

III. REDUCCION DEL ION NITROPRUSIATO

3.1. Generalidades

La razón primordial por la cual se encaró este estudio, es que se pensaba poder comparar los espectros de un complejo y de su producto de reducción, obteniendo información acerca del tipo de orbital en que se ubica el electrón adicional.

La reducción de la solución de nitroprusiato de sodio, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en dimetilformamida, con cloruro de tetrabutylamonio como electrolito soporte, se realizó con electrodos de Pt ($i=10^{-4}$ amp.) y en atmósfera de N_2 (104). La solución después de la electrólisis, es de color azul intenso. (150).

En su momento se cometió el error habitual en la literatura (6,14,40,77,113,131) de considerar el producto obtenido como el simple producto de la adición de un electrón al ión nitroprusiato, es decir $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Esta cuestión fué aclarada recientemente por Van Woerst (150), quién demostró que el producto de reducción en solución acuosa depende de las condiciones bajo las cuales se lo obtiene. Según este autor, son factibles dos productos: el ya citado $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, de color pardo rojizo, y el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$, de color azul (150). Van Woerst indica en ese trabajo cuáles son los parámetros de los espectros ópticos y de resonancia paramagnética de cada una de aquellas especies, recalcando que en todos los trabajos previos la sustancia estudiada era el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$.

3.2. Identificación del complejo

Este trabajo fué realizado con anterioridad al de Van Woerst y para determinar la identidad de la sustancia con las de la literatura, se empleó la espectroscopía óptica y la resonancia paramagnética electrónica.

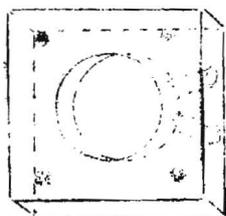
El espectro óptico de la sustancia bajo estudio presenta una banda de absorción en los 16.500 cm^{-1} y otra en la región de los 25.000 cm^{-1} , en perfecto acuerdo con los datos de Van Woerst para el compuesto azul. No se nota en el espectro ninguna banda atribuible al otro producto de reducción y que, según los datos de aquel autor, debería ser fácilmente identificable (22.700 y 28.600 cm^{-1})

Las medidas de susceptibilidad magnética(72) indican que este complejo tiene un electrón sin aparear, de modo que debe tener un espectro de resonancia paramagnética similar a los nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II) con los que tiene en común la simetría y el estado de oxidación formal del hierro. Efectivamente sucede así y los parámetros hallados son : separación de la estructura hiperfina: $14,7$ gauss; $g:2,025$, en un todo de acuerdo con los de la literatura ($13,14,40,131,150$).

3.3.1. Efecto Mössbauer

El espectro Mössbauer se obtuvo en cada caso, colocando la solución reducida en una celda de lucite, con ventanas de aluminio (figura 3.3.1.) e introduciendo ésta en un termo ad hoc (figura 3.3.1.) que se conectaba a una línea de vacío. Con la mayor celeridad posible se agregaba nitrógeno líquido para congelar la solución. En las figuras 3.3.2 y 3.3.3. se pueden ver los espectros obtenidos para una solución congelada de $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \text{Na}_2$ y para la sustancia reducida, en iguales condiciones.

Los espectros del complejo reducido presentan sistemáticamente un ensanchamiento que indica la existencia de un par de picos, corridos hacia velocidades superiores respecto del par de picos propios del nitroprusiato de sodio.



Celda usada para hacer efecto Mössbauer en soluciones congeladas. Tamaño natural. Material: lucite y ventanas de aluminio 0,1 mm.

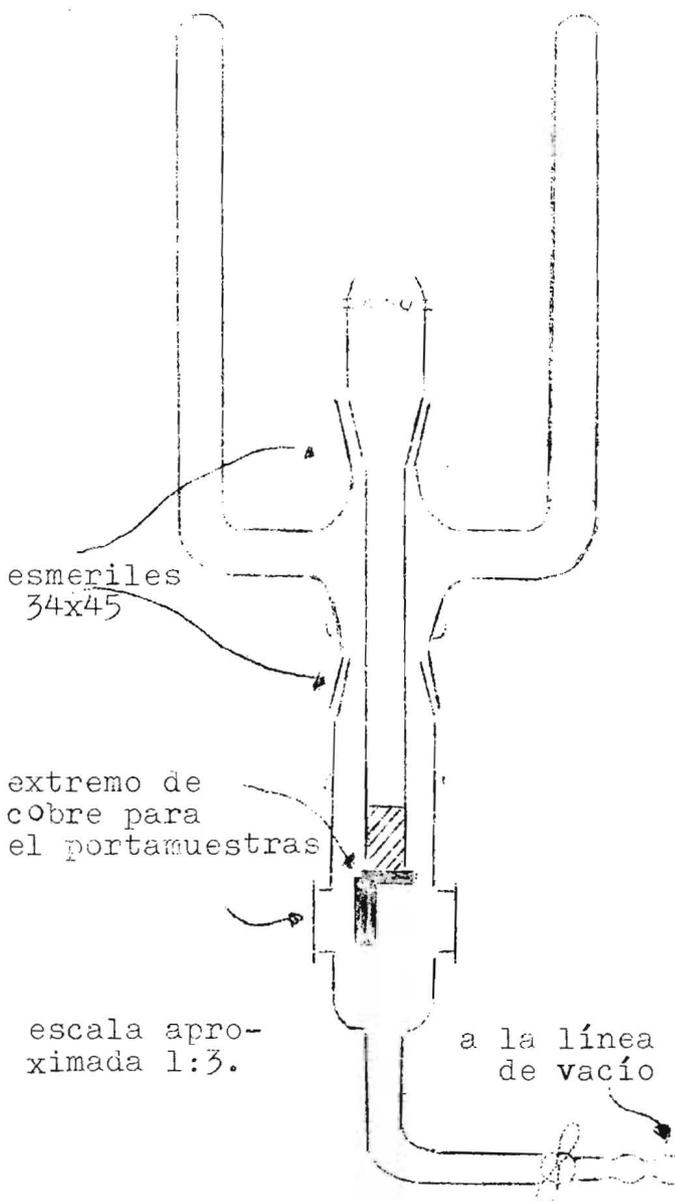


Fig. 3.3.1. Termo de vidrio para efecto Mössbauer y celda para soluciones.

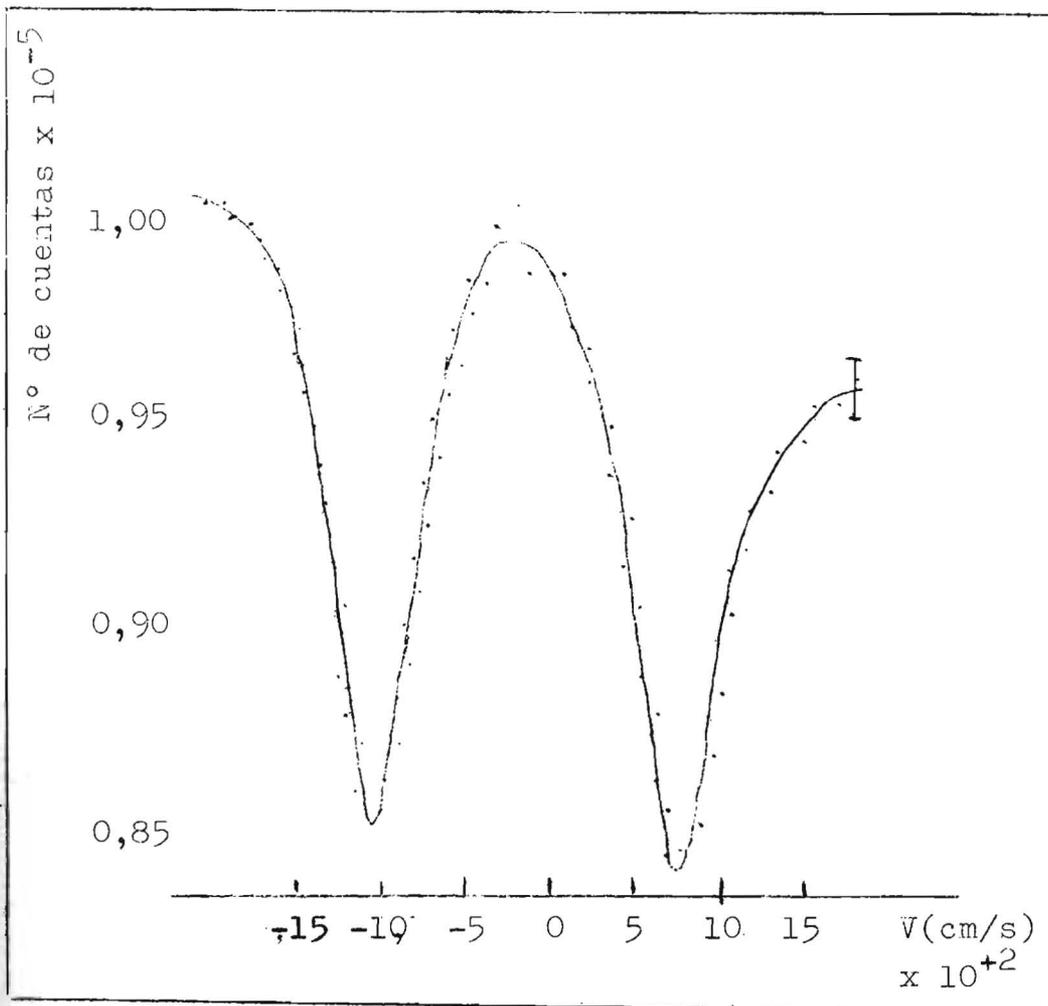


Figura 3.3.2. Espectro Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución congelada de dimetilformamida. Fuente Co^{57} en Cr.

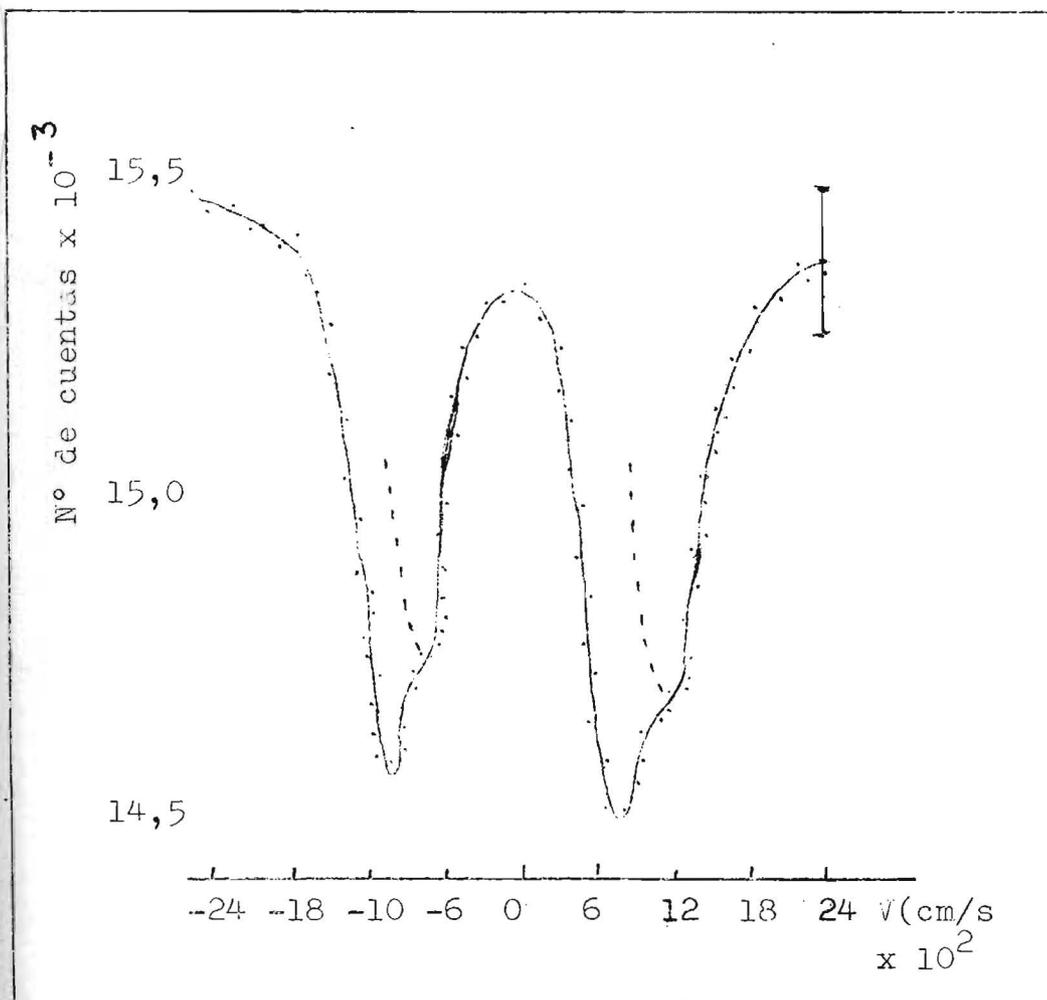


Figura 3.3.3. Espectro Mössbauer del producto de reducción del $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}]\text{Na}_2$ en solución congelada de dimetilformamida. Fuente Co^{57} en Cr.

La estadística de los espectros de la sustancia reducida ha sido pobre en general, debido a que el termo usado, construido en vidrio y con juntas esmeriladas, no permitía obtener un vacío suficientemente bueno como para evitar la formación de escarcha en las ventanas de Mylar, introduciendo una inestabilidad general en el equipo. Por otra parte no se pudo conseguir una reducción total de la solución, o si esta fué conseguida, los manipuleos necesarios para ubicar la solución en la celda y ésta en el termo, permitían una oxidación parcial de la solución, a pesar de trabajarse la mayor parte del tiempo en ambiente de nitrógeno. Sin embargo la reproducibilidad de la inflexión es manifiesta y se puede ubicar en forma aproximada los picos, restando al espectro del complejo reducido el espectro del nitroprusiato de sodio (4).

3.3.2. Corrimiento isomérico

El corrimiento isomérico (respecto del ferrocianuro de potasio) es de -0.020 cm/s para la solución congelada de nitroprusiato de sodio, en buen acuerdo con los datos de otros autores (18,80,97), de modo que el hecho de haber trabajado en soluciones congeladas no afecta el corrimiento isomérico, por lo menos al nivel de la sensibilidad del equipo usado (22).

El nuevo par de líneas tiene un corrimiento isomérico de $+0,009$ cm/s con una indeterminación estimada de alrededor de $0,008$ cm/s, mientras que el otro par de líneas prácticamente no lo ha variado. El hecho que el nuevo par de líneas tenga un corrimiento isomérico desplazado hacia velocidades positivas, respecto del original, puede ser interpretado en forma coherente, si se supone que al reducirse la sustancia el ión hidruro se une con el NO a través del orbital

π^* , de modo que el electrón adicional contribuye a pantallar los electrones s del Fe. Se debe recordar que el orbital π^* participa en el orbital molecular $7e$ (ver figura 2.2.3.), de modo que todo efecto que perturba su población se refleja también sobre el hierro. Asimismo debe tenerse presente que un apantallamiento creciente de los electrones s se traduce, como ya se ha dicho, en un aumento del corrimiento isomérico.

3.3.5. Separación cuadrupolar

La separación cuadrupolar de los picos satélites es prácticamente del mismo orden (0,185 cm/s), dentro de la sensibilidad del equipo y la precisión del método de resolución usados. Este resultado es consistente con la idea que la perturbación está localizada en un punto relativamente alejado del hierro, de modo que el gradiente de campo no se ve mayormente afectado mientras que la densidad s se ve perturbada, por variación del efecto de pantalla.

Esto pareciera ser una confirmación cualitativa al trabajo de Van Woerst puesto que si el producto de reducción fuera el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ debería esperarse una reducción sustancial de la separación cuadrupolar como ya se ha visto en el capítulo anterior para el caso de los nitrosil bis ditiocarbamatos donde también hay un electrón en el orbital $7e$ como en aquella sustancia.