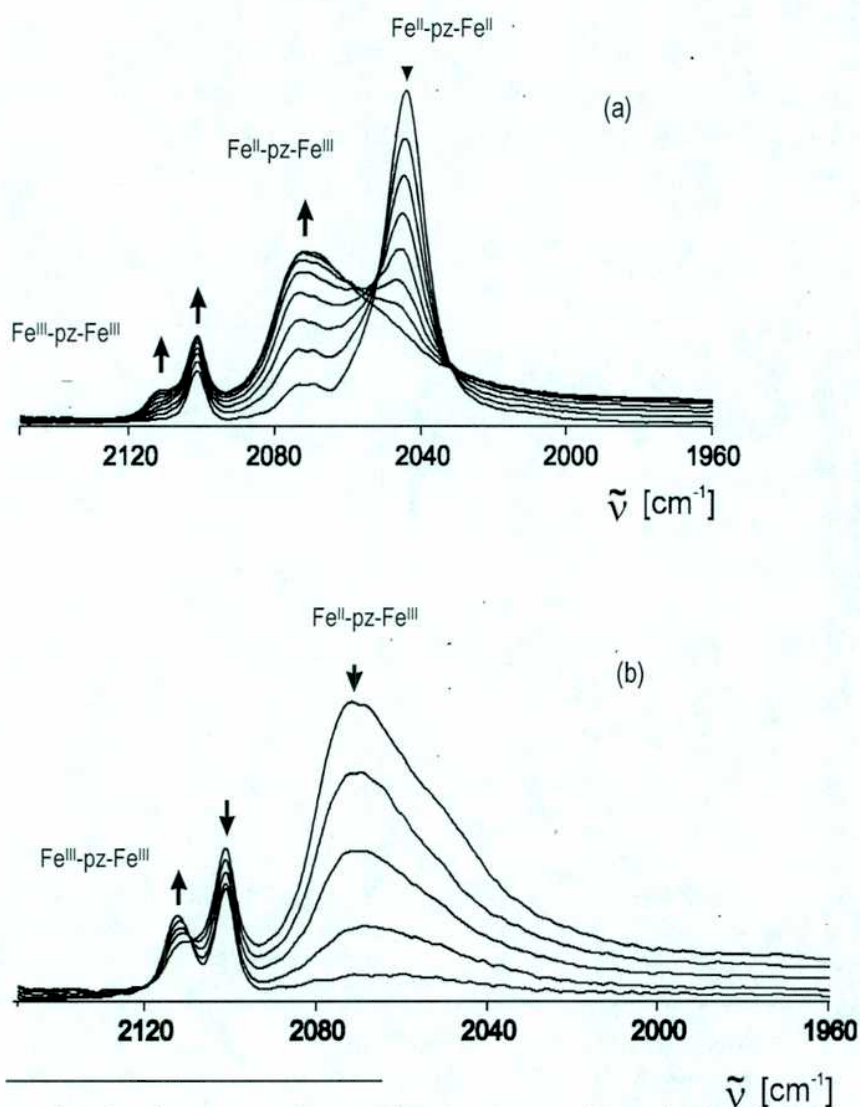


Figura 3.13 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en metanol. La transformación es [Fe^{III}-pz-Fe^{III}]⁴⁻ (espectro inferior) a [Fe^{II}-pz-Fe^{II}]⁶⁻ (espectro superior).

* En general, ν_{CN} es un diagnóstico de la densidad electrónica π en el fragmento metálico. Una forma de modificarla es cambiando el estado de oxidación; otra forma es coordinando ligandos aceptores como el NO⁺ o el mpz⁺.

lo (3.15) y de la oxidación de $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-pz-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{4-}$ en acetonitrilo (3.16). La separación de E^0_1 y E^0_2 en los tres solventes (según la Figura 3.8) garantiza una alta concentración de la especie de intervalencia. De los experimentos surgen tres hechos que se discuten en el resto de esta Sección y en las dos siguientes:

i) En acetonitrilo y DMA (a diferencia de metanol), observamos que el dímero de valencia mixta de Fe presenta una sola banda vibracional en la zona de los cianuros, a frecuencia intermedia respecto de las ν_{CN} en las especies $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$ y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-}$ (2070 cm^{-1}). En los dos solventes la banda es entre 2 y 3 veces más ancha que la del dímero reducido; en acetonitrilo, además presenta hombros a los costados.*



* La banda a 2112 cm^{-1} es una impureza que se obtuvo al principio de la electrólisis, antes que comenzase a disminuir la banda de 2044 cm^{-1} . No se asigna al $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ del dímero de intervalencia o del dímero oxidado.

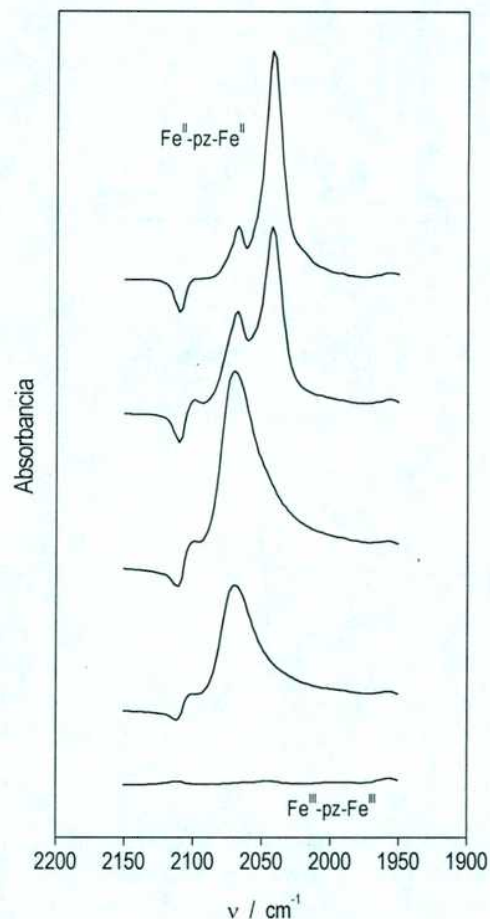


Figura 3.14 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en dimetilacetamida (espectros diferencia; el balance es una solución de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]$). La transformación es $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]^{4-}$ (espectro inferior) a $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}]^{6-}$ (espectro superior).

Figura 3.15 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en acetonitrilo. (a) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}]^{6-}$ a $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]^{5-}$; (b) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]^{5-}$ a $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}]^{4-}$.

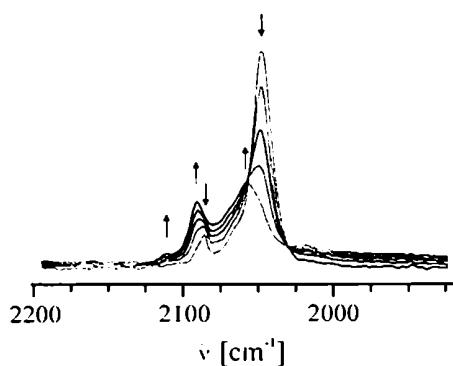


Figura 3.16 Espectroelectroquímica IR en la zona de los cianuros en acetonitrilo. (a) $[Ru^{II}\text{-pz-Ru}^{II}]^{6+}$ a $[Ru^{II}\text{-pz-Ru}^{III}]^{5+}$.

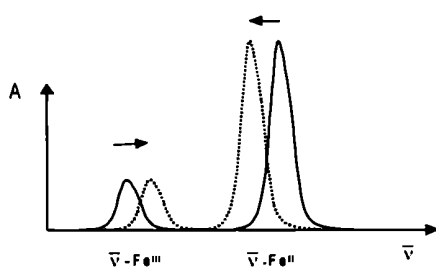


Figura 3.17 Interpretación del comportamiento de las dos bandas ν_{CN} del dímoro de intervalencia en metanol.

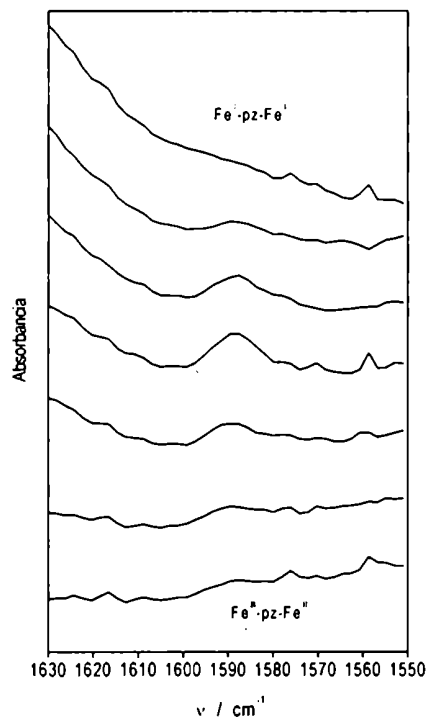


Figura 3.18 Espectroelectroquímica IR en la zona de la respiración de la piracina. $[Fe^I\text{-pz-Fe}^{II}]^{5+}$ en metanol.

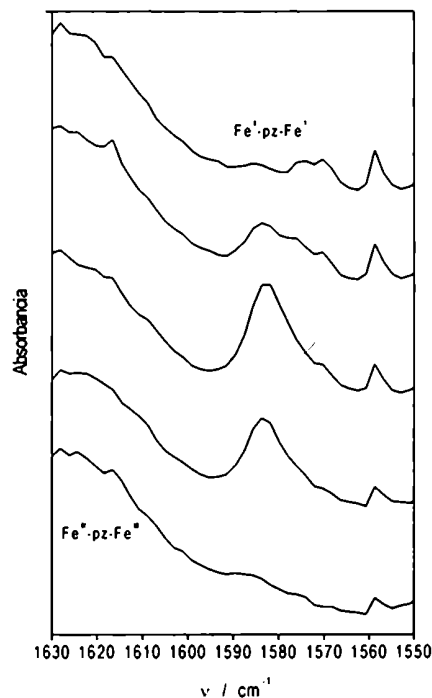


Figura 3.19 Espectroelectroquímica IR en la zona de la respiración de la piracina. $[Fe^I\text{-pz-Fe}^{II}]^{5+}$ en dimetilacetamida.

ii) En metanol, el dímoro de intervalencia presenta dos bandas* (2050 y 2125 cm^{-1}) tanto de la especie reducida como de la oxidada; además, observamos que la banda asignable al $[Fe^{II}(\text{CN})_5]$ se desplaza ligeramente a frecuencias mayores a medida que avanza la electrólisis, mientras que las de $[Fe^{III}(\text{CN})_5]$ lo hacen a frecuencia menores. Esto sugiere que las dos bandas ν_{CN} del dímoro de intervalencia se encontrarían ligeramente desplazadas hacia el valor promedio 2090 cm^{-1} respecto de las del dímoro oxidado y reducido (Figura 3.17). En un principio, la densidad electrónica de cada centro metálico estaría afectada por el estado de oxidación del metal remoto (el fragmento reducido parcialmente oxidado y viceversa).

iii) En el análogo cianurado del CT, el $[Ru^{II}(\text{CN})_5\text{-pz-Ru}^{III}(\text{CN})_5]^{5-}$, aparecen dos bandas (acetonitrilo; 2057 y 2111 cm^{-1}).

iv) En todos los dímoros de intervalencia aparece una banda alrededor de 1590 cm^{-1} , asignable a un modo vibracional de la piracina puente (Figuras 3.18 y 3.19).

* En los espectros conteniendo $[Fe^{II}(\text{CN})_5]$ se observa una pequeña banda de menor intensidad en 2080 cm^{-1} , generalmente asignada al CN^- trans. Al analizar los espectros de los dímoros, haremos mención solo a la banda mayor del fragmento $[Fe^{II}(\text{CN})_5]$, generalmente en 2040-2050 cm^{-1} (las frecuencias pueden ser aún mayores en la solución respecto del sólido). La banda del CN^- trans es especialmente visible en el $[Ru^{II}(\text{CN})_5\text{-pz-Ru}^{III}(\text{CN})_5]^{5-}$ (Figura 3.16)

Coalescencia vibracional

En fotografía, el tiempo que el obturador permanece abierto para impresionar la película fotosensible define la resolución *temporal* de una imagen. Los movimientos que ocurren con tiempos característicos mucho más lentos que el tiempo de exposición aparecen congelados en la imagen final, mientras que los que suceden a tiempos mucho más rápidos aparecen como una mancha difusa. Indistintamente, disminuir el tiempo de impresión de la película o fotografiar objetos estáticos congela la fotografía y define las partes que hubieran salido borrosas por el movimiento.

En espectroscopía ocurre algo similar. La interacción física en la que se basa cada espectroscopía demora un tiempo finito; la Tabla 3.7 muestra el orden de magnitud de la resolución temporal de diversas técnicas espectroscópicas.^{92,102} El tiempo característico de cada técnica es importante porque si el sistema analizado experimenta alguna transformación estructural mientras ocurre la interacción, el espectro sufre alteraciones. La interpretación de estos cambios permite obtener información acerca de la velocidad de la transformación.

La *coalescencia* de la señal (así se denomina la alteración que estamos analizando) es un efecto familiar en espectroscopía RMN. Por ejemplo, la señal de un metilo en una molécula asimétrica con un fragmento R_3C-CH_3 , dependiendo de la temperatura puede ser un singulete que integra para tres protones, o bien tres singuletes que integran cada uno para un protón (Figura 3.20). Al disminuir la temperatura, la rotación del metilo es lo suficientemente lenta como para que la excitación y desexcitación del espín nuclear ocurra con las posiciones de los núcleos virtualmente fijas. Durante ese tiempo, antes que ocurra la siguiente rotación, los tres protones tienen entornos magnéticos distintos, y dan señales diferentes. Cuando la temperatura aumenta, la rotación es más rápida; el proceso de excitación y desexcitación del espín nuclear transcurre en medio de constantes cambios en el entorno magnético. El resultado es que la frecuencia de resonancia de cada núcleo es un promedio de las frecuencias correspondientes a los entornos magnéticos por los cuales pasaron mientras ocurría la interacción física.

Recientemente, se ha mostrado que el fenómeno de coalescencia también ocurre en espectroscopía IR. En el sistema de la Figura 3.21¹¹⁰ los carbonilos intercambian posiciones con una constante de alrededor de 10^{12} s^{-1} a 298 K

	Tiempo
Cristalografía de Rayos X	Horas
RMN	1s a 10^{-6} s
IR, raman	10^{-12} s
UV-Visible	10^{-15} s
Mössbauer	10^{-9} s
EPR	10^{-9} s
ESCA	10^{-17} s

Tabla 3.7 Resolución temporal de diversas técnicas experimentales.

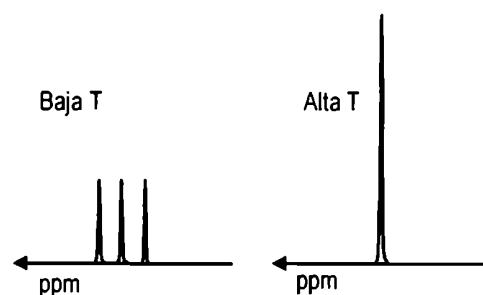


Figura 3.20 Coalescencia de las señales en RMN.

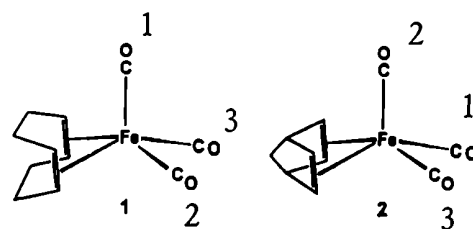


Figura 3.21 Intercambio de carbonilos en el $[Fe(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})]^{110}$

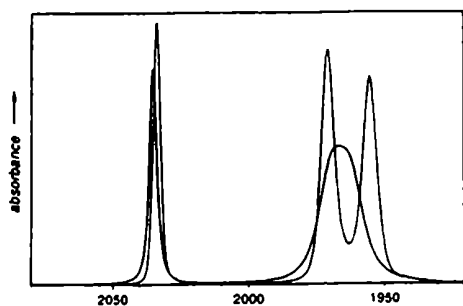
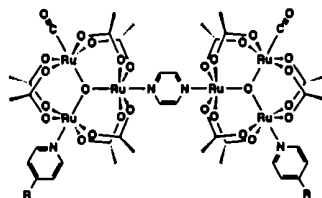


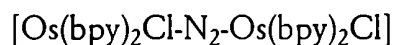
Figura 3.22 Coalescencia del espectro IR del $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ en función de la temperatura.

(la energía de activación calculada es 0.8 cal/mol). El efecto de la temperatura sobre el espectro se muestra en la Figura 3.22.¹¹⁰ A menor temperatura se resuelven las bandas de los carbonilos en 1973 y 1955 porque la interconversión ocurre a una escala de tiempo más lenta que la vibracional.

En ciertos complejos de valencia mixta^{23,25} se ha propuesto que ocurre un fenómeno similar:



[3.21]



[3.22]

En [3.21] los carbonilos presentan una frecuencia intermedia a la correspondiente a los dímeros reducidos y oxidado; en [3.22]²⁵ lo mismo ocurre con las frecuencias de las bipyridinas.

En los dímeros cianurados de valencia mixta, el proceso de isomerización electrónica desplaza el electrón desapareado desde un extremo del dímero al otro, intercambiando la densidad electrónica de los fragmentos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$. La frecuencia de vibración de los cianuros alterna entre los valores correspondientes a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. Si la repetición de esa transformación ocurre en la escala de tiempo vibracional (*ca* 10^{-12} s), las señales de los cianuros aparecen a frecuencias promedio entre esos dos valores. Esto es lo que ocurre para el experimento en DMA^{*}. En acetonitrilo, la aparición de hombros alrededor de la banda promediada sugiere que el tiempo de isomerización es ligeramente menor al vibracional. En metanol, la interconversión es lo suficientemente infrecuente como para que los cianuros oscilen varias veces a una única frecuencia; por lo tanto en el espectro aparecen las dos bandas separadas.

Delocalización espacial y temporal

La piracina tiene un modo normal de vibración que se muestra en la Figura 3.23. Esta vibración, denominada *respiración*, no modifica el momento dipolar de la molécula; por lo tanto, no aparece en el espectro IR.

* En §3.J daremos una explicación alternativa al promediado de las bandas.

Para visualizar el comportamiento de este modo en los dímeros, conviene descomponer la respiración en dos movimientos que se realizan simultáneamente y en fase (figura 3.23). En lo que respecta al momento dipolar, los efectos electrostáticos sobre el eje z de estos dos movimientos van en sentido contrario y se compensan mutuamente. La inclusión de un anillo de piracina como puente en un dímero *simétrico* mantiene al modo vibracional inactivo en el IR.¹¹¹ Esto ocurre en los dímeros $[(\text{CN})_5\text{M}^{\text{II}}\text{-pz-M}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$ y $[(\text{CN})_5\text{M}^{\text{III}}\text{-pz-M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-}$.

Si el entorno químico de la piracina es *asimétrico*, la distribución electrónica también es asimétrica y las fuerzas de enlace cambian. Una de las consecuencias de esto es que las amplitudes de los dos movimientos difieren*, el efecto electrostático de los dos movimientos no se compensan y aparece un dipolo oscilante a la frecuencia del modo normal. En los $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]$, este modo aparece en $\approx 1590\text{ cm}^{-1}$. T.J. Meyer propuso la presencia de esta banda como un síntoma de *localización* en dímeros de valencia mixta, puesto que implica asimetría en la distribución electrónica.¹¹¹

Sin embargo, en la Figura 3.19 la banda en 1590 cm^{-1} aparece aún cuando la frecuencia de los CN (2044 y 2112 cm^{-1} en los dímeros reducido y oxidado) se encuentran promediadas ($\approx 2070\text{ cm}^{-1}$). Esta contradicción en el comportamiento de las dos sondas vibracionales también se ha observado en $[(\text{bpy})_2\text{ClOs-pz-Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, que muestra las bandas promediadas de los ligandos auxiliares bpy junto con la banda de la pz. En el ion CT, pese a ser considerado delocalizado, también existe una pequeña absorción asignada a la respiración de la piracina, que denota un dímero presuntamente asimétrico.¹¹²

La Figura 3.24a muestra el comportamiento armónico del momento dipolar $\mu_{2,3}(t)$ proveniente de la respiración de la piracina en el isómero $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$. La línea de puntos indica cual hubiese sido el cambio de momento dipolar si la respiración ocurriese en el otro isómero electrónico $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$, que llamaremos $\mu_{3,2}(t)$. La interconversión entre estos dos isómeros a lo largo del tiempo hace que el momento dipolar $\mu_{\text{pz}}(t)$ asociado a esta vibración varíe como se muestra en la Figura 3.24b, es decir, alternando entre $\mu_{2,3}(t)$ y $\mu_{3,2}(t)$ †.

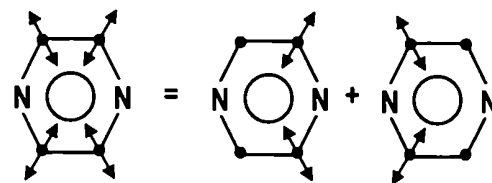


Figura 3.23 Respiración de la piracina y descomposición en dos grupos de movimientos nucleares.

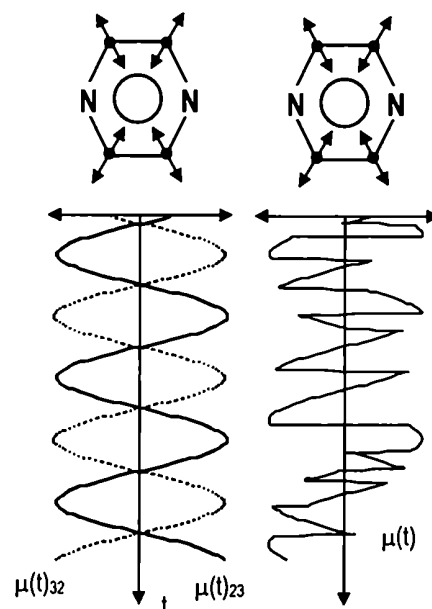


Figura 3.24 Dipolo oscilante de la respiración asimétrica de la piracina. (a) sin isomerización electrónica, (b) con isomerización electrónica.

* Estamos simplificando la explicación suponiendo que la frecuencia del modo normal permanece constante.

† Supondremos que la transferencia de electrones ocurre de manera instantánea.

La dependencia temporal de este momento dipolar $\mu_{pz}(t)$ se puede modelar como un proceso armónico con una fase inicial variable en el tiempo, es decir

$$\mu_{pz}(t) = \text{seno}(\omega \cdot t + \phi) \quad [3.23]$$

donde ω es tal que la frecuencia de oscilación es 1590 cm^{-1} . La fase inicial (ϕ) alterna entre 0 y π dependiendo de si el isómero electrónico es el $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$ o $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$, respectivamente.

Cuando la isomerización ocurre muy esporádicamente en comparación con el período de oscilación (a 1590 cm^{-1} , el período vale 21 femtosegundos), el espectro de absorción de este dipolo consiste esencialmente en una banda centrada en la frecuencia de la respiración. Por el contrario, si la isomerización es frecuente como en la Figura 3.24b, el dipolo no puede oscilar con una cierta fase durante un período entero, y la componente de 1590 cm^{-1} desaparece en el espectro de frecuencias de $\mu_{pz}(t)$.*

En consecuencia, la aparición de esta banda indica algún grado de *asimetría* entre las especies que se interconvierten y simultáneamente cierta *lentitud* en el proceso de interconversión. Para interpretar más fácilmente este comportamiento, vamos a introducir los conceptos de delocalización *espacial* y delocalización *temporal*, en reemplazo del concepto usual de “delocalización electrónica”.

El primer concepto denota un alto grado de mezcla metal-ligando-metal en los isómeros electrónicos del dímero de intervalencia. Si expresamos como un estado de oxidación fraccionario el hecho que la mezcla π genera una densidad electrónica intermedia entre $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$, un dímero *espacialmente delocalizado* identifica a un dímero de intervalencia cuyos fragmentos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ tienen un estado de oxidación “2.5”. Por el contrario, si el dímero está *espacialmente localizado*, los estados de oxidación de los metales de los isómeros son siempre +2 y +3. En el primer caso, la isomerización no genera ningún cambio en el complejo, mientras que el segundo invierte los estados de oxidación.

* Cabe aclarar que las absorciones en el IR aparecen cuando hay oscilación en el momento dipolar de la molécula; la vibración de 1590 cm^{-1} aparece cuando la respiración de la piracina puede traducirse en un momento dipolar oscilante. El proceso de isomerización modula el dipolo que aparece cuando la piracina es asimétrica; es decir, no controla la vibración, sino que modula el dipolo oscilante que ésta genera.

El segundo concepto denota la situación en la que un dímero isomeriza muy rápidamente. Es importante reparar en el hecho que la isomerización involucra la reorganización del solvente; por lo tanto, es un proceso activado. El aumento de la temperatura incrementa la velocidad de este proceso como ocurre en toda reacción química.

El grado de mezcla y la velocidad de isomerización se encuentran vinculados. Cuando el dímero está espacialmente delocalizado (Figura 3.25a), la configuración de equilibrio del solvente es la misma para los dos isómeros electrónicos; por lo tanto la energía de activación para la isomerización es cero*, y se manifiesta como temporalmente delocalizado. Si el dímero se encuentra espacialmente localizado (Figura 3.25b), el solvente distingue la separación de cargas, se polariza y atrapa una de sus dos posibles combinaciones de estados de oxidación; como vimos en §0.E, intercambiar los estados de oxidación implica superar una barrera de activación, vinculada a la reorganización del solvente.

Pese a que cuando ocurre la delocalización espacial también ocurre la temporal, la distinción entre los dos tipos es conceptualmente útil. Un dímero fuertemente localizado podría isomerizar tan velozmente como el tiempo característico vibracional si la temperatura fuese lo suficientemente alta para que kT supere la energía de reorganización del solvente.

Con estos dos conceptos podemos interpretar que la manifestación de la respiración en el IR requiere de un complejo espacial y temporalmente *localizado*. La asimetría que resulta de la localización espacial potencialmente activa el modo vibracional en el IR. La lentitud en la isomerización asociada a la localización temporal, permite que la componente de frecuencia del modo vibracional tenga preponderancia en el espectro del dipolo $\mu_{pz}(t)$.

Con estos argumentos cualitativos no estamos aún en condiciones de determinar si el tiempo de isomerización necesario para promediar las bandas de los cianuros también hace desaparecer la respiración del IR. Podría ocurrir

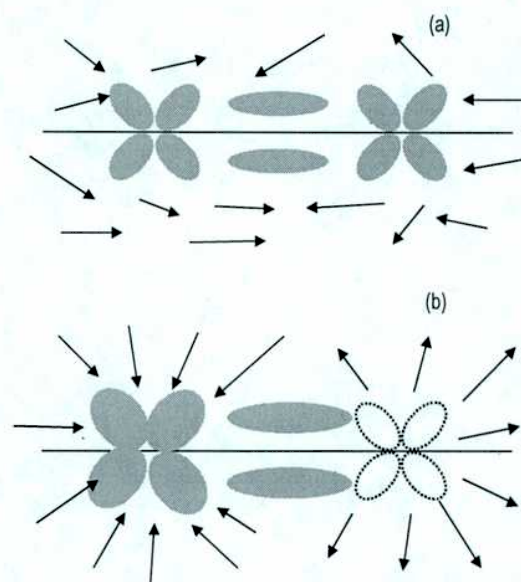


Figura 3.25 Representación de un dímero de intervalencia. (a) localizado espacialmente, (b) delocalizados espacialmente.

* Si consideramos que la transferencia electrónica se refiere al electrón como una *partícula*, esta situación implica que el electrón desapareado puede moverse libremente sin necesidad de esperar a que el solvente se reacomode; la velocidad de isomerización es muy alta. Si se refiere, en cambio, a una redistribución de la densidad electrónica $|\Psi|^2$, carece de sentido hablar de transferencia de electrones en dímeros espacialmente delocalizados, puesto que los dos isómeros son estrictamente la misma sustancia.

que los cianuros manifestasen coalescencia a tiempos más largos de isomerización respecto de los que afectan al dipolo de la respiración; es decir, que primero se promediarían las bandas de los cianuros y después desaparecería la banda de la piracina. Para tratar este tema en detalle necesitamos del resto de esta Sección, de §3.F y §3.I.

Dipolo de Intervalencia

La isomerización electrónica consiste en el movimiento alternante de un electrón entre dos fragmentos metálicos. A medida que el dímero está espacialmente más delocalizado, la distancia que recorre el electrón durante la isomerización es menor[♦].

Este proceso, pese a no ser una vibración geométrica ni necesariamente armónica, genera un cambio temporal en el momento dipolar del dímero. Al dipolo generado por la asimetría en los dímeros de valencia mixta (oscilante en el tiempo) lo denominaremos “dipolo de intervalencia”.

Lo que convierte en especial a este dipolo es que su variación es la consecuencia *sobre la función de onda electrónica* de todos los movimientos atómicos del dímero y del solvente. No proviene del cambio de momento dipolar que origina las vibraciones de algunos núcleos positivos, sino de un cambio en la composición del estado fundamental (los coeficientes α^2 en §0.E). En otras palabras, la *forma* de la función de onda electrónica de los dímeros de intervalencia es particularmente sensible a ciertos movimientos nucleares, y la respuesta frente a ese estímulo consiste en desplazar densidad electrónica equivalente a un electrón de un lugar de la molécula hacia otro.

La isomerización electrónica conlleva una redistribución electrónica a lo largo de distancias elevadas (alrededor de 6 a 10 eÅ, dependiendo de si el puente es pz o 4,4'-bpy y del grado de mezcla). Además, el proceso no es armónico puesto que influyen muchos movimientos atómicos independientes; algunos son vibracionales, pero otros pueden ser difusivos (el solvente, por ejemplo). Estas dos características le otorgan gran importancia a la posible manifestación espectroscópica del dipolo de intervalencia, porque encierra información crucial relacionada con la reacción de isomerización electrónica *térmica*, a saber: qué distancia recorre el electrón y cuán frecuentemente isomeriza.

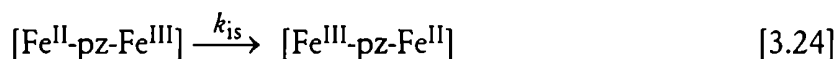
[♦] Simultáneamente, la banda de intervalencia presentaría un $\Delta\mu_{if}$ pequeño

3.F - Modelado del espectro vibracional

Para entender cuantitativamente cómo afecta la isomerización térmica al espectro IR, modelamos el comportamiento de las vibraciones y los dipolos oscilantes en el dímero $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$ basándonos en la descripción cualitativa de la Sección anterior. A continuación se describen los elementos del modelo y los resultados.

Dipolo de intervalencia

El cambio de los estados de oxidación, como producto de la transferencia electrónica, genera un cambio de sentido en el $\mu_{\text{IV}}(t)$. Como la transferencia de electrones depende de muchas variables que no están coordinadas, esperamos que los tiempos durante los cuales vive un isómero electrónico tengan alguna distribución estadística. Vamos a suponer razonablemente que la reacción de isomerización es unimolecular y responde a una cinética de primer orden*:



$$\frac{d[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}](t)}{dt} = -k_{\text{is}} [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}](t) \quad [3.25]$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}](t) = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}]_0 \exp(-k_{\text{is}} t) \quad [3.26]$$

La distribución estadística del tiempo microscópico τ entre dos isomerizaciones sucesivas [3.24] en una dada molécula es modelable como una función de distribución exponencial, la versión continua de la distribución de Poisson. Este modelo es el mismo que describe el decaimiento radioactivo:¹¹³

$$\tau(t) = k_{\text{is}} \exp(-k_{\text{is}} t) \quad [3.27]$$

Para obtener al azar tiempos de isomerización que responden a esta función de distribución de probabilidades, usamos la siguiente expresión:¹¹³

$$\tau_i = -k_{\text{is}} \ln(X_i) \quad [3.28]$$

donde X_i es un número seleccionado al azar en el rango $0 \leq X \leq 1$ (distribución uniforme).

* Para facilitar la edición, llamamos $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}]$ a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$.

Una vez establecido el tiempo durante el cual el dímero mantendrá los estados de oxidación de los dos fragmentos metálicos (τ_i), el dipolo de intervalencia $\mu_{IV}(t)$ permanecerá inalterado hasta que τ_i haya transcurrido. En ese momento se invierten los estados de oxidación, $\mu_{IV} = -\mu_{IV}$ y se calcula un nuevo tiempo τ_{i+1} para determinar cuándo ocurre la próxima isomerización electrónica.

Cianuros

Los 10 cianuros del dímero fueron modelados como dos osciladores armónicos. Cada uno representa los 5 cianuros de cada fragmento $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ en el dímero de intervalencia*, y respetan la frecuencia de vibración de acuerdo al estado de oxidación, alternante en el tiempo (se intercambian cuando $\mu_{IV}(t)$ cambia de sentido). Para cada uno de ellos se integró numéricamente la ecuación diferencial del oscilador armónico por diferencias finitas:

$$m \frac{d^2x(t)}{dt^2} = -k_f^* x(t) \quad [3.29]$$

con las siguientes condiciones iniciales

$$\frac{dx(t)}{dt} \Big|_{t=0} = 0 \quad [3.30]$$

$$x(t) \Big|_{t=0} = 1 \quad [3.31]$$

y la sustitución:

$$\omega = (m/k_f)^{1/2} \quad [3.32]$$

El paso de integración Δt para el método de diferencias finitas se hizo lo suficientemente corto para que no haya variaciones en el espectro calculado ($\Delta t < 10^{-15}$ s, al menos 10 veces menor que el periodo de oscilación de los cianuros). La amplitud de los osciladores a cada frecuencia se define de manera arbitraria para reproducir las alturas relativas de las señales en el espectro IR ($\nu_{\text{CN-FeII}}$ y $\nu_{\text{CN-FeIII}}$).

Piracina

La respiración de la piracina se modeló como un oscilador armónico que oscila a una frecuencia ω equivalente a 1590 cm^{-1} , pero cuyo momento dipolar $\mu_{pz}(t)$ está modulando de la siguiente forma:

$$\mu_{pz}(t) = a \sin(\omega^* t), \text{ si } \mu_{IV}(t) = 1 \quad [3.33]$$

$$\mu_{pz}(t) = -a \sin(\omega^* t), \text{ si } \mu_{IV}(t) = -1 \quad [3.34]$$

Es decir, el sentido del dipolo depende de la isomerización electrónica como vimos en la Figura 3.24. La amplitud a se eligió de manera arbitraria*.

Cálculo del espectro IR

El cambio total de momento dipolar en el tiempo se obtiene sumando los valores de los cuatro momentos dipolares:

$$\mu(t) = \mu_{IV}(t) + \mu_{pz}(t) + \mu_{cn1}(t) + \mu_{cn2}(t) \quad [3.35]$$

Posteriormente calculamos la función de correlación temporal del dipolo $\mu(t)$. El espectro vibracional sale como la transformada de Fourier de la función de correlación de $\mu(t)$.¹¹⁰ El ancho de banda de los picos del espectro fue generado fenomenológicamente multiplicando la función de correlación por un factor $\exp(-f_w^* t)$, con el valor de f_w seleccionado arbitrariamente para que los picos del espectro simulado tengan el ancho de banda observado en los espectros medidos.¹¹⁰ En la sección experimental se detalla el programa usado para la simulación.

Comportamiento del espectro calculado

La Figura 3.26 muestra el espectro IR simulado para constantes de isomerización k , $10^{10}\text{ s}^{-1} < k < 10^{12}\text{ s}^{-1}$; la Figura 3.28 muestra los espectros para $10^{12}\text{ s}^{-1} < k < 10^{13}\text{ s}^{-1}$. Nótese la diferencia en el patrón de bandas de los cianuros como consecuencia del aumento en la velocidad de intercambio electrónico. También se ve la desaparición de la banda de piracina (Figura 3.27) cuando el tiempo de isomerización es alrededor del período de oscilación vibracional.

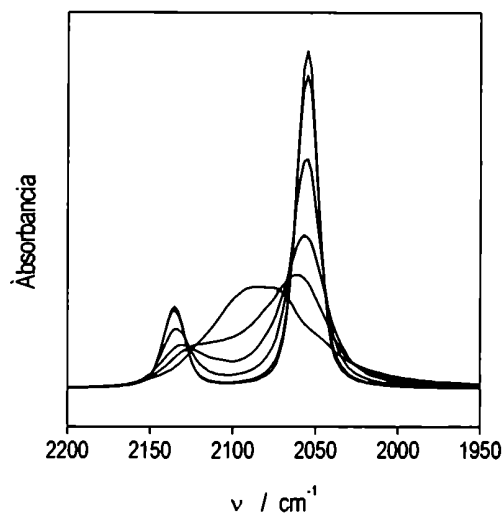


Figura 3.26 Espectro modelado de un $[M^{II}(\text{CN})_5\text{pz}-M^{III}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constantes de isomerización k_{is} en el rango 10^{10} s^{-1} a 10^{12} s^{-1} entre 1000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} .

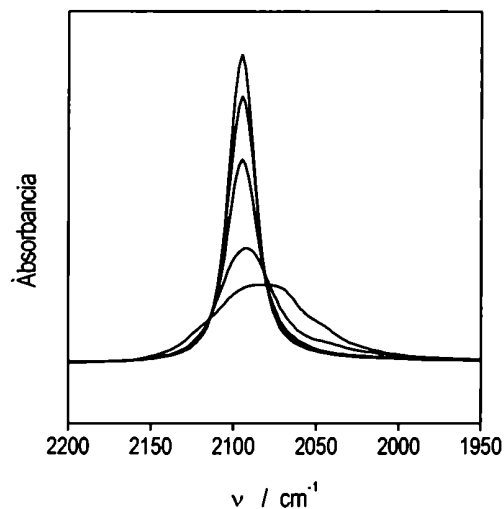


Figura 3.27 Espectro modelado de un $[M^{II}(\text{CN})_5\text{pz}-M^{III}(\text{CN})_5]^{5-}$ con constante de isomerización k_{is} en el rango 10^{10} s^{-1} a 10^{12} s^{-1} entre 1000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} .

* La amplitud del dipolo oscilante se manifiesta en la intensidad de la señal. Como nos interesaba estudiar el comportamiento cualitativo con la velocidad de isomerización, el valor de a fue seleccionado para permitir una visualización adecuada en la figura.

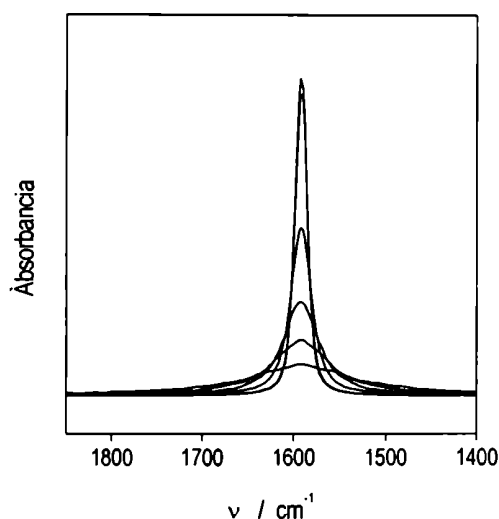


Figura 3.28 Espectro modelado de un $[M^{II}(CN)_5pz-M^{III}(CN)_5]^{5-}$ con constante de isomerización k_{is} en el rango $10^{10} s^{-1}$ a $10^{12} s^{-1}$ en la zona de la respiración de la piracina.

Visualmente se puede estimar la constante de isomerización en los espectros del $[Fe^{II}(CN)_5pz-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ en acetonitrilo de la Figura 3.15 en aproximadamente $k = 10^{12} s^{-1}$. Para esta constante, la simulación predice que la banda de la piracina prácticamente desaparece (Figura 3.28); esta discrepancia con el espectro experimental se discute con más detalle en §3.J.

Las Figuras 3.29 y 3.30 muestra el espectro simulado a frecuencias entre 1 y 100 cm^{-1} . La absorción que aparece a frecuencias bajas proviene de la oscilación del dipolo de intervalencia. Nótese que la *forma* de esta absorción depende del valor de k (Figura 3.29 k variable), mientras que la *intensidad* depende de la *magnitud* del dipolo de intervalencia (Figura 3.30). El primer efecto es razonable, puesto que si la constante de isomerización térmica es mayor, el dipolo de intervalencia varía más rápidamente y por lo tanto debe haber componentes de más alta frecuencia en su espectro. El segundo efecto es consecuencia de que la absorción en IR depende de la magnitud del dipolo oscilante. Esta zona del espectro no es fácilmente accesible, pero podría encerrar información clave referida al proceso térmico [3.7]*.

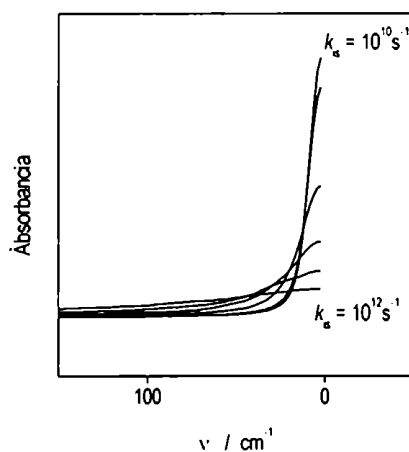


Figura 3.29 Espectro modelado de un $[M^{II}(CN)_5pz-M^{III}(CN)_5]^{5-}$ con constante de isomerización k_{is} en el rango $10^{10} s^{-1}$ a $10^{12} s^{-1}$ a frecuencias bajas (1-100 cm^{-1}).

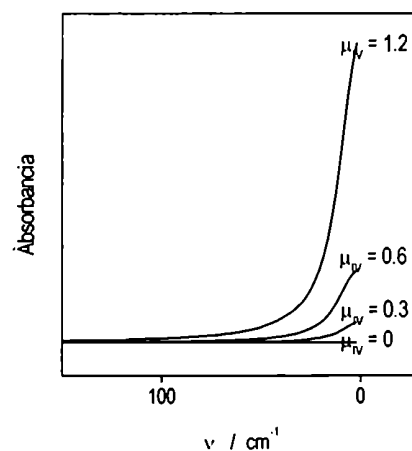


Figura 3.30 Espectro modelado de un $[M^{II}(CN)_5pz-M^{III}(CN)_5]^{5-}$ con constante de isomerización $k_{is} = 10^{12} s^{-1}$ a frecuencias bajas (1-100 cm^{-1}), para diferentes intensidades del dipolo de intervalencia.

* Aquí solo se planteará cualitativamente la idea que un electrón que se mueve térmicamente de manera alternante entre dos posiciones debería ser detectado por alguna espectroscopia. Todavía quedan algunas cuestiones por resolver respecto de cómo se debería manifestar el dipolo de intervalencia; por ejemplo, qué reglas de selección tiene la absorción de energía de ese dipolo. También queda pendiente la detección experimental.

3.G - Robustez y fuerza localizante

En la Figura 3.13 mostramos la espectroelectroquímica IR del $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en metanol. Observamos que el espectro del dímero de intervalencia presenta características *localizadas*, en contraste con lo observado para DMA y acetonitrilo.

Sin embargo, la generación *química* del dímero $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en metanol (mezcla equimolar de los dímeros reducido y oxidado) evidencia *una sola* banda en el espectro IR (Figura 3.31) en 2090 cm^{-1} , similar a las observada en DMA o acetonitrilo. El agregado posterior de TBAPF_6 a la solución recuperada de la celda IR genera un espectro como el intermedio de la Figura 3.13. En contraste, los cambios en la concentración del electrolito soporte no tuvieron prácticamente impacto sobre los E^0 o el máximo de absorción de la MLCT.

Esto muestra que los cationes (y extensivamente también los dipolos del solvente) pueden tener efecto *localizante* sobre los dímeros de intervalencia. A $0.1\text{--}0.2\text{ M}$ de electrolito soporte, hay aproximadamente un catión por cada $100\text{--}200$ moléculas de solvente. Es razonable suponer que, dado el tamaño del TBA, el dímero siempre va a estar cerca de alguno.

Esta observación es consistente, en una primera interpretación, con que el exceso de iones aumenta ligeramente el AN aparente de la matriz, disminuye el grado de mezcla, e incrementa la localización espacial y temporal. El valor de k_{15} en ausencia del exceso de iones podría tener un valor apenas más alto que el mínimo indispensable para generar coalescencia en las vibraciones de los cianuros. Al agregar el exceso de iones, k_{15} disminuye y el dímero aparece como localizado en el IR. Esto no ocurriría en DMA o acetonitrilo porque la delocalización espacial sería grande, y la presencia del catión no alcanzaría para disminuir el AN aparente lo suficiente.

Sin embargo, a diferencia del sodio o el amonio, el TBA es un catión hidrofóbico. No tiene cómo establecer una interacción ácido-base con el solvente. Esto le quita posibilidades de ser un sumidero de carga negativa en el sentido de Gutmann, a diferencia de lo que se observó con Na y Li en §1.K. En síntesis, es razonable suponer que su efecto es principalmente electrostático; no puede modificar la mezcla metal-L-metal a través de un cambio de AN aparente. De acuerdo a la tabla 1.9 podemos inferir que una fuerza iónica variable entre 0 y 0.1 tiene relativamente poco efecto en los espectros.

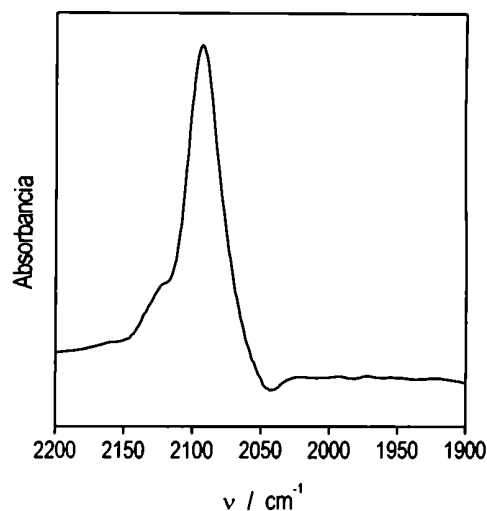


Figura 3.31 Espectro del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en metanol sin electrolito adicional.

Definición de Robustez

En §1.C se describió la dificultad de definir parámetros absolutos del solvente en lo que respecta a la solvatación. Esto ocurre porque soluto y solvente participan en interacciones que generan cambios mutuos. En el caso de los dímeros de intervalencia, no solo los cationes o los dipolos del solvente podrían inducir localización en el dímero, sino que la magnitud del dipolo de intervalencia que surge de la localización podría también inducir cambios en el medio. Esto indica que la localización no es una cualidad inherente a los dímeros, sino una condición (o estado) que no puede determinarse unilateralmente.

Para identificar más adecuadamente a la cualidad inherente al dímero de intervalencia relacionada con la tendencia a *mantener* el estado de delocalización, introduciremos el concepto de *robustez*[▲]. La propiedad complementaria, referida al solvente (medio y cationes) respecto de su capacidad para localizar dímeros de intervalencia la definiremos como *fuerza localizante*[▲]. Los conceptos de “dímeros robustos” y “medios localizantes”, son complementarios como los de “solvente adaptable” y “soluto susceptible”, o “ácido” y “base”.

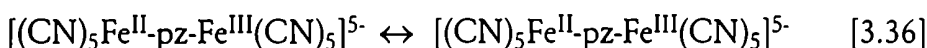
Para dejar en claro el sentido de estos conceptos, se describen los experimentos de las Figuras 3.13 a 3.16 con la nueva terminología. Los solventes poco aceptores, dimetilacetamida y acetonitrilo, generan mezcla $d_{yz}-\pi^*-d_{yz}$ en el dímero de intervalencia y le otorgan robustez a la localización. Por lo tanto, ni los dipolos del solvente ni la presencia de cationes pueden llevar el dímero a un estado de localización espacial, con densidad electrónica diferente en cada fragmento $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$; es decir, la fuerza localizante del medio no alcanza para localizar al dímero. Como la interconversión de los estados de oxidación de los fragmentos no requiere una gran reorganización del solvente (los fragmentos son muy parecidos), a temperatura ambiente la fluctuación de los movimientos del solvente llega frecuentemente a una configuración apropiada para permitir la isomerización e intercambiar los estados de oxidación. El dímero se manifiesta como temporalmente delocalizado.

[▲] En §3.I analizaremos en más detalle que la robustez es una manifestación del grado de mezcla.

[▲] En ausencia de cationes, la fuerza localizante del medio está directamente asociada a su polaridad.

En metanol, por el contrario, la mezcla π está disminuida; la robustez es menor que en acetonitrilo o DMA. Sin embargo, el solvente por sí solo no es suficientemente localizante y, por lo tanto, el dímero permanece espacial y temporalmente delocalizado, como en dimetilacetamida. Cuando se agregan cationes al solvente, la fuerza localizante del medio aumenta, y el solvente puede atraparlo en un estado espacialmente localizado; nótese que en esta interpretación la robustez del dímero *no cambia* por el agregado de cationes en el solvente.

En lo que respecta al solvente, según la teoría de transferencia de electrones, la energía de reorganización del dieléctrico es un factor importante en la cinética del proceso:



Si bien la correlación entre AN y constante dieléctrica no es buena, en general los solventes de AN alto son muy polares. En éstos líquidos, las energías de reorganización que acompañan al cambio de sentido del dipolo de intervalencia son mayores que en líquidos no polares. Los solventes de AN alto, además, inducen en los dímeros cianurados menos mezcla π . En consecuencia, el efecto de un solvente de AN alto es doble: quita robustez al dímero (poder aceptor del solvente), estabiliza más al dipolo de intervalencia (más polar, solvata mejor, induce localización espacial) y aumenta la energía de reorganización (induce localización temporal).

Otros ejemplos

Los fragmentos $[\text{MX}_n]$ siendo X un ligando aceptor π (cianuro, carbonilo, bipy) presentan menor capacidad de solapamiento que cuando $\text{X} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ (§1.M y §1.R). Esta observación concuerda con que (Tabla 3.8), a valores de E^0_1 y E^0_2 en el mismo rango que los del CT,⁴⁸ el $[(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en acetonitrilo da señales de localización temporal y espacial; por su parte, el CT es delocalizado en todos los solventes, aún con valores de E^0_1 y E^0_2 más positivos que su análogo cianurado. Esto pone de manifiesto la importancia del solapamiento en la robustez de los dímeros.

La influencia conjunta de la energía del orbital d_{yz} y el solapamiento es clara en el siguiente ejemplo. El dímero $[\text{M}^{\text{II}}\text{-pz-M}^{\text{III}}]$ con $\text{M} = [\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$ está temporal y espacialmente localizado (poco robusto).¹¹¹ El E^0 más negativo

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	E^0_1	E^0_2	ΔE_c
Acetonitrilo	0.44	0.87	0.43
Propilencarbonato	0.64	0.77	0.43
Dimetilformamida	0.25	0.66	0.41
Dimetilsulfóxido	0.1	0.52	0.40
<hr/>			
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5+}$			
CH_2Cl_2	0.11	0.395	0.28

Tabla 3.8 Comparación de datos electroquímicos del CT con el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$.⁴⁸

del dímero con $M = [\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$, y el mayor tamaño de los orbitales del Os permiten un mejor solapamiento y mezcla con el π^* de la piracina puente. Este dímero presenta coalescencia en las vibraciones de las bpy, ¹¹² consistente con mayor delocalización espacial y temporal (mayor robustez).

En lo que respecta al ligando puente, encontramos en §1.R que la piracina solapa más eficientemente que la 4,4'-bpy porque la participación del nitrógeno coordinante en el π^* es alta. Este argumento justifica porqué ligandos pequeños como el N_2 y el CN^- inducen fuerte mezcla π con los metales. La mayor energía del π^* del CN^- en comparación con la piracina queda sobrecompensada por la mayor capacidad de solapamiento del primero.

En un modelo de *tres* estados (§3.I), además, existe la posibilidad de acoplamiento simultáneo metal-ligando y metal-metal. Esto indica que ligandos pequeños como el N_2 o el O^{2-} permiten que fragmentos con alta capacidad de solapamiento interaccionen directamente; por ejemplo, en el $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}\text{N}_2\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)]^{5+}$.

Finalmente, a diferencia del ion CT (robusto) y el $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-44'\text{-bpy}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (poco robusto), el $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{-pz}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$ presenta una robustez *variable* con el solvente, que proviene del cambio en el grado de mezcla π metal-ligando-metal.

3.H – Transferencia electrónica en el modelo de dos estados.

El modelado de la estructura de los monómeros $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]$ con ZINDO (§1.W) mostró que el efecto de las cargas sobre la mezcla orbital de los monómeros puede tener efectos similares a los de la sustracción de carga que realiza el solvente. Otra lectura posible de ese resultado es que una perturbación electrostática en un solvente de AN bajo (al vacío) también puede generar cambios en la mezcla $d_{yz}-\pi^*$. Por extensión, los dipolos del solvente podrían tener un efecto similar.

En §1.K señalamos que la energía del orbital d_{yz} en un monómero puede fluctuar en el tiempo a consecuencia que el solvente se mueve alrededor de él. Si la energía del π^* es comparable a la del d_{yz} , podría darse la situación que, esporádicamente, el d_{yz} superase en energía al π^* . En ese caso, el modelo de dos estados (§1.D) predice que la densidad electrónica del HOMO del complejo queda desplazada hacia el ligando. En consecuencia, la fluctuación de la diferencia de energía entre el d_{yz} y π^* (ΔE_{ml}) alrededor de 0

cm^{-1} hace variar la densidad electrónica en el monómero, transfiriendo el equivalente de un electrón alternativamente entre el ligando y el metal.

En la Tabla 3.9 se muestra cómo varía la composición de la función de onda del estado fundamental en el modelo de dos estados para valores de H_{ml} típicos (§1.R) y ΔE_{ml} variables. Se ve que para $H_{ml} = 7000 \text{ cm}^{-1}$ el cambio en c_1^2 cuando aumenta ΔE_{ml} es pequeño mientras que, para $H_{ml} = 750 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{ml} = 2500 \text{ cm}^{-1}$ localiza el electrón sobre el metal*. Nótese que el rol del acoplamiento H_{ml} es doble: a) los coeficientes c_1^2 y c_m^2 se acercan a 0.5 a medida que H_{ml} crece, y b) amortiguan las diferencias que aparecen en los coeficientes cuando ΔE_{ml} fluctúa.

Los dímeros de intervalencia, desde la perspectiva del modelo de dos estados, se comportan de una manera similar a la descrita para los monómeros. Los estados diabáticos $\phi_m = [M^{II}X_5L]$ y $\phi_l = [M^{III}X_5L]$ corresponden a los estados $M_a = [M^{II}X_5-L-M^{III}X_5]$ y $M_b = [M^{III}X_5-L-M^{II}X_5]$, y H_{ml} se corresponde con H_{ab} del modelo de Hush.

El ligando L de los dímeros de intervalencia (imidazolato, piracina, 4,4'-bpy) suele ser un heterociclo bidentado que separa los metales lo suficiente para que el solapamiento orbital $d_{yz}-d_{yz}$ tenga una magnitud mucho menor que la de $d_{yz}-\pi^*$ en los monómeros. Para dímeros como los $[Ru^{III}(NH_3)-L-Fe^{II}(CN)_5]$, por ejemplo, H_{ab} vale alrededor del 500-1000 cm^{-1} ; la Tabla 3.9 muestra que, aún para un valor de ΔE_{ml} relativamente pequeño (2500 cm^{-1} , aproximadamente la mitad del ancho de la banda de intervalencia), la composición del estado fundamental es mayoritaria en el estado diabático que circunstancialmente tenga menor energía. Aún cuando los E_1^0 y E_2^0 en esos dímeros fuesen iguales, estarían localizados.

Modelo vibrónico

Las vibraciones internas del complejo también pueden inducir cambios en la energía de cada fragmento metálico del dímero de intervalencia, de forma similar a los dipolos externos y a los cationes. Existe amplia evidencia que las distancias metal-coligando son dependientes del estado de oxidación del metal, por lo cual los movimientos vibracionales de los coligandos son cruciales en la transferencia electrónica.

El efecto de las vibraciones intramoleculares en la estructura electrónica de los dímeros de valencia mixta

$\Delta E_{ml}(\text{cm}^{-1})$	$H_{ml}(\text{cm}^{-1})$			
	15000	7000	3000	750
0	0.5	0.5	0.5	0.5
500	0.49	0.48	0.46	0.34
2500	0.46	0.41	0.31	0.07
10000	0.34	0.21	0.07	0.01
25000	0.22	0.06	0.01	0.01

Tabla 3.9 Composición del estado fundamental (equivalente a c_1^2) en el modelo de dos estados a diferentes valores de H_{ml} y ΔE_{ml} .

* o en el ligando, dependiendo del signo de ΔE_{ml}

fue investigada principalmente por S. Piepho ¹¹⁴ y M. J. Ondrechen ¹¹⁵ e implementado en el modelo PKS ¹¹⁴. En una descripción breve, este modelo consiste en acoplar la energía de orbital d_{yz} de cada fragmento a la de un oscilador armónico*, obtener los niveles de energía de los osciladores, calcular por termodinámica estadística la población de estados vibracionales, y mezclar los orbitales d_{yz} con el π^* del ligando L. De este modelo surgen funciones de onda vibracional-electrónicas* para los estados fundamental y excitados. Para predecir el espectro de la banda de intervalencia, se calcula el momento de transición para las posibles excitaciones entre los estados vibrónicos. Con este modelo se ha reproducido exitosamente el perfil asimétrico de la bandas de intervalencia del CT.

Pese a su gran potencial, el PKS no se ha popularizado en la bibliografía. Probablemente esto se deba a la complejidad del tratamiento y a la ausencia de fórmulas sencillas para calcular el acoplamiento metal-ligando. Como la aplicación completa del modelo sobrepasaba los objetivos de este Capítulo, tomamos sólo una de las ideas en las que está basado (modelo de tres centros), y la desarrollamos en la siguiente sección. Nos proponemos precisar el rol del ligando puente en la robustez de los dímeros de intervalencia*.

3.1 – Modelo de tres estados

La extensión a tres estados del modelo expuesto en §1.D involucra incorporar un nuevo estado diabático (el segundo metal) con sus respectivas interacciones con los otros estados. El Hamiltoniano para el modelo de tres estados es:

$$H_3 = \begin{pmatrix} H_{23} & H_{ml} & 0 \\ H_{ml} & H_{ll} & H_{ml} \\ 0 & H_{ml} & H_{32} \end{pmatrix} \quad [3.37]$$

en el cual H_{23} y H_{32} son las energías de los estados diabáticos $[M^{II}\text{-L-}M^{III}]$, y $[M^{III}\text{-L-}M^{II}]$, H_{ll} es la energía del estado

* Se idealiza a un solo enlace metal-coligando el efecto de los 5 coligandos

* No se aplica la simplificación de Born-Oppenheimer

* Los trabajos teóricos reparan detalladamente en cómo se comporta la *energía* del sistema en función de la coordenada de reacción pero no cómo es la composición del estado fundamental.

$[M^{III}\text{-L}\text{-}M^{III}]$ y H_{ml} es es acoplamiento metal-ligando. Los valores de ΔE_{ml} y H_{ml} obtenidos para los monómeros (§1.R, §1.U) serán usados como estimaciones de valores representativos en los dímeros; H_{ml} se lo supondrá constante aún cuando varíe H_{23} o H_{32} .

Nótese que los términos de interacción metal-metal en H_3 fueron aproximados a cero para simplificar el tratamiento (la distancia metal-metal reduce la posibilidad un acoplamiento directo). La participación simultánea de los dos metales en el estado fundamental de este Hamiltoniano se debe exclusivamente a las interacciones metal-ligando (H_{ml})^{*}.

En lo que sigue de la sección, analizaremos que particularidades surgen en las autofunciones de este Hamiltoniano.

Entorno simétrico

Si el solvente y los coligandos se disponen de manera estrictamente *simétrica* alrededor del dímero de intervalencia (una situación *muy* poco probable), H_{23} y H_{32} son estrictamente iguales. En la Tabla 3.10 se muestran la composición del estado fundamental, a diferentes valores de H_{ll} , manteniendo el entorno simétrico ($H_{23} = H_{32}$). Nótese que el efecto de disminuir H_{ll} consiste en que el estado fundamental se enriquece en el estado $[M^{III}\text{-L}\text{-}M^{III}]$ (el ligando reducido). El efecto de aumentar H_{ml} consiste en que a valores de H_{ll} relativamente mayores, la participación del estado $[M^{III}\text{-L}\text{-}M^{III}]$ permanece elevada. Es decir, la separación en energía es compensada con el acoplamiento.

H_{ll}, cm^{-1}	$H_{ml} = 3000 \text{ cm}^{-1}$			$H_{ml} = 15000 \text{ cm}^{-1}$		
	c_a^2	c_l^2	c_b^2	c_a^2	c_l^2	c_b^2
0	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5	0.25
100	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5	0.25
1000	0.28	0.44	0.28	0.26	0.48	0.27
5000	0.38	0.24	0.38	0.28	0.44	0.28
10000	0.44	0.12	0.44	0.31	0.38	0.31
25000	0.49	0.02	0.49	0.38	0.24	0.38

Tabla 3.10 Efecto de H_{ll} y H_{ml} sobre la composición del estado fundamental en el modelo de tres estados.

* Si bien esto muestra la importancia del ligando puente como mediador entre los metales, no debe inferirse que la ausencia de puente imposibilitaría la isomerización electrónica; la interacción metal-metal no es estrictamente cero.

Entorno asimétrico

Si los dipolos del solvente o los coligandos se disponen de manera *asimétrica* alrededor de los dos metales, H_{23} y H_{32} difieren en una cantidad ΔE_{23-32} .

En la Tabla 3.11 se muestran los efectos de ΔE_{23-32} para 3 valores de H_{ml} . Nótese que el efecto de un buen solapamiento con el π^* consiste en amortiguar el efecto localizante del medio asimétrico sobre el estado fundamental. Aún frente a una muy pequeña asimetría ($\Delta E_{23-32} = 1000 \text{ cm}^{-1}$), el estado fundamental de un dímero con un ligando que solapa poco está localizado.

Tabla 3.11 Efecto de ΔE_{23-32} sobre la composición del estado fundamental en el modelo de tres estados con H_{ll} fijo en 25000 cm^{-1} .

$\Delta E_{23-32}, \text{ cm}^{-1}$	$H_{ml} = 750 \text{ cm}^{-1}$			$H_{ml} = 3000 \text{ cm}^{-1}$			$H_{ml} = 15000 \text{ cm}^{-1}$		
	c_a^2	c_i^2	c_b^2	c_a^2	c_i^2	c_b^2	c_a^2	c_i^2	c_b^2
0	0.5	0	0.5	0.45	0.1	0.045	0.37	0.26	0.37
100	0.95	0	0.05	0.46	0.11	0.43	0.38	0.25	0.37
500	0.99	0	0.01	0.51	0.11	0.38	0.39	0.25	0.36
1000	1	0	0	0.56	0.11	0.32	0.41	0.25	0.34
2500	1	0	0	0.71	0.1	0.19	0.45	0.25	0.3

La Tabla 3.12 muestra que la disminución de H_{ll} , también amortigua el efecto localizante de la asimetría del medio.

Tabla 3.12 Efecto de ΔE_{23-32} sobre la composición del estado fundamental en el modelo de tres estados con H_{ml} fijo en 3000 cm^{-1} .

$\Delta E_{23-32}, \text{ cm}^{-1}$	$H_{ll} = 0 \text{ cm}^{-1}$			$H_{ll} = 10000 \text{ cm}^{-1}$		
	c_a^2	c_i^2	c_b^2	c_a^2	c_i^2	c_b^2
0	0.25	0.5	0.25	0.44	0.12	0.44
100	0.25	0.5	0.25	0.47	0.12	0.41
500	0.26	0.48	0.26	0.57	0.12	0.31
1000	0.28	0.44	0.26	0.67	0.12	0.21
2500	0.32	0.36	0.32	0.83	0.1	0.07

Acabamos de ver que aumentar el acoplamiento H_{ml} o disminuir H_{ll} incrementa la robustez de un dímero de intervalencia, *sin necesidad de invocar una interacción directa metal-metal*. Esta particularidad no cambia mucho los argumentos que discutimos en este Capítulo y el anterior en cuando a los efectos del acoplamiento entre estados en la estructura electrónica; en general, aumento en el acoplamiento implica mayor mezcla y mayor robustez a la localización. Sin embargo, con este modelo, podemos analizar mas rigurosamente el origen de la robustez

3.J - ¿Porque aparece la respiración de la piracina en el IR?

En la Figura 3.32 a y b se muestran las curvas de energía para el modelo de tres estados. Los estados diabáticos M_a y M_b están acoplados a osciladores armónicos en función del desplazamiento Δq (§0.E) con una constante de acoplamiento vibracional de $10000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2$. Cada figura corresponde a un valor de H_{ml} diferente (500 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}).

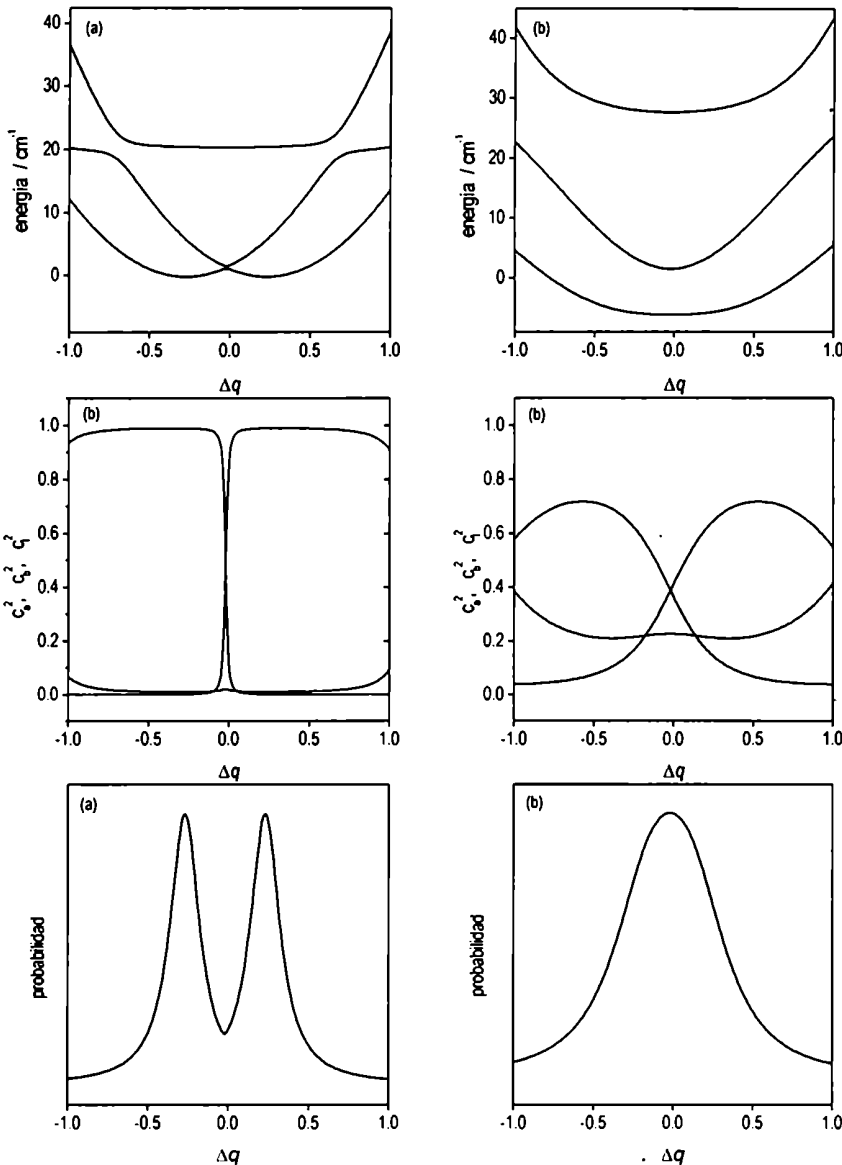


Figura 3.32 Energía de los tres estados adiabáticos del Hamiltoniano H_3 . (a) $H_{ml} = 500 \text{ cm}^{-1}$, (b) $H_{ml} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.33 Composición del estado fundamental de la Figura 3.32, en función de Δq . (a) $H_{ml} = 500 \text{ cm}^{-1}$, (b) $H_{ml} = 3000 \text{ cm}^{-1}$. Nótese que cuando H_{ml} crece, el grado de localización es menor.

Figura 3.34 Aproximación de la distribución de valores de Δq (a) $H_{ml} = 500 \text{ cm}^{-1}$, (b) $H_{ml} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

La Figura 3.33 a y b muestra la composición del estado fundamental (los coeficientes c_a y c_b de los estados diabáticos) que sale del modelo de tres estados en función de Δq . Cada grupo de dímeros con un cierto Δq presenta una combinación de densidades electrónicas en sus fragmentos

metálicos, que dependen de los valores de c_a y c_b . Por ejemplo, en la Figura 3.33a cuando Δq vale -0.5 , $c_a^2 \approx 1$ y $c_b^2 \approx 0$; las frecuencias de oscilación de los cianuros de cada fragmento metálico se corresponden con estos valores: un de ellos oscila a $\approx 2050 \text{ cm}^{-1}$ y el otro a $\approx 2120 \text{ cm}^{-1}$, los valores típicos para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. Cuando $\Delta q = 0$, $c_a^2 = c_b^2 = 0.5$, y los dos fragmentos oscilan a 2090 cm^{-1} .

Es razonable suponer que el sistema se encontrará principalmente alrededor los mínimos de energía del estado fundamental. Puesto que la temperatura es finita, le son accesibles otras partes de la curva además de los mínimos. La Figura 3.34 a y b muestra aproximaciones razonables para el posible distribución de valores Δq a una cierta temperatura* en cada curva de potencial.

Si analizamos el fenómeno de intervalencia con estos argumentos, carece de sentido denotar a un dímero como “localizado” o “delocalizado”, puesto que el dímero es, en realidad, una colección de dímeros con valores de Δq diferentes, cada uno de los cuales genera un grado de delocalización espacial particular. Estrictamente, solo el grupo de dímeros con $c_a^2 = c_b^2 = 0.5$ son los delocalizados; el resto de los dímeros están espacialmente localizados.

Una observación importante de estos gráficos es que, aún cuando el acoplamiento H_{ml} sea elevado, la composición del estado fundamental según la Figura 3.33 no es estrictamente $c_a^2 = c_b^2 = 0.5$ para todo valor de Δq . Es decir, un valor de $\Delta q \neq 0$ necesariamente implica que los coeficientes c_a y c_b son diferentes (para cualquier valor de H_{ml} y H_{ll}); por lo tanto, el estado fundamental de la mayoría de los dímeros es estrictamente *asimétrico*, independientemente del acoplamiento.

Influencia sobre el espectro IR

La Figura 3.35 muestra la relación entre los coeficientes de mezcla y el espectros IR en función de Δq . El espectro IR es la suma ponderada de los espectros de *todos* los dímeros, a todos los Δq posibles. Esto muestra que, sin necesidad de

* Para hacer este cálculo más riguroso, se debería resolver cuánticamente el comportamiento de una partícula que se mueve en un potencial $V(\Delta q)$ como el de la Figura 3J-F1, obtener los niveles de energía y las autofunciones $\Psi^i(\Delta q)$, calcular por termodinámica estadística la población de cada estado i , obtener la función de probabilidad $|\Psi^i(\Delta q)|^2$ para cada estado vibracional, y obtener el histograma de la posición de la partícula en función de la coordenada Δq . Sin embargo, para lo que queremos explicar en esta sección es suficiente con destacar que la coordenada Δq más probable va a ser la de los mínimos y que los otros valores de Δq son menos accesibles conforme $V(\Delta q)$ aumenta.

recurrir al concepto de coalescencia, es posible obtener un espectro IR para el cual las bandas de los cianuros aparezcan promediadas cuando el acoplamiento es grande. Si a esta descripción *estática* del espectro le sumamos que Δq de cada dímero varía en el tiempo, ocurre la coalescencia descrita en §3.F y las bandas se ensanchan más.

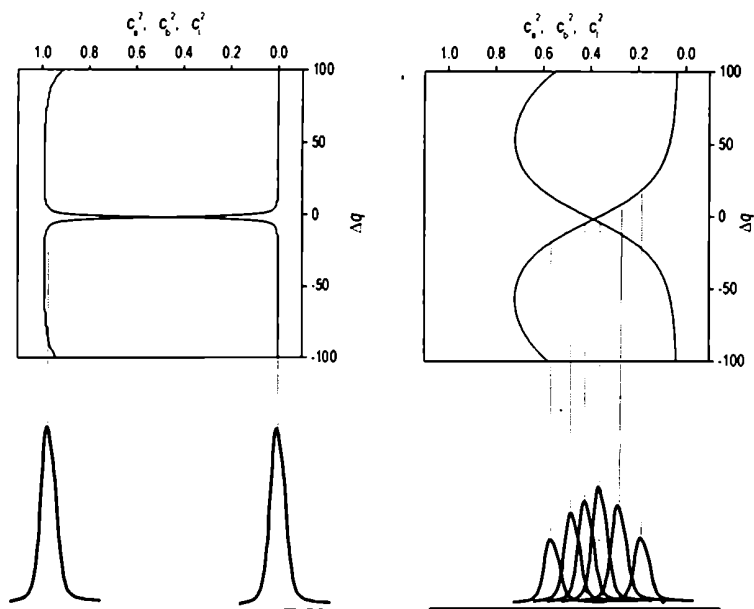


Figura 3.35 Relación entre los coeficientes de mezcla de la Figura 3J-F3 y el espectro IR en la zona de los cianuros.

Además, como el espectro IR es la suma de las contribuciones de todos los dímeros, y la mayoría de ellos es asimétrico, la zona de 1590 cm^{-1} aparecen pequeñas contribuciones a la absorbancia de prácticamente todos los dímeros de la solución. En ausencia de coalescencia completa, esta es la razón por la cual la banda de la piracina aparece simultáneamente con las bandas promediadas de los cianuros.

Finalmente, cabe aclarar que si, bien el valor de Δq representa la diferencia en las distancias metal-coligando en los dos fragmentos, la influencia electrostática de los dipolos del solvente puede ser analizada como si se tratase del movimiento de un coligando, puesto que también influye en el nivel de energía del orbital d_{yz} ; podemos definir un Δq^* (Δq aparente) que englobe el efecto electrostático del solvente y de los cationes que ocasionalmente pasasen cerca del dímero.*

* No nos estamos refiriendo a la capacidad aceptora del solvente sino a las fluctuaciones del campo eléctrico originadas por los movimientos del solvente, que controlan la energía del orbital d_{yz} .

3.K - Conclusiones

Existe una gran similitud estructural entre los dos dímeros de piracina estudiados en este capítulo: metales d^5 y d^6 , cargas totales iguales, ligandos auxiliares CN^- , y geometría octaédrica en cada centro metálico. Una diferencia entre Fe y Ru es la energía de ionización del metal, que se traduce en diferentes energías para el orbital d_{yz} y en valores de E^0 más positivos para el Ru. La variación del metal y del solvente fueron dos formas de modificar *controladamente* la mezcla $d_{yz}-\pi^*-d_{yz}$ en los dímeros de valencia mixta. Permitieron llevar al sistema $[M^{II}(CN)_5-L-M^{III}(CN)_5]^{5-}$ desde Clase II con acoplamiento muy débil ($M = Fe$ en y $L = 4,4'$ -bpy en agua) al límite con la Clase III ($M = Fe$, $L = pz$ en dimetilacetamida).

En una primera aproximación, el rol del metal oxidado consiste en disminuir la energía del orbital π^* del ligando puente. Esto convierte al puente en más aceptor sólo en piracina, porque 4,4'-bpy no solapa lo suficiente. Los cambios que ocurrieron en la estructura electrónica del dímero de piracina fueron observados a través de ΔE_c , la banda de intervalencia y las vibraciones de los cianuros en el IR.

La aparición de la respiración de la piracina en el espectro IR indica que las especies que se interconvierten son electrónicamente *asimétricas*, es decir, la densidad electrónica de los fragmentos $[MX_5]$ no es la misma. Además, la desaparición de la banda no es necesariamente indicio de simetría electrónica, puesto que el modelado vibracional muestra que se desvanece por interconversión rápida de isómeros *localizados*.

La idea que los dímeros pueden ser intrínsecamente "localizados" o "delocalizados" no permitió describir el comportamiento espectroscópico del $[(CN)_5Fe^{II}-pz-Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ en metanol con la fuerza iónica. Los conceptos de robustez y fuerza localizante son más adecuados para identificar las cualidades del dímero de intervalencia y del medio, respectivamente.

El modelo de tres centros explica cómo la mezcla variable con el π^* del puente, en ausencia de interacción metal-metal, conlleva a amortiguar el efecto de la fuerza localizante del medio. En el marco de este modelo, dimos una explicación cualitativa que compatibiliza el promediado de las bandas de los cianuros con la aparición de la respiración de la piracina.

Además, surgen las siguientes líneas de trabajo:

El estudio detallado de las bandas de intervalencia con la temperatura y la aplicación del modelo PKS permitirían una descripción más completa de la transición entre localización y delocalización en el $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$.

El espectro del dipolo de intervalencia surge como una herramienta potencialmente poderosa para cuantificar directamente la magnitud de la asimetría electrónica y la velocidad de isomerización.

La dependencia del espectro IR con la temperatura puede dar mayor información para discernir si la existencia de solo una ν_{CN} en el IR depende de la coalescencia vibracional (§3.F) o de una distribución estadística de dímeros con diferente grado de mezcla, estática en el tiempo e inducida por los diferentes entornos de cada molécula (§3.J).

Basándose en el modelo de tres estados, sería posible hacer una clasificación *continua* y más realista de los compuestos de intervalencia.

3.L - Experimental

Síntesis

$\text{TFF}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{-L-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (L = pz, 4,4'-bpy). Se sintetiza $\text{Na}_6[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{-L-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ según Ludi.²⁶ Se disuelve el complejo en la mínima cantidad de metanol hasta obtener una solución límpida (aproximadamente 50 ml cada 200 mg de dímero, se agita durante 20 minutos). Se oxida con 3 equivalentes de I_2 (exceso) y se espera 1/2 hora. Se precipita con éter etílico, se filtra y se lava con etanol absoluto hasta eliminar el yodo en exceso. Se verifica la ausencia de yoduro goteando el líquido de lavado en una solución de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ con almidón. El sólido amarillo se recrystaliza de metanol-éter varias veces, verificando la pureza por reducción en una solución de NaOH 0.1M - NaCl 0.9 M y ácido ascórbico 0.01M y comparando con los datos informados.²⁶ También se puede cromatografiar por una columna de sílica con metanol como solvente de corrida, precipitando con éter la solución amarilla obtenida. El sólido amarillo se filtra, se disuelve en agua, se precipita lentamente agregando una solución acuosa de TFFCl, se filtra y se seca en desecador con sílica.

$\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se mezclan 200 mg de $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de agua con 1 ml amoníaco concentrado. Se agita 12 horas. Se agregan 0.106 mg de KI

en 5 ml de agua. El producto blanco precipita por agregado de 10 ml de metanol a 4°C. Se filtra, se lava con eter etílico y se guarda en un desecador con P₄O₁₀ o sílica. Calculado para C₅H₉K₃N₆O₃Ru (PM 419.5): C, 14.31%; H, 2.16%; N, 20.03%. Encontrado: C, 14.06%; H, 1.58%; N, 19.44 %.

K₃[Ru(CN)₅pz].3H₂O Se mezclan 450 mg de K₃[Ru(CN)₅NH₃].3H₂O en 5 ml de agua con 0.685 g de piracina. Se agita a 40°C por 3 horas. Se agrega 1g de KI en 5 ml de agua. El producto amarillo precipita de etanol. Se filtra. Se pasa por una columna de Sephadex G-25 en agua, y se evapora el eluido, dando 0.300 mg de producto anaranjado. Calculado para C₉H₁₀K₃N₇O₃Ru (PM 482,6): C, 22.4; H, 2.09; N, 20.32. Encontrado: C, 21.75; H, 1.44; N, 20.57. ¹H RMN (D₂O); δ = 8.36 (d, 2H), 8.94 (d, 2H); J = 1.3 Hz. λ max (H₂O) = 374 nm.

K₆[(NC)₅Ru-pz-Ru(CN)₅].6H₂O Se mezclan 150 mg de K₃[Ru(CN)₅pz].3H₂O en 3 ml de agua con 130 mg de K₃[Ru(CN)₅NH₃].3H₂O. Se agita a 40°C por tres horas obteniéndose un producto anaranjado. Se cromatografía repetidas veces en una columna de Sephadex G-25 en agua, colectando la fracción de λ = 420 nm. Se elimina el agua por evaporación al vacío, obteniéndose 143 mg de un sólido naranja. Calculado para C₁₄H₁₆N₁₂O₆Ru₂ (PM 855.1): C, 19.0%; H, 1.82%; N, 18.99%; Encontrado: C, 18.95%; H, 1.83%; N, 19.31%. ¹H RMN (D₂O): d = 8.68 (s, 4H). λ_{max} = (H₂O): 420 nm IR(KBr) ν_{CN} = 2056 cm⁻¹.

(NEt₄)₆[(NC)₅Ru-pz-Ru(CN)₅].8H₂O Una solución de 10 mg de K₆[(NC)₅Ru-pz-Ru(CN)₅].6H₂O en 3 ml de agua se para repetidas veces por una columna de intercambio iónico Dowex 50WX2 cargada con NEt₄Cl. Se elimina el agua por evaporación obteniéndose un sólido color púrpura oscuro muy higroscópico. Calculado para C₆₂H₁₄₀N₁₈O₈Ru₂ (PM 1468.1): C, 50.73%; H, 9.61%; N, 17.17%. Encontrado: C, 50.49%; H, 8.9%; N, 17.19%. ¹H (CD₃OH): δ = 8.97 (s, 4H). λ_{max} (CH₂Cl₂): 525 nm. IR (KBr): ν_{CN} = 2086 (w), 2046 (s) cm⁻¹.

Las medidas electroquímicas convencionales se realizaron con un potenciostato PAR 270 y celda anaeróbica de tres electrodos. Las medidas electroquímicas se realizaron con una celda transparente al IR descrita en la bibliografía ¹¹⁶. Los espectros ¹H RMN se tomaron en un Bruker AC 250, Los espectros UV-Visible en un espectrofotómetro Bruins Instruments Omega 10. Los espectros FTIR en un Nicolet 520P y en un Philips PU 9800.

El programa usado para las simulaciones se los espectros IR escrito en Matlab 5.0 (MathWorks) se detalla a continuación:

```
clear all;

n=15;
prom=36;
total=1e-10;
step=total/(2^n)
k=1e11;
nu_pz=1590;
nu_Fe2=2050;
nu_Fe3=2130;

val=2^n;
c=2.99e10;
w_pz=nu_pz*c;
w_Fe2=nu_Fe2*c;
w_Fe3=nu_Fe3*c;
mu=(0.012*0.014)/(0.012+0.014)/6.022e23;
k_Fe2=mu*w_Fe2^2;
k_Fe3=mu*w_Fe3^2;
k_cn1=k_Fe2;
k_cn2=k_Fe3;
esp=zeros(1,val+1);
in_cn1=1;
in_cn2=0.5;
for rep=1:prom
    p=-(1/k*log(rand(1,1)+1e-100));
    x_cn1(1)=1e-10;
    x_cn2(1)=1e-10;
    v_cn1(1)=0;
    v_cn2(1)=0;
    a_cn1=-k_cn1*x_cn1/mu;
    a_cn2=-k_cn2*x_cn2/mu;
    t=1;
    sim=1;0
    while t<=val
        if p>0
            v_cn1=v_cn1+a_cn1*step;
            v_cn2=v_cn2+a_cn2*step;
            x_cn1=x_cn1+v_cn1*step;
            x_cn2=x_cn2+v_cn2*step;
            a_cn1=-k_cn1*x_cn1/mu;
            a_cn2=-k_cn2*x_cn2/mu;
            p=p-step;
            t=t+1;
            if rem(t,1000)==0
                rep*100+t/val*100
            end
        else
            p=-(1/k*log(rand(1,1)+1e-100));
            dum=k_cn1;
            k_cn1=k_cn2;
            k_cn2=dum;
            dum2=in_cn2;
            in_cn2=in_cn1;
        end
    end
end
```

```

        in_cn1=dum2;
        sim=-sim;
    end
    x(t)=in_cn1*x_cn1+in_cn2*x_cn2+1e-
10*sin(w_pz*t*step)*sim+sim*2.5e-10;
    end

q=1:val+1;
nu=1/total/c*q*2*pi;
corr1=ifft(fft(x).*conj(fft(x))/val/2);
kl=1e+11;
kg=kl^2;
z=1:(val+1);
conv=exp(-z*step*kl-(z.*z)*step^2*kg);
corr=conv.*corr1;
esp=esp*(rep-1)/rep+real(fft(corr))/rep;
end

subplot(2,1,1);
plot(nu,esp);
axis([1400,2400,0,2e-18]);
subplot(2,1,2);
plot(nu,esp);
axis([0,200,0,2e-18]);

```

Conclusiones

La estructura electrónica de los complejos cianurados es muy sensible a las características de su entorno químico: el solvente y los electrolitos. Esto se manifiesta en que los solventes de número aceptor bajo desplazan las MLCT hacia energías menores y los potenciales redox se vuelven más negativos. Esta propiedad especial del cianuro como coligando nos permitió generar, a partir de un único compuesto $[MX_5L]$, una serie de sustancias con estructura electrónica que varía de forma sistemática y continua con el solvente, manteniendo la forma, el tamaño, la carga y los átomos. En el caso del $[Fe^{II}(CN)_5mpz]^{2-}$ la energía del π^* del mpz^+ es lo suficientemente baja como para que los orbitales del metal puedan superarla y llegar a una situación en la que la mezcla es total. No hay muchos ejemplos de este comportamiento en la bibliografía. La capacidad de solapamiento del fragmento $[Fe^{II}(CN)_5]$ es lo suficientemente baja como para que los cambios de mezcla sean perceptibles. En el caso del $[Ru^{II}(NH_3)_5mpz]^{3+}$, la mezcla metal-L también es total, pero el solapamiento es tan grande que el efecto del solvente sobre la mezcla es menos pronunciado: el complejo evidencia mezcla total en todas las situaciones. En los otros complejos ($L = pz, 4,4'$ -bpy) el solvente eleva la energía de los orbitales del metal y las transiciones MLCT disminuyen la energía; el grado de mezcla crece.

El bajo solapamiento de los fragmentos cianurados permite traducir los cambios del medio en un desplazamiento de electrones más pronunciado entre el metal y el ligando que en la serie $[Ru^{II}(NH_3)_5L]$. Esta situación permitiría estudiar la transferencia de electrones intramolecular en *monómeros* $[M(CN)_5L]$, es decir, entre el fragmento $[M(CN)_5]$ y un L que reúna simultáneamente las condiciones de solapar poco y tener un p^* de baja energía. En estos sistemas, el modelo de dos estados de Hush sería esencialmente exacto (vimos que para el $[Fe^{II}(CN)_5mpz]^{2-}$ HOMO y LUMO se expresan como combinación lineal de solo *dos* orbitales). Se puede anticipar que estos complejos podrían presentar coalescencia o ensanchamiento de las bandas de los cianuros, al igual que los dímeros de intervalencia.

El cianuro es uno de los pocos ligandos que permite comparar directamente las propiedades de Fe y Os en configuración d^6 de bajo espín. El fragmento $M = [Fe(CN)_5]$ le otorga a los complejos un potencial redox alrededor de 200 mv más negativo respecto de los informados para $M = [Os(CN)_5]$.³¹ Por su parte, el fragmento de Os puede solapar más con el π^* de L respecto de Fe, debido al tamaño

de los orbitales del metal. En consecuencia, es razonable que las propiedades de los fragmentos de Os sean similares a las de Fe, puesto que la diferencia desfavorable en energía es compensada por la diferencia favorable de solapamiento. Esto es consistente con las similares propiedades de intervalencia entre los dos $[(\text{CN})_5\text{M-pz-M}(\text{CN})_5]^{5-}$ (límite entre Clase II y III). Esta similitud entre Fe y Os, junto a la enorme inercia de los monómeros $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ a la sustitución de ligandos (alrededor de 6 ordenes de magnitud más lentas que Fe) permitiría usar ese metal en reemplazo de Fe para estudiar algunos pasos demasiado rápidos de mecanismos de reactividad de ligandos coordinado a $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ (hidracina, hidroxilamina, acida, por ejemplo), puesto que la estructura electrónica en el estado fundamental sería muy similar.

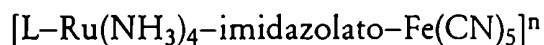
La espectroscopía Stark permitió determinar que las modificaciones observadas en los monómeros están asociadas al cambio en el grado de mezcla π metal-ligando. Esta técnica es de aplicación relativamente nueva en compuestos de coordinación. Es de importancia central determinar si existe consistencia entre los valores de mezcla y acoplamiento calculados por efecto Stark y por el modelo que involucra acoplamiento espin-orbital en la serie $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$.

El modelado del efecto de solvente con las cargas puntuales y ZINDO permitió determinar que el origen del solvatochromismo en los $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ es el efecto electrostático de la *ausencia* de carga negativa en el fragmento $[\text{M}(\text{CN})_5]$. La densidad electrónica delocalizada en el solvente hace disminuir la energía de los orbitales del fragmento, controlando el nivel de mezcla π . Los modelos propuestos para simular el efecto aceptor del solvente (§1.X) podrían ser aplicados a los $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$, con el objetivo de determinar la influencia de las asimetrías del medio (o las vibracionales) en la localización de la carga.

La isomerización electrónica en el ion $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{-Im-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{-1}$ y la interacción específica entre el fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ permitieron incrementar la velocidad de oxidación del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ remoto. Por su parte, el fragmento cianurado es un oxidante moderado que también puede participar en interacciones específicas con otras moléculas (R-NH₂, R-OH). Esta propiedad le otorgaría al dímero la capacidad para funcionar como catalizador entre el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y sustratos oxidables que formen puentes de hidrógeno. La posibilidad de cambiar el puente y los meta-

les de los fragmentos, le otorga gran versatilidad a los dímeros aminados-cianurados.

Por otra parte, es anticipable que el cambio del solvente y algunas modificaciones estructurales al dímero de imidazolato como



con L variable permitirán modificar de manera paulatina la diferencia de potenciales redox entre los metales. Si las cuplas $Fe^{III/II}$ y $Ru^{III/II}$ adquieren por este medio similares E^0 el dímero $[Ru^{III}X-Im-Fe^{II}X]^{-1}$ aún con fragmentos mixtos se comportaría como un dímero simétrico $[MX_5-L-MX_5]$. Para la catálisis esto sería muy importante porque maximizaría simultáneamente la disponibilidad de los dos fragmentos, afines al oxidante y el reductor.

El mecanismo de delocalización de carga descrito por Gutmann y las simulaciones computacionales⁵³ hacen prever razonablemente que el tamaño de la supramolécula complejo-solvente (con la carga delocalizada) es del orden de magnitud del tamaño del complejo. Es decir, el complejo no necesita del *bulk* de solvente para modificar sus propiedades, basta con un microentorno. Este podría ser, por ejemplo, el interior de una micela o la cavidad de una zeolita. En dímeros asimétricos, un cambio de microentorno podría dar lugar a inversiones en los estados de oxidación, es decir, cambios termodinámicos y cinéticos en la constante de isomerización, y de reactividad redox*.

El cambio de solvente nos permitió generar dímeros de intervalencia que modificaron de manera continua su clasificación, desde Clase II con acoplamiento débil ($L = 4,4'$ -bpy en agua) a límite entre Clase II y III ($L =$ piracina en dimetilacetamida). Esta propiedad de los dímeros cianurados habilita una importante serie de estudios inaccesible con otras sustancias: análisis de la banda de intervalencia con el solvente, espectroscopía IR, espectroscopía Stark en la banda de intervalencia con diferentes solventes, etc. El moderado solapamiento del fragmento $[Fe(CN)_5]$ permite

* Esta línea ha sido explorada por Hupp, usando macrociclos para encapsular selectivamente uno de los fragmentos del CT en un solvente de DN bajo y simular un microentorno de DN alto. La misma estrategia podría usarse en solvente de AN bajo para igualar los potenciales de dímeros con fragmentos mixtos $[Ru(NH_3)_5]$ y $[Fe(CN)_5]$.

apreciar los efectos de la transición entre mezcla alta a baja en los dímeros de intervalencia; otros fragmentos, o bien solapan demasiado y generan demasiada mezcla ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]$), o bien son muy oxidantes ($[\text{Ru}(\text{CN})_5]$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$) y no generan mezcla, o bien tienen potenciales intermedios pero carecen de fuerte solvato-cromismo ($[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$) para realizar el control fino del grado de mezcla.

La espectroscopía Stark ha resultado particularmente útil en corroborar que un alto grado de mezcla metal-ligando-metal disminuye la distancia a la que se transfiere el electrón en la MMCT.⁴¹⁻⁴³ El estudio del espectro Stark de esta banda para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})\text{-piracina-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ en función del solvente permitirá corroborar cuál es el grado de delocalización necesario para que los cianuros evidencien coalescencia o ensanchamiento en el IR. Para esto, es necesario desarrollar ecuaciones que permitan obtener los cambios de momento dipolar en un modelo de *tres* estados. También será de importancia confrontar los valores de acoplamiento obtenidos de esta forma con los que surjan de la aplicación de un modelo vibracional-electrónico completo como el PKS.

Bibliografía

- (1) Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 10, 247.
- (2) Craven, B. M.; Hall, D. *Acta Cryst.* 1961, 14, 475.
- (3) Woodward, J. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 1724, 33, 15.
- (4) Wells, H. L. *Am. J. Sci.* 1922, 3, 417.
- (5) Verwey, E. J. W.; Haayman, P. J.; Romeijn, F. C.; Van Oosterhout, G. W. *Philips Res. Report*, 1950, 5, 173.
- (6) Day, P. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1981, 1, 149.
- (7) Allen, C. G.; Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 357.
- (8) Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 391.
- (9) Taube, H.; Meyer, T. J. en *Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson, G., Gillard, R. D., Mc Cleverty, J. A., Eds.; Pergamon Press, Oxford, England, 1987; Volumen 7, Capitulo 2, 331.
- (10) Taube, H.; Myers, H.; Rich, R. L. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75, 4118.
- (11) Taube, H. *Can. J. Chem.*, 1959, 37, 129.
- (12) Marcus, R. *The Journal of Chemical Physics*, 1956, 24, 979.
- (13) Zuckerman, J. J., Ed; *Inorganic Reactions and Methods*, VCH, 1986, Vol 15
- (14) Marcus, R. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, 43, 679.
- (15) Marcus, R. *Disc. Faraday Soc.*, 1960, 29, 21.
- (16) Creutz, C.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91, 3988.
- (17) Creutz, C.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society*, 1973, 95, 1086.
- (18) Tullberg, A.; Vannerberg, N. G. *Acta Chem. Scand.*, 1974, 28, 551.
- (19) Vannerberg, N. G. *Acta Chem. Scand.*, 1972, 26, 2863.
- (20) Richardson, D. E.; Sen, J. P.; Buhr, J. D.; Taube, H. *Inorganic Chemistry*, 1982, 21, 3136-3140.
- (21) Lay, P. A.; Magnuson, R. H.; Taube, H.; Ferguson, J.; Krausz, E. R. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107, 2551-2552.
- (22) Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1994, 82, 47-59.
- (23) Demadis, K. D.; Samanody, E.-S. E.; Coia, G. M.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121, 535-544.
- (24) Hornung, F. M.; Baumann, F.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Slep, L. D.; Fiedler, J. *Inorganic Chemistry*, 1998, 37, 311-316.
- (25) Ito, T.; Hamaguchi, T.; Nagino, H.; Yamaguchi, T.; Washington, J.; Kubiak, C. *Science*, 1997, 277, 660-663.
- (26) Felix, F.; Ludi, A. *Inorganic Chemistry*, 1978, 17, 1782.
- (27) Shin, Y. K.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 8157-8169.

- (28) Zerner, M. C.; Warren, J. E.; Ridley, J. E.; Bacon, A. D.; Kirchner, R. F.; Edwards, W. D.; McKelvey, J.; Culberson, J. C.; Head, J. D.; Weimer, A. D.; Cameron, A. D.; Kotzian, N.; Rösch, N.; Parkinson, B.; Yu, J.; Pitzer, R.; Cory, M.; Tamm, T.; Karelson, M.; Pearl, G. University of Florida, Gainesville, FL 32611 .
- (29) Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* ,1994, *33*, 5890-5896.
- (30) Slep, L. D. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires 1999.
- (31) Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry*, 1996, *35*, 6327-6333.
- (32) Chen, P.; Meyer, T. J. *Chemical Reviews* ,1998, 1439-1477.
- (33) Toma, H. E.; Takasugi, M. S. *Journal of Solution Chemistry*,1989, *18*, 575-583.
- (34) Toma, H. E.; Takasugi, M. S. *Journal of Solution Chemistry*, 1983, *12*, 547-561.
- (35) Toma, H. E.; Takasugi, M. S. *Polyhedron*, 1989, *8*, 941-945.
- (36) Balzani, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; Academic Press: New York, 1970.
- (37) Taube, H. *Pure and Applied Chemistry*, 1979, *51*, 901.
- (38) Macartney, D. H. *Reviews in Inorganic Chemistry* , 1988, *9*, 101.
- (39) Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, *100*, 2915-2925.
- (40) Bublitz, G. U.; Boxer, S. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1997, *48*, 213.
- (41) Oh, D. H.; Boxer, S. G. *Journal of the American Chemical Society* 1989, *111*, 1130.
- (42) Oh, D. H.; Boxer, S. G. *Journal of the American Chemical Society*,1990, *112*, 8161.
- (43) Oh, D. H.; Sano, M.; Boxer, S. G. *Journal of the American Chemical Society*,1991, *113*, 6880.
- (44) Shin, Y. G. K.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society*,1995, *117*, 8668-8669.
- (45) Gritzner, G.; Danksagmüller, K.; Gutmann, V. *J. Electroanal. Chem.*, 1976, *72*, 177.
- (46) Mayer, U.; Gerger, W.; Gutmann, V. *Monatshefte für Chemie*, 1977, *108*, 489.
- (47) Gutmann, V.; Resch, G. *Lecture Notes on Solution Chemistry*, 1995.
- (48) Creutz, C.; Chou, M. H. *Inorganic Chemistry*, 1987, *26*, 2995-3000.
- (49) Gutmann, V. *Electrochimica Acta*, 1976, *21*, 661-670.
- (50) Gutmann, V. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*; Plenum: New York, 1980.
- (51) Popov, A. I. *Pure Appl. Chem.*,1975, *41*, 275.
- (52) Parker, A. J.; Mayer, U.; Schmidt, R.; Gutmann, V. *J. Org. Chem.*, 1978, *43*, 1843.
- (53) Pearl, G.; Zerner, M. *Journal of the American Chemical Society*,1999, *121*, 399.
- (54) Liptay, W. *Excited States, vol1* 1974.
- (55) Liptay, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 1969, *8*, 177

- (56) Brunshwig, B.; Creutz, C.; Sutin, N. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 61.
- (57) Jaselkis, B. *Journal of the American Chemical Society*, 1961, 83, 1082.
- (58) Gutterman, D.; Gray, H. B. *Inorganic Chemistry*, 1972, 11, 1727.
- (59) Alonso Werner, R.; Parise, A. R.; Olabe, J. A. Resultados preliminares
- (60) Haim, A. *Comments Inorg. Chem.*, 1985, 4, 113.
- (61) Slep, L. D. Resultados preliminares .
- (62) Zwickel, A. M.; Creutz, C. *Inorganic Chemistry*, 1971, 10, 2395-2399.
- (63) Estrin, D. A.; Hamra, O. Y.; Paglieri, L.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 6832-6837.
- (64) Waldhor, E.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Slep, L. D.; Fiedler, J. *Inorganic Chemistry*, 1997, 36, 2969-2974.
- (65) Wolfsberg, M.; Helmholtz, L. *J. Chem. Phys.* 1952, 837.
- (66) Levine, I. N. *Química Cuántica* 1977, 545.
- (67) Parise, A. R.; Slep, L., D Resultados preliminares .
- (68) Foresman, J. B.; A., F. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, 2nd Edition*, Gaussian. Inc. 1996 .
- (69) Onsager, L. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 58, 1486.
- (70) Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys* 1934, 2, 351.
- (71) Miertus, S.; Tomasi, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 65, 239.
- (72) Stavrev, K. K.; Zerner, M. C.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117, 8684-8685.
- (73) Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Deming, S. N.; Michotte, Y.; Kaufman, L. *Chemometrics: A Textbook*; Elsevier, 1988.
- (74) Estrin, D. A.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Barja, B. C.; Olabe, J. A.; Paglieri, L.; Corongiu, G. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 3897-3903.
- (75) Ferretti, A. Comunicación privada .
- (76) Sabatino, A.; LaManna, G.; Paolini, I. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 2641.
- (77) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorganic Chemistry*, 1973, 12, 1039.
- (78) Parise, A. R.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 5080-5086.
- (79) Nickel, U.; Haase, E.; Thormann, B. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1991, 170, 159-183.
- (80) Furholz, U.; Haim, A. *Inorganic Chemistry*, 1987, 26, 3243-3248.
- (81) Haim, A. *Advances in Chemistry Series*, 1997, 253, 239-254.
- (82) Forlano, P.; Parise, A. R.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry*, 1998, 37, 6406.
- (83) Chen, M. H.; Lee, S.; Liu, S.; Yeh, A. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 2627.
- (84) Sundberg, R.; Martin, B. *Chem. Rev.* 1974, 74, 471.
- (85) Sundberg, R. J.; Bryan, R. I.; Taylor, I.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96, 381.

- (86) Toma, H. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1610.
- (87) Johnson, C. R.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E. *Inorganic Chemistry*, 1984, *23*, 2754-2763.
- (88) Johnson, C. R.; Shepherd, R. E.; Marr, B.; O'Donell, S.; Dressick, W. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, *102*, 6227.
- (89) Shepherd, R. E. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, *98*, 3329.
- (90) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edition, John Wiley and Sons, 1986.
- (91) Szeczy, A. P.; Haim, A. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, *103*, 1679.
- (92) Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.*, 1983, *30*, 1-73.
- (93) Yeh, A.; Haim, A. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, *107*, 369-376.
- (94) Huang, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A. *Inorganic Chemistry*, 1991, *30*, 1862.
- (95) Richardson, D. E.; Taube, H. *Coordination Chemistry Reviews*, 1984, *60*, 107-129.
- (96) Gulka, R.; Isied, S. *Inorganic Chemistry*, 1980, *19*, 2842.
- (97) Isied, S.; Kuehn, C. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, *100*, 6754.
- (98) Curtis, J. C.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry*, 1983, *22*, 224-236.
- (99) Olabe, J. A.; Haim, A. *Inorganic Chemistry*, 1989, *28*, 3277-3278.
- (100) Alamaraz, A.; Gentil, L.; Baraldo, L.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry*, 1977, *36*, 5642.
- (101) Miralles, A. J.; Haim, A. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, *99*, 1416.
- (102) Crutchley, R. J. *Advances in Inorganic Chemistry*, 1994, *41*, 273.
- (103) Furholz, U.; Burgi, H.; Wagner, F. E.; Stebler, A.; Ammeter, J. H.; Krausz, E.; Clark, R.; Stead, M.; Ludi, A. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, *106*, 121.
- (104) Vance, F.; Karki, L.; Reigle, J. K.; Hupp, J. T.; Ratner, M. J. *Phys. Chem* 1998, *102*, 8320.
- (105) Taube, H. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1978, *313*, 481.
- (106) Toma, H. E.; Creutz, C. *Inorganic Chemistry*, 1977, *16*, 545.
- (107) Ketterle, M.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Parise, A. R.; Fiedler, J. *Inorganica Chimica Acta* 1999.
- (108) Scheiring, T.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Parise, A. R.; Fiedler, J. *Inorgánica Chimica Acta* en prensa.
- (109) Paliani, G.; Poletti, A.; Santucci, A. *J. Mol. Struct.*, 1971, *8*, 63.
- (110) Grevels, F. W.; Kerpen, K.; Klotzbucher, W. E.; McClung, R. E. D.; Russell, G.; Viotte, M.; Schaffner, K. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, *120*, 10423.
- (111) Callahan, R. W.; Keene, F. R.; Meyer, T. J.; Salmon, D. J. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, *99*, 1064.
- (112) Demadis, K. D.; Neyhart, G. A.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, *120*, 7121.

- (113) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; *Numerical Recipes in Fortran*, Flannery, B. P. 1994.
- (114) Piepho, S. B., *Journal of the American Chemical Society*, 110, 1988, 6319
- (115) Root, L.; Ondrechen, M. J. *Chemical Physics Letters*, 93, 1982, 421. Zhang, L; Ko, J.; Ondrechen, M. J. *Journal of the American Chemical Society*, 109, 1987, 1666
- (116) Krejeik, M.; Danek, M; Harnl, F. J. *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 317, 1991, 179

Agradecimientos

Al Vasco, porque el trabajo con anarquía también enseña a ser independiente.

A Luis, porque siempre puso el hombro, y porque ninguno de nosotros hubiese empezado o terminado algo sin su ayuda.

A Leo, por haber leído y discutido todo este material, y soportarme desde las épocas del secundario.

A Paula, porque es la única persona del grupo que supo comprender el sentido de mi optimismo, y porque con ella se trabaja bárbaro.

A Vicente, porque es un docente del buen gusto y de la alta fidelidad; pero fundamentalmente por su obra máxima: el semifrío de turrón.

A la segunda esfera de coordinación: Bety, Julián y Mari (por un costado), y Zulema, Marcia y el Tío Fabio (por el otro costado) porque tienen buen efecto de solvente.

A Mireille, por la buena onda y porque es sabia.

A la gente del Departamento y el INQUIMAE, en general, pero especialmente a los habitantes del tercer piso por muchos favores y más de un salvataje logístico: la gente de Trazas por variados préstamos, a la gente de Sólidos (Roberto, Matías y Galo), a Muzzarelo Almendro por dejarme usar su Equmat y al pasillista Alcober por imaginar siempre alguna conspiración en contra de todos nosotros...

A Guillermina, por el profesionalismo y la maratón de los calculos ZINDO.

A Valeria por incontables discusiones iluministas.

A Ariel, Cecilia (y Simbad!) por compartir reuniones y pasarla bien juntos; y a Rober por contribuir con su entropía al calentamiento global del planeta.

A mis pobres esclavos: Florencia, Mariano y Rodrigo (libres ya) porque trabajaron con entusiasmo y desinterés. Y a toda la camada 94 incluidos Silvana, Paula, Mariela, Clara, Adrián, Fernanda y alguien más que seguro me estoy olvidando. También a Juan Pablo y Sergio, que supieron liberarse del yugo a tiempo...

A Frank, Tom y Michael porque me alemanizaron un poco y sobre todo porque me diverti trabajando con ellos. También al Prof. Kaim, por recibirme en Stuttgart. Al Prof. Nickel, a Tanja y a Claudia por el soporte durante la estadía en Erlangen. A Peter Hildebrandt por dejarme probar el MPI y a Jiri por los espectros Raman.

A todo el Brookhaven *team*: Etsuko, Norman, Carol y Mei, por darme la oportunidad de trabajar allá, y sobre todo a Bruce por el soporte permanente, el entusiasmo y la predisposición a enseñar.

A mis viejos, porque nunca me quisieron comprar el juego de química grande (!) pero me ayudaron a comprar el departamento...

A los damnificados que soportaron el caos de los retrasos de último momento.

A la UBA, la Facultad, y el Departamento por los cargos (o la falta de ellos...); al INQUIMAE, GTZ y la Fundación por las facilidades para viajar.