

077
00577

lej.
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"ELECTROQUIMICA ANALITICA DEL COMPLEJO
Ru(III)salenP₃Cl EN EL DMSO"

TESIS

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)

QFB ALEJANDRO BAEZA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

Lista de abreviaturas	i
Resumen	ii
Abstract	iii

Introducción 1

CAPITULO I/ Generalidades.

1.1 Química y electroquímica del rutenio	5
1.1.1 Estados de oxidación	5
1.1.2 Propiedades catalíticas del rutenio	5
1.1.3 Electroquímica del rutenio	6
1.2 Objetivos del presente trabajo.	12
1.3 Principio de los métodos utilizados	
1.3.1 Conceptos generales	14
1.3.2 Electrodo giratorio de disco	17
1.3.3 Voltamperometría cíclica.	20
1.3.4 Electrodo giratorio de disco y anillo	23
1.3.5 Culombimetría a potencial controlado	26

CAPITULO II/ Trabajo experimental.

II.1 Sustancias	
II.1.1 El disolvente	28
II.1.2 El electrolito soporte	28
II.1.3 El compuesto	28
II.2 Materiales y equipos	
II.2.1 Los electrodos	30
II.2.2 Las celdas	31
II.2.3 Los aparatos	36
II.3 Resultados	
II.3.1 Dominio de electroactividad	36
II.3.2 Voltamperometría lineal con el electrodo giratorio de disco de platino	38
II.3.3 Voltamperometría cíclica	44
II.3.4 Voltamperometría lineal con el EGDA	56

II.3.5	Culombimetría a potencial controlado	68
--------	--------------------------------------	----

CAPITULO III/ Discusión, conclusiones y perspectivas.

III.1	Discusión.	
III.1.1	Voltamperometría lineal	71
III.1.2	Voltamperometría cíclica	72
III.1.3	Voltamperometría con el EGDA	72
III.1.4	Culombimetría a potencial controlado	75
III.1.5	Consideraciones químicas	75
III.2	Conclusiones	77
III.3	Perspectivas	79

CAPITULO IV/ Anexos.

IV.1	El disolvente	80
IV.2.1	Determinación del coeficiente de difusión del Ru(III)salenP ₃ Cl.	80
IV.2.2.	Evaluación de $E = f[\log (i - i_{ox}/i_{red} - i)]$ para los sistemas I, II y III.	85
IV.2.3	Curvas de Tafel para los sistemas I, II y III.	86
IV.2.4	Voltamperometría cíclica. Curvas $i_p = f(v^2)$	87
IV.2.5	Evaluación de k^0 de los sistemas I, II y III.	88
IV.2.6	Voltamperometría en régimen convectivo con el EGDA. Curvas $i_d = f(w^2)$ para el disco y para el anillo	89
IV.2.7	Gráficas de $I_A = f(w^2)$ a E_D impuesto	89
IV.2.8	Culombimetría a potencial impuesto	93

<u>BIBLIOGRAFIA.</u>		95
----------------------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

As ϕ ₃	trifenilarsina
BS	base de Schiff
bipy	bipiridina
-(C ₂ H ₅)	radical etilo
C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
EtOH	etanol
EGDA	electrodo giratorio de disco y anillo
ECS	electrodo de calomel saturado
EGM	electrodo de goteo de mercurio
en	etilendiamina
gluc	gluconato
MeOH	metanol
MG	monoglina (1-2 dimetoxietano)
MeCN	acetonitrilo
OTTE	electrodo opticamente transparente
pzl	pirazol
P ϕ ₃	trifenilfosfina
PY	polarografía clásica
py	piridina
fen	fenantrolina
QE	culombimetría a potencial controlado
R	radical alquilo
salen	N,N'-etilen bis(salicilideniminato)
TPP	porfirina
VR	voltamperometría cíclica
VY	voltamperometría lineal (régimen convectivo)
VA	voltamperometría lineal (régimen difusión pura)
VF	voltamperometría diferencial.

RESUMEN.

Se estudió el comportamiento electroquímico del Ru(III)salen $\text{P}\text{O}_3\text{Cl}$ sobre electrodos de platino en el DMSO como disolvente.

Se realizó un estudio sistemático para obtener los parámetros electroquímicos por voltamperometría lineal con el electrodo giratorio, voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal con el electrodo giratorio de disco y anillo (EGDA) y por coulombimetría a potencial controlado.

De las curvas experimentales se derivaron las gráficas de Tafel, los criterios de Nicholson en voltamperometría cíclica, los coeficientes de colección cinéticos con el EGDA y los datos coulombimétricos.

Se encontró que el Ru(III)salen $\text{P}\text{O}_3\text{Cl}$ presenta dos oxidaciones cuasi-reversibles y una reducción cuasi-reversible. Del análisis de los datos se propone un mecanismo del tipo E_nC_n para la primera oxidación y también para la reducción, en consecuencia se propone un mecanismo C_nE_n acoplado a la segunda oxidación del compuesto.

Las implicaciones químicas y electroquímicas que se generan de los resultados, se discuten en el presente trabajo.

ABSTRACT.

Electrochemical behavior of Ru(III)salenP ϕ ₃Cl was studied at Pt electrode in DMSO as solvent.

A systematic study was performed to obtain electrochemical parameters by linear voltammetry with the rotating electrode, cyclic voltammetry, linear voltammetry with the ring-disc rotating electrode (RRDE) and controlled-potential coulometry.

The Tafel plots, the Nicholson criteria in cyclic voltammetry, collection coefficients in RRDE experiments and coulometric data as well, were obtained from the experimental curves.

It was found that Ru(III)salenP ϕ ₃Cl shows two quasireversible oxidations and one quasireversible reduction. From the analysis of the data it is proposed a mechanism of the type E_nC_n for the first oxidation and for the reduction reaction as well, and as a consequence a mechanism of the type C_nE_n is coupled to the second oxidation of the compound.

Chemical and electrochemical implications derived from the results obtained are discussed.

INTRODUCCION.

Existe en la actualidad un gran número de compuestos formados por ligantes orgánicos multidentados y metales de transición. Diversos estudios sobre las propiedades químicas y electroquímicas de estos compuestos de coordinación han demostrado que en ellos pueden estabilizarse diferentes grados de oxidación del metal de transición; esta característica les confiere una gran importancia en catálisis (tanto química como electroquímica) y permite, por otro lado, relacionarlos con el comportamiento de biomoléculas que contienen metales de transición, en procesos biológicos importantes.

En efecto, dentro del grupo de las metaloproteínas y compuestos bioinorgánicos, se encuentran los compuestos corrinoides, de los cuales la vitamina B₁₂ y la hemoglobina son los compuestos de mayor interés ya que participan en reacciones complejas tales como la transferencia de hidrógenos y de grupos metilo en la actividad catalítica de muchas enzimas como por ejemplo la malonil CoA mutasa, la etanol desaminasa, ribonucleótido reductasa y otras (1,2,3). La unión de la hemoglobina al oxígeno en su transporte es bien conocida(1).

Para esclarecer el comportamiento redox del metal en este tipo de compuestos, se ha sintetizado una gran cantidad de compuestos más simples con ligantes multidentados de diversos tipos y que por su comportamiento puedan servir como sistemas modelo.

La aparición de tal cantidad de compuestos de coordinación ha permitido desarrollar líneas de investigación no sólo como compuestos modelo para el estudio de biomoléculas, sino también por su utilidad en reacciones catalíticas y en el estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación. Tal es el caso de los estudios de Gaudemer(112) sobre la catálisis de reducciones orgánicas por cobaloximas, o de los estudios de Schrauzer sobre los mecanismos de fotodesalquilación por alquilcobalaminas (5), o los estudios sobre la estabilidad de complejos multidentados de metales de transición de la primera serie con ligantes polidentados (6,7,8).

Por otro lado ha sido estudiado ampliamente el uso de ftalocianinas, de Fe y Co principalmente, en la electroreducción catalítica del oxígeno como sistema generador de energía (9,10,12,13,14).

La mayoría de estos estudios se han realizado con compuestos de coordinación de metales de la primera serie de transición sobre todo con Fe, Co, Cu y en menor número, con Mn, Ni, Zn, Cr y V.

Sin embargo, de la segunda y tercer series de transición existen pocos compuestos de coordinación con ligantes multidentados. De estas series se pueden encontrar complejos de Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt principalmente.

En efecto, los metales del grupo del platino se caracterizan por su capacidad catalítica en diversas reacciones de óxido-reducción. Tal capacidad catalítica puede modificarse en cuanto a su eficiencia y especificidad si estos cationes con complejados con ligantes orgánicos multidentados.

De los metales del grupo del platino, el rutenio se caracteriza - por tener números de oxidación que van desde 0 hasta VIII, lo cual permite obtener una gran gama de complejos de Ru con ligantes orgánicos multidentados. Tales compuestos son excelentes sistemas modelo para los estudios mencionados anteriormente, y de manera particular para las reacciones catalíticas y electrocatalíticas.

En el caso del rutenio ya se han sintetizado porfirinas de Ru(II) con el fin de obtener evidencias que puedan ser importantes en la comprensión de los mecanismos de las porfirinas biológicas (15).

Los ligantes más empleados con el Ru son la bipyridina y sus alquil derivados, la trifenilfosfina, carbonilos e hidruros (16,17,18,19).

Se han sintetizado compuestos de Ru con ligantes tetradentados del tipo base de Schiff. Ya en 1978 Thornback y Wilkinson sintetizaron compuestos del tipo $Ru(II)BS(P\phi_3)_2$, donde BS es una base de Schiff y $P\phi_3$ es la trifenilfosfina. Las bases de Schiff comunmente empleadas son las siguientes:

salenH ₂	N,N'etilen bis(salicilidenimina)
acetenH ₂	N,N'etilen bis(acetilsalicildenimina)
saltmH ₂	N,N'propilen(bis(salicidenimina)
salpropH ₂	N,N'hidroxipropilen bis(salicilidenimina)

La figura I muestra la estructura de algunos de estos compuestos.

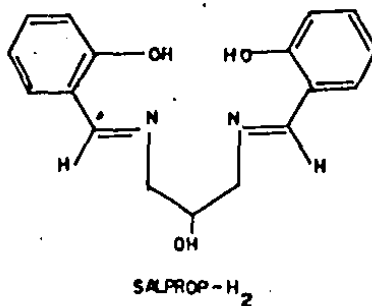
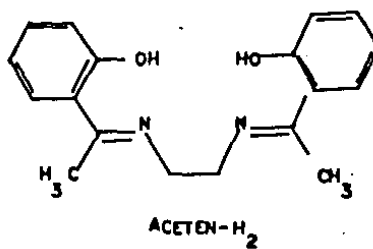
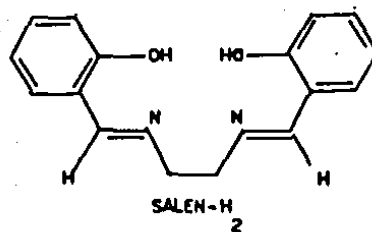


FIG. I) Estructuras de algunos ligantes tetradentados del tipo BS (base de Schiff).

En efecto, en 1979 Ruiz y Gazque sintetizaron los compuestos de ligantes del tipo BS con Ru(III) (21). En particular el ligante salen es interesante ya que confiere propiedades especiales al metal que coordina.

En 1973, Dodd y Johnson estudiaron ampliamente el sistema del Co(III) salen debido a su capacidad de fijar oxígeno en condiciones de presión y temperatura normales (22). Se han estudiado también los sistemas de Mn(III)salen y de Fe(III)salen (24). Por otro lado se ha sugerido la capacidad del salen de estabilizar grados de oxidación superiores de Ru y en consecuencia provocar una alta reactividad del Ru cuando se encuentra en sus grados de oxidación inferiores coordinado con este ligante (25).

Es muy importante indicar que los compuestos de coordinación mencionados tanto de la primera serie como de la segunda y tercera series de transición han sido caracterizados ampliamente desde el punto de vista químico y espectroscópico; sin embargo solo recientemente, y de manera poco sistemática, se han comenzado a estudiar sus propiedades electroquímicas.

De manera general, los fundamentos de la electroquímica analítica y la aplicación de las técnicas electroquímicas permiten profundizar en el estudio de los compuestos de metales de transición con ligantes multidentados. Es posible correlacionar la estructura del complejo con sus propiedades electroquímicas cinéticas y termodinámicas, y en consecuencia inferir sobre la estabilidad relativa de tales compuestos (26,27,28,29). De igual forma es posible determinar el efecto del disolvente en la esfera de coordinación del complejo (30,31,32); la carga del complejo y del metal, las constantes termodinámicas y cinéticas de complejación, el efecto de los sustituyentes sobre la estabilidad del complejo (33,34,35). Por otro lado es factible realizar la síntesis electroquímica de compuestos difíciles de obtener por vía química (85). Finalmente las reacciones al electrodo permiten poner de manifiesto y caracterizar a fondo las reacciones electrocatalíticas de estos complejos.

Considerando todo lo mencionado hasta aquí, se evidencia la importancia que representa el estudio electroquímico de los complejos con ligantes multidentados del rutenio. Por ello se propone este primer trabajo sobre la electroquímica analítica del complejo Ru(III)salen $\text{P}\text{O}_3\text{Cl}$.

1.1 Química y electroquímica del rutenio.

1.1.1 Estados de oxidación.

El Ru es un elemento que pertenece al grupo del platino, al igual que el osmio, el rodio, el iridio y el paladio. Son los elementos más pesados del grupo VIII B (36).

El rutenio es un metal blanco y duro. Es insoluble en los ácidos aunque en agua regia reacciona explosivamente en presencia de clorato de potasio. En hidróxido de potasio se disuelve en forma de rutenato de potasio (K_2RuO_4).

De los elementos del grupo del platino, el rutenio presenta diversos estados de oxidación que van desde 0 hasta VIII.

El estado octavalente es poco estable. El único compuesto estable en este grado de oxidación es el tetróxido de rutenio (RuO_4). El grado de oxidación VII está representado por los perrutenatos, RuO_4^- . Existen varios compuestos de Ru(VI), siendo los principales los rutenatos, RuO_4^{2-} , y los complejos rutenilos, $[RuO_2Cl_4]^{2-}$. De rutenio(V) se conocen solo el pentafluoruro de rutenio y algunos óxidos del tipo $K_2O \cdot 3Ru_2O_5$. El Ru(IV) presenta un mayor número de compuestos debido a la alta estabilidad del Ru en este estado de oxidación, encontrándose entre otros el RuO_2 , el $Ru(H_2O)_6^{4+}$, el RuS_2 , el $Ru(SO_4)_2$ y el $[RuCl_6]^{2-}$. De igual forma el Ru(III) presenta una gran cantidad de compuestos simples, acuocomplejos, nitrato, carboxilato, etc., así como en compuestos donde el ligante es el nitrosilo, las fosfinas, las arsinas y las estibinas. El Ru(II) también es estable con ligantes del tipo de las trifenilfosfinas, arsinas y las estibinas, así como con ligantes multidentados del tipo BS (16). El Ru(I) se encuentra representado por los halogenuros de carbonilo y el estado de oxidación 0 lo está por compuestos con carbonilos o fosfina.

En general los estados de oxidación 0, I y VII son los más inestables siendo los más estables los estados de oxidación II, III, IV y VI (37).

1.1.2 Propiedades catalíticas del Ru.

El rutenio ha sido empleado extensamente en forma de diversos compuestos en reacciones catalíticas (38).

En reacciones de hidrogenación se han empleado compuestos de rutenio que contienen como ligantes a fosfinas y carbonilo, difenilfosfinas y cloruros, hidruros y carbonilos.

Los sustratos utilizados son principalmente alquenos, aldehidos, cetonas, ácidos carboxílicos alfa y beta insaturados, olefinas alifáticas, aromáticas y cíclicas. Es posible la hidrogenación de benceno a ciclohexano empleando aleaciones de Ru-Fe, así como la hidrogenación selectiva de arenos empleando complejos de Ru-hidruro aniónicos.

En la producción de hidrocarburos sintéticos han sido empleados - compuestos de rutenio. Reacciones de isomerización son catalizadas por compuestos de rutenio que contienen como ligantes fosfinas y carbonilos. Este tipo de compuestos se ha empleado también en la catálisis de reacciones de carbonilación e hidroformilación.

En general los compuestos de Ru(II) con ligantes como la trifenilfosfina, carbonilos e hidruros, se han empleado extensamente en reacciones catalíticas homogéneas. Pocos compuestos de Ru(III) han sido estudiados en este campo.

Los complejos neutros, catiónicos y aniónicos de coordinación empleados por su actividad catalítica, han sido bien caracterizados química y espectroscópicamente.

1.1.3 Electroquímica del Ru.

Ya desde los años cincuentas se pueden encontrar datos polarográficos y voltamperométricos de sistemas simples del rutenio. La siguiente tabla muestra algunos sistemas estudiados por polarografía y voltamperometría en este período:

sistema	$E_{1/2}$ (V/ECS)	año - referencia
Ru(III) / Ru(II)	-0.09	1951 (39)
$\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 / \text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	0.26	1952 (40)
$\text{RuCl}_3 / \text{RuCl}_2 + \text{Ru}$	-0.79	1955 (41)
$\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+ / \text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0.22	1958 (42)
$\text{Ru}(\text{gluc})_x^- / \text{Ru}(\text{gluc})_x^{(x-1)}$	-0.67	1959 (43)

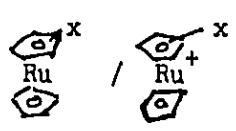
sistema*	electrodo- $E_{1/2}$ (V/ECS)	año - referencia
Ru(III) / Ru(IV)	Au 1.4	1950 (44)
Ru(VI) / Ru(VII)	Pt 1.0	1954 (45)
Ru(VIII) / Ru(III)	Pt -0.7	1954 (46)
Ru(III) / Ru(VIII)	Pt 1.5	1956 (47)

*Todos los sistemas corresponden a óxidos de rutenio estudiados en medio acuoso.

En los años sesentas se observa que no aumenta notablemente el número de trabajos aunque se puede observar ya el estudio de complejos mixtos y el empleo de disolventes no acuosos:

sistema	técnica - disolvente	año - referencia
$\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} / \text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	PY H_2O	1962 (48)
$\text{Ru}(\text{II}) / \text{Ru}(\text{III})$	VR ác. toluol-sulfónico	1966 (49)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ru}(\text{I})(\text{CO})_2]_2 / 2\text{Ru}^-$	VY MG	1966 (50)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ru}(\text{O})(\text{CO})_2]\text{Na} / -$	VY MG	1966 (51)
$\text{Ru}(\text{OH})_3 / \text{Ru} + 3\text{OH}^-$	PY H_2O	1967 (52)
$\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_5]_2\text{N}_2 /$		
$\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_5]_2\text{N}_2$	VY H_2O	1968 (53)

Del año de 1971 al año de 1979 el número de trabajos reportados aumenta considerablemente:

sistema	técnica - disolvente area	año - referencia
	PY, VY MeCN	1971 (54)
$\text{Ru}(\text{II})(\text{bipy})_3 / \text{Ru}(\text{bipy})_3^+$	VR MeCN	1972 (55)
$\text{Ru}((\text{bipy})_3^0 / \text{Ru}(\text{bipy})_3^-)$	estabilización de grado de oxidación.	
$\text{Ru}(\text{II})(\text{TPP})\text{CO}(\text{py}) /$ $\text{Ru}(\text{II})(\text{TPP})(\text{py})_2 / \text{Ru}(\text{III})$	VR CH_2Cl_2 estabilización de grados de oxidación.	1973 (15)
$(-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Br} /$ $[(-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Ru}]_2$	PY, QE MeCN ídem.	1973 (56)
bis[2,6-di(3piridil)piridin] $\text{Ru}(\text{II})\text{bisClO}_4 /$	VA, QE MeCN ídem.	1973 (57)

sistema	técnica - disolvente area .	año - ref.
MeCN(py)octaetilporfirin- Ru(III) / -	VR MeCN	1973 (58)
Ru(bipy) ₃ ²⁺ / Ru(bipy) ₃ ⁺ Ru(bipy) ₃ ³⁺ / Ru(bipy) ₃ ³⁺ Ru(bipy) ₃ ³⁺ / Ru(bipy) ₃ ³⁺	PY,VR DMF efecto del sustituyente sobre E ₁ .	1975 (18)
RuO ₂	VR H ₂ O Reducción de O ₂ .	1977 (59)
Ru(III)(SCN) ₆ ³⁻	PY H ₂ O Reducción catalítica del H ⁺ .	1977 (60)
Ru(III)(NH ₃) ₂ (bipy) ₂ ³⁺ / Ru(NH ₃) ₂ (bipy) ₂ ²⁺	VR - estabilización de grados de oxidación	1979 (61)
Ru(III)-flavina	VR H ₂ O compuesto modelo para flavonoides.	1979 (62)
Ru(III)(fen) ₃ ²⁺	VR MeCN estabilización grados	1979 (63)
Ru(III)(bipy) ₃ ²⁺	VR MeCN electrochemiluminiscencia, Mecanismos EC.	1979 (64)
cis[(bipy) ₂ -Ru(III) - -N ⁺ ⊖-⊖N ⁺ -CH ₃] ₂ ⁴⁺	VR - estabilización de grados redox .	1979 (65)
Ru(III)difenilfosfinanisol) ₂ ⁻ Cl ₂ /Ru(difenilfosfinanisol) ₂	VR EtOH efecto del ligante.	1979 (66)
Ru(III)(bipy) ₃ ²⁺	VR MeCN electrodos modificados	1979 (67)
Ru(III)(bipy) ₂ Cl ₂	VR MeCN ídem.	1979 (68)

sistema	técnica - disolvente area .	año - ref.
$\text{RuO}_2 \cdot \text{Ti}$	VR, VY H_2O	1979 (69)
$[\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_5(\text{O}_2\text{CR})]^{2+}$	PY H_2O efecto del ligante .	1979 (70)
$\text{Ru}(\text{III})\text{P}\phi_3\text{Cl}_3$	VR CH_2Cl_2 ídem.	1979 (71)
$\text{Ru}(\text{II})$ -alqueno	VR MeCN electrosíntesis	1979 (72)
$[\text{Ru}(\text{II})\text{H}(\text{MeOH})_3(\text{P}\phi_3)_2]\text{BF}_4$	VR, QE MeCN efecto del ligante	1979 (73)
$\text{Ru}(\text{II})(\text{bipy})_2(\text{pzl})_2$	VR, QE MeCN ídem.	1979 (74)
$\text{Ru}(\text{II})(\text{TPP})(\text{P}\phi_3)_2$	VR - descarboxilación catalítica.	1979 (75)
$[\text{Ru}_2(\text{II})\text{Cl}_6(\text{As}\phi_3)_3]^{4-}$	VR - efecto del ligante	1979 (76)

En los años ochenta también hay una gran cantidad de trabajos fundamentalmente sobre las mismas líneas de trabajo sin mucha diversidad de compuestos de rutenio empleados. Se muestran algunos trabajos correspondientes a este período:

sistema	técnica - disolvente area	año - ref.
$\text{RuO}_2 / \text{TiO}_2$	VR, VY NaOH 1F electrocatalisis-de-OH ⁻	1980 (77)
$\text{Ru}(\text{IV})(\text{bipy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)^{2+}$	VR, QE H_2O electrocatalisis orgánica EC ₁ C.	1980 (78)
$\text{Ru}(\text{III})(\text{en})_4\text{Cl}_2$	VR, QE H_2O efecto del ligante	1980 (79)

sistema	técnica - disolvente area .	año - ref.
$\text{Ru(II)(bipy)}_2\text{NH}_3(\text{NO}_2)]^+$	VR, QE MeCN efecto del ligante	1980 (80)
$\text{Ru(II)(NH}_3)_4\text{flavin}(\text{PF}_6)$	VR, OTTLE H ₂ O modelo de flavin ² enzimas	1980 (81)
$\text{Ru(II)(bipy)}_2(\text{py})(\text{NO})^{3+}$	VR, QE MeCN electrocatalisis de MeOH	1980 (82)
$\text{Ru(II)(4-Et}_3\text{P-bipy)}_3]^{5+}$	VR MeCN efecto del ligante.	1980 (83)
Ru(II)(TPP)(py)CO	VR, QE CH ₂ Cl ₂ electrosíntesis.	1980 (84)
$\text{Ru(II)(bipy)}_4\text{-4'-(CO}_2\text{Et)}_2]^{2+}$	VR MeCN efecto del ligante	1980 (19)
$\text{Ru(II)Cl}_2(\text{CO})_2\text{P}\phi_3$	VR, PY CH ₂ Cl ₂ efecto del ligante electrosíntesis.	1981 (85)
$\text{Ru(II)(bipy)}_3/\text{Ru(III)(bipy)}_3$	VY, EGDA H ₂ O dosificación de oxalatos por mecanismo E ₁ C _i .	1983 (87)
$\text{Ru(II)(bipy)}_2(\text{py})_2]^{2+}$	VR DMF mecanismo de la reducción	1984 (88)
$(\text{NH}_2)_5\text{Ru(II)(pz)Ru(II)(CN)}_5$	VR H ₂ O influencia del ligante y de la unión Ru-Ru .	1985 (89)

De todos los sistemas mostrados se puede observar que hay un incremento en los estudios electroquímicos de compuestos de coordinación del rutenio con ligantes diversos para determinar su estabilidad y poder establecer sus posibles usos en síntesis y en reacciones catalíticas.

Se puede observar también que para los compuestos de rutenio con

ligantes multidentados se han establecido algunas características voltamperométricas principalmente en el caso de la coordinación con la bipyridina y sus derivados.

Es interesante comentar los trabajos de A.J. Bard (17) donde reporta los potenciales de pico obtenidos por voltamperometría cíclica en acetonitrilo de cuatro complejos de rutenio II y o-fen, bipy, 2,4,6 tripiridil-s-triazina y con la terpiridina. En dicho trabajo se muestran algunos datos obtenidos con el electrodo giratorio de disco y anillo y por coulombimetría a potencial controlado. A.J. Bard concluye sobre la estabilidad relativa de los ligantes estudiados sólo en forma cualitativa. Posteriormente en 1983 (87) estudia el comportamiento electroquímico del compuesto Ru(II)(bipy)_3 . En estos estudios la electrogeneración de Ru(III)(bipy)_3 es aprovechada por Bard para hacer reaccionar el oxalato en medio acuoso con el compuesto electrogenerado en un mecanismo del tipo EC. La reacción química seguida de la electroquímica genera luminiscencia, la cual es aprovechada para la dosificación del oxalato en diversas muestras. Estos trabajos muestran una primera etapa de estudios donde se conoce el comportamiento electroquímico del Ru(II) con varios ligantes, posteriormente en una segunda etapa y con base a los resultados de estabilidad puestos de manifiesto en la primera etapa, se ahonda en el estudio de las reacciones químicas acopladas por medio de técnicas más versátiles que permitan caracterizar en detalle los fenómenos asociados a la reacción electródica y en consecuencia proponer sistemas aplicados a la resolución de problemas de análisis, síntesis o caracterización de los compuestos de coordinación.

En efecto, el comportamiento de los sistemas electroquímicos en que participan los complejos de coordinación, puede conocerse a fondo si se les estudia sistemáticamente, primero por medio de técnicas básicas que arrojen un perfil general de su estabilidad al electrodo y posteriormente por la profundización de las técnicas para caracterizar los mecanismos asociados a los sistemas.

ligantes multidentados se han establecido algunas características voltamperométricas principalmente en el caso de la coordinación con la bipyridina y sus derivados.

Es interesante comentar los trabajos de A.J. Bard (17) donde reporta los potenciales de pico obtenidos por voltamperometría cíclica en acetonitrilo de cuatro complejos de rutenio II y o-fen, bipy, 2,4,6 tripiridil-s-triazina y con la terpiridina. En dicho trabajo se muestran algunos datos obtenidos con el electrodo giratorio de disco y anillo y por coulombimetría a potencial controlado. A.J. Bard concluye sobre la estabilidad relativa de los ligantes estudiados sólo en forma cualitativa. Posteriormente en 1983 (87) estudia el comportamiento electroquímico del compuesto Ru(II)(bipy)_3 . En estos estudios la electrogeneración de Ru(III)(bipy)_3 es aprovechada por Bard para hacer reaccionar el oxalato en medio acuoso con el compuesto electrogenerado en un mecanismo del tipo EC. La reacción química seguida de la electroquímica genera luminiscencia, la cual es aprovechada para la dosificación del oxalato en diversas muestras. Estos trabajos muestran una primera etapa de estudios donde se conoce el comportamiento electroquímico del Ru(II) con varios ligantes, posteriormente en una segunda etapa y con base a los resultados de estabilidad puestos de manifiesto en la primera etapa, se ahonda en el estudio de las reacciones químicas acopladas por medio de técnicas más versátiles que permitan caracterizar en detalle los fenómenos asociados a la reacción electródica y en consecuencia proponer sistemas aplicados a la resolución de problemas de análisis, síntesis o caracterización de los compuestos de coordinación.

En efecto, el comportamiento de los sistemas electroquímicos en que participan los complejos de coordinación, puede conocerse a fondo si se les estudia sistemáticamente, primero por medio de técnicas básicas que arrojen un perfil general de su estabilidad al electrodo y posteriormente por la profundización de las técnicas para caracterizar los mecanismos asociados a los sistemas.

1.2 *Objetivos del presente trabajo.*

De la información encontrada en la literatura se puede observar que:

a) Son pocos los complejos de rutenio con ligantes multidentados que han sido estudiados tanto en agua como en disolventes apróticos. De hecho los compuestos estudiados han sido prácticamente derivados del Ru(II) con la bipyridina en acetonitrilo o dimetilformamida, ninguno en dimetilsulfóxido.

b) Estos estudios no han sido realizados de manera sistemática desde el punto de vista electroquímico.

En efecto, la mayoría de los estudios electroquímicos han sido realizados para obtener algunos parámetros que arrojen evidencias sobre la estabilidad relativa de los diversos compuestos, por lo que van acompañados principalmente de estudios espectroscópicos. Es por ello que sólo se emplean un par de técnicas para obtener parámetros como potenciales de media onda o potenciales de pico en voltamperometría cíclica, sin profundizar en la naturaleza de la reacción o reacciones químicas y electroquímicas involucradas.

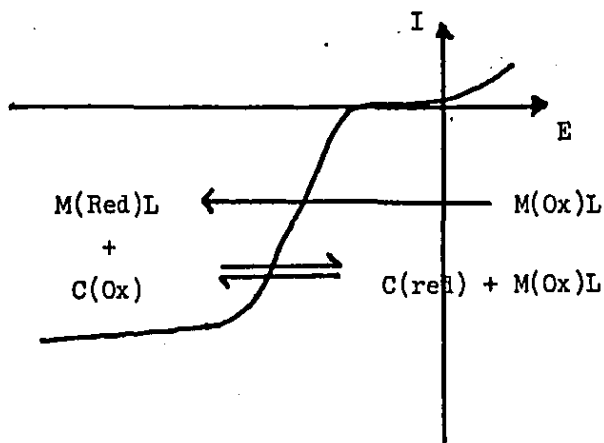
c) No hay información electroquímica en cuanto a parámetros cinéticos de estos complejos para caracterizar su estabilidad.

Prácticamente todos los trabajos emplean técnicas como la polarografía, la voltamperometría cíclica o voltamperometría en régimen de difusión convectiva. Los pocos trabajos que emplean coulombimetría y el electrodo giratorio de disco y anillo, lo hacen de manera cualitativa. Prácticamente no hay trabajos sobre el comportamiento de los compuestos bajo una serie de técnicas en conjunto. No hay trabajos sobre técnicas cronopotenciométricas o cronoamperométricas.

En ningún trabajo se encuentran reportados valores de constantes de transferencia de carga (k^0), ni valores de coeficientes de transferencia de carga que permitan una caracterización más completa de los sistemas electroquímicos.

d) Por el tipo de reacciones catalizadas por los complejos de rutenio, es posible considerar la existencia de intermediarios con enlace Ru-C en posición axial al plano de coordinación. Este coordinación ha si-

do observado en el caso del complejo de Co(II)salen (4), donde un estudio sistemático del comportamiento electroquímico de este complejo y de la estabilidad de la unión metal-carbono ha permitido emplearlo en reacciones electrocatalíticas de reducción de compuestos orgánicos. La estabilidad de esta unión depende del grado de oxidación del metal, de la naturaleza del ligante y de la naturaleza del compuesto orgánico. En principio, la reducción y oxidación electroquímica de estos complejos permite su potencial utilización en reacciones electrocatalíticas como se ejemplifica en el siguiente esquema:



La producción de C_{red} dependerá de la aparición de $M_{\text{red}}L$ y éste del potencial al que se genera, potencial que puede seleccionarse en función del ligante, del estado redox del metal y de las condiciones electroquímicas usadas.

En el presente trabajo se propone un primer estudio sobre la electroquímica analítica del complejo $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$.

En este primer estudio se pretende:

a) Establecer el medio reaccional adecuado. Esta parte comprende la elección del disolvente de trabajo, el electrolítico soporte, las celdas, los electrodos y los equipos necesarios.

b) Aplicar las diversas técnicas electroquímicas al estudio sistemático de los sistemas redox del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ que permitan dar un perfil básico de su comportamiento: voltamperometría en régimen de difusión convectiva; voltamperometría lineal con electrodo giratorio de disco y anillo y coulombimetría a potencial controlado.

c) A partir de los resultados obtenidos con las diversas técnicas, inferir las características y los parámetros que definen a los sistemas del Ru(III)salen $\text{P}\phi_3\text{Cl}$: reversibilidad de los sistemas, coeficientes de difusión, coeficientes de transferencia de carga, número de electrones intercambiados, coeficientes cinéticos de captura. Con base a tales criterios establecer la estabilidad relativa de los estados de oxidación del Ru(III)salen $\text{P}\phi_3\text{Cl}$ en el medio reaccional elegido.

1.3 Principio de los métodos utilizados.

1.3.1 Conceptos generales.

En términos muy simplistas se puede proponer que cuando se sumerge un conductor metálico M^0 a una disolución de una especie M^{n+} de concentración C_0 , se establece una condición de equilibrio que puede caracterizarse por un potencial de equilibrio predecible por las relaciones de Nernst de 1881 y por la ausencia de una corriente de electrólisis. Esta condición de equilibrio garantiza la invariabilidad en el tiempo de la concentración C_0 en toda la disolución, aún en las cercanías del electrodo.

Esta condición de equilibrio se puede alterar perturbando el sistema, al imponer un potencial diferente al potencial de equilibrio. El sistema responde a esta perturbación para establecer un nuevo equilibrio mediante la oxidación o la reducción de la especie M^0 o M^{n+} . Se establece un estado de transición caracterizado por un intercambio de electrones en la superficie del electrodo si la energía de potencial es suficientemente alta para que ello ocurra, y por la aparición de un régimen de transporte de cargas y por la aparición de un gradiente de concentración si M^{n+} es la especie que se consume, del electrodo al seno de la disolución. En este momento la velocidad del proceso se manifiesta en la aparición de una corriente de electrólisis, función del potencial impuesto al electrodo. El estado de transición perdura durante el tiempo en que la perturbación al sistema se mantiene.

Esta corriente de electrólisis está determinada por: i) el transporte de las especies electroactivas de y hacia el electrodo; ii) el intercambio de los electrones en la superficie del electrodo; iii) de las reacciones químicas en disolución de la especie que se electroliza o de las especies generadas al electrodo, así como los equilibrios de adsorción sobre la superficie del electrodo de tales especies.

Con respecto al intercambio de electrones, es éste el que limita la velocidad del proceso electroquímico el inicio . La cinética de intercambio de electrones involucra fenómenos de interfase y depende fundamentalmente de la naturaleza y del estado de la superficie del electrodo y de las características fisicoquímicas de la especie electroactiva y de su estado de solvatación.

En cuanto al transporte de materia, es necesario establecer y controlar los parámetros experimentales de llegada de material electroactivo al electrodo. Son tres formas de transporte de materia al electrodo:

i) la migración; ii) la convección y iii) la difusión.

La migración se controla llevando a un mínimo la fracción de la corriente de migración que aporta la especie electroactiva a la corriente de migración total, por medio del uso de electrolitos inertes o soportes. El transporte por convección se controla de dos maneras: a) el emplear - electrodos fijos y mantener a la disolución sin agitación, se tiene una convección prácticamente nula; y b) al imponer un régimen hidrodinámico mediante la agitación controlada de la disolución, lo que se obtiene con mayor precisión al utilizar electrodos giratorios. Finalmente el transporte por difusión está determinada por la capacidad de la especie de difundir y por las características del disolvente que solvata a esta especie. Por supuesto la corriente de difusión dependerá del gradiente de concentración que se genera por la electrólisis el cual está determinado por la magnitud del potencial impuesto y del régimen convectivo empleado. Afortunadamente se conoce la relación causal de la difusión de las especies establecida desde 1855 por Fick.

Ciertamente una vez mantenidas constantes las formas de transporte por migración y por convección, las leyes de Fick nos permiten proponer relaciones teóricas para caracterizar la corriente de electrólisis y la concentración de las especies en el estado de transición. Experimentalmente las condiciones que permiten evaluar de manera relativamente fácil el régimen de difusión de las especies son el empleo de microelectrodos de geometría conocida tales como discos, anillos o electrodos esféricos ya sean giratorios o inmóviles.

De manera general, según la forma de transporte de materia, pueden considerarse dos grandes grupos de métodos electroanalíticos: los métodos en régimen de difusión convectiva y los métodos en régimen de difusión pura.

En los primeros, la difusión de las especies se verifica en condiciones de estado permanente o *steady state*, i.e. la velocidad de consumo al electrodo es igual a la velocidad de difusión al electrodo de las especies electroactivas. El uso de microelectrodos garantiza la permanencia del gradiente de concentración establecido. El estado de transición se mantiene invariante para una perturbación del sistema dada. En los segundos métodos, el estado de transición cambia rápidamente y hay necesidad de cambiar de perturbación al sistema para definir un nuevo estado de transición y garantizar el flujo de corriente de electrólisis. En tal estado - la corriente de electrólisis ahora es un reflejo de los fenómenos de difusión solamente de las especies .

Evidentemente, dependiendo del tipo de régimen de que se trate y de las variables que se midan dependerá el tipo de método analítico que se emplea: dentro de los métodos de régimen de difusión convectiva tenemos, entre otros, la voltamperometría con electrodos giratorios y la voltamperometría con el electrodo giratorio de disco y anillo. La polarografía se puede considerar un método en condiciones de estado estacionario. La voltamperometría lineal y cíclica con electrodos fijos, la cronopotenciometría y la cronoamperometría, son métodos en régimen de difusión pura.

El empleo de un régimen o de otro depende de la información electroquímica que se desea obtener o que se necesita para definir a un sistema. Los métodos electroquímicos son complementarios y no excluyentes entre sí.

En consecuencia, para un sistema electroquímico definido para un régimen de difusión dado, para un sistema de electrodos determinado es posible inferir sobre la cinética de la reacción electródica y de las posibles reacciones químicas acopladas.

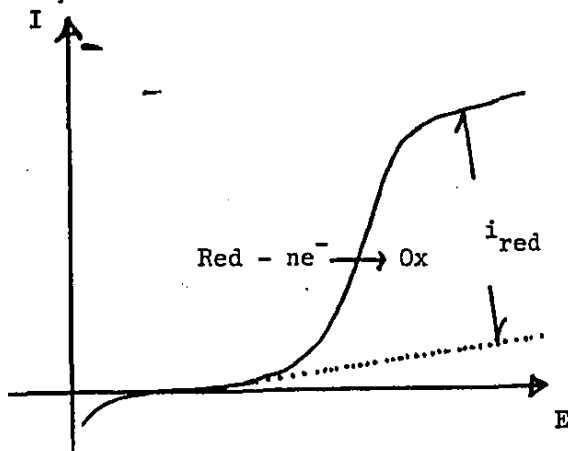
Finalmente cabe mencionar que el establecimiento del estado de transición genera la aparición de una zona intermedia entre el electrodo y la disolución en la cual se realizan los fenómenos de difusión así como los fenómenos de intercambio de electrones y de reacciones químicas acopladas.

Puesto que se conocen las relaciones de intensidad de corriente, potencial y concentración para los regímenes de difusión pura y convectiva, es posible inferir los parámetros electroquímicos en la zona de interfase electrodo-disolución por la medición experimental de la corriente y del potencial, una vez establecidas las condiciones experimentales de medida.

1.3.2 Electrodo giratorio de disco.

El empleo de este electrodo permite establecer un régimen de estado permanente de difusión convectiva relativamente en corto tiempo y de manera reproducible. En tales condiciones Karman indicó de manera precisa las ecuaciones que permiten establecer el régimen de difusión y el perfil de concentración de las especies electroactivas de la disolución al electrodo (91,92,93).

Para una velocidad de giro del electrodo determinada, el tipo de curvas que se obtiene para una especie que se oxida de concentración C_0 , es el siguiente:



Estas curvas están caracterizadas por un potencial de media onda ($E_{1/2}$) y una corriente límite de difusión i_{red} .

Ya en 1942 V.G. Levich encontró la relación entre la intensidad de corriente en condiciones de difusión límite y los parámetros del electrodo y de la disolución (94). En efecto la ecuación de Levich establece que:

$$i_d = 0.620 n F A D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^*$$

donde: i_d = corriente límite de difusión (amperios) .

n = número de electrones intercambiados.

F = valor del faraday (96500 culombios/mol).

A = area del electrodo (cm^2).

D_0 = coeficiente de difusión (cm^2/s).

ω = velocidad de giro del electrodo (rad/s).

ν = viscosidad cinemática del disolvente (cm^2/s).

C^* = concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3).

De la ecuación de Levich se observa que la dependencia de la corriente límite de difusión guarda una relación lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de giro. Esta dependencia permite corroborar que para una reacción electroquímica, la corriente medida obedece a un régimen de difusión convectiva y en consecuencia es posible inferir el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva si se conocen las características del disolvente y la geometría del electrodo y viceversa.

Por otro lado, este tipo de curvas permite obtener información sobre la cinética de las reacciones electroquímicas.

Si la cinética de la reacción electroquímica corresponde a un sistema rápido es posible definir a esta reacción por la relación de Nernst (91,92):

$$E = E_1 + \frac{0.06}{ne^-} \log \frac{[i - i_{ox}]^a}{[i_{red} - i]^b}$$

donde i_{ox} e i_{red} son las corrientes límites de difusión de la forma reducida y oxidada, a y b son los coeficientes estequiométricos de la reacción electroquímica. Para un sistema rápido la función de E contra el término logarítmico permite evaluar el número de electrones si la pendiente de esta función se ajusta al valor de $0.059/ne^-$.

Realmente a medida que el sistema sea más rápido, más válido y exacto será emplear la relación anterior para evaluar el número de electrones intercambiados. De hecho la aproximación anterior supone que el intercambio de electrones en la superficie del electrodo se realiza bajo una cinética heterogénea rápida y que se alcanza rápido un estado de equilibrio. Sin embargo el intercambio no siempre es instantáneo y se requiere con frecuencia una energía adicional para establecer de manera evidente el estado de transición.

Ya en 1905 Tafel establece una relación entre el potencial de equilibrio, el potencial impuesto y la corriente de electrólisis:

$$\eta = a + b \ln i$$

donde $\eta = E_{imp.} - E_{eq.}$ o sobretensión, a y b son parámetros que dependen del sistema electroquímico.

Posteriormente en 1924 Butler y Audebert, y en 1930 M. Volmer (95, 96,97), establecen las relaciones cuantitativas encontradas empíricamente por Tafel.

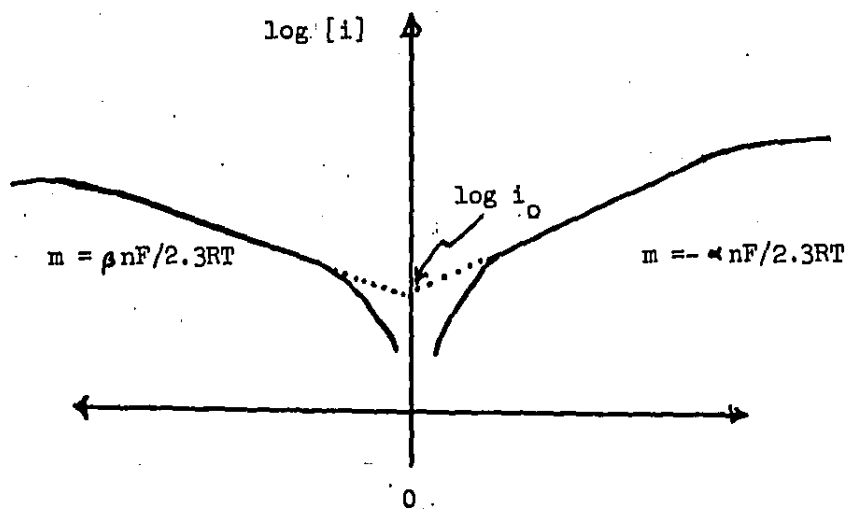
Esta relación se conoce como la ecuación de Butler-Volmer en la cual se establece que:

$$i = i_0 [e^{\beta n f \eta} - e^{-\alpha n f \eta}]$$

donde i_0 es la corriente de intercambio, f representa a RT/F , α es el coeficiente de transferencia de carga para la reducción y β es el coeficiente de transferencia de carga para la oxidación.

Para valores de η muy grandes en sentido catódico o anódico predomina solo un término de la ecuación de Butler-Volmer y por tanto es posible expresarla en la forma propuesta por Tafel. En la práctica pueden obtenerse las gráficas E vs. $\log i$ en lugar de las curvas de η vs. $\log i$, que corresponden a rectas en la zona limitada por la transferencia electrónica. Tanto las curvas E vs. $\log i$ como las rectas η vs. $\log i$ en esta zona tienen la misma pendiente para un sistema dado, pero su ordenada al origen evidentemente cambia en consecuencia se tendrán en el caso de las primeras valores diferentes al valor real de \log de i_0 para esta ordenada al origen. De estas curvas experimentales se pueden evaluar los valores de αn y de βn de las pendientes de las rectas que se obtienen. La evaluación de i_0 requiere del conocimiento del E_{eq} .

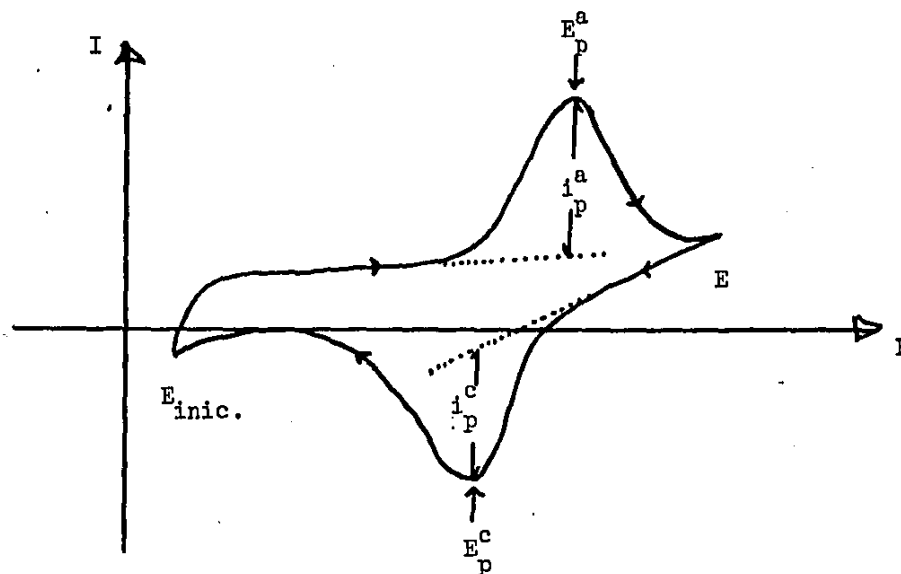
La siguiente figura muestra la forma de las curvas que se obtienen (92):



1.3.3 Voltamperometría cíclica.

En este método el estado de transición se establece por la imposición del potencial desde el potencial de equilibrio haciéndolo variar linealmente con el tiempo (a velocidad constante), hasta un valor de potencial llamado potencial de inversión (E_a) a partir del cual se varía nuevamente el potencial hasta regresar al potencial inicial (a una velocidad que puede o no ser la misma que en la primera parte). El electrodo se mantiene inmóvil y la disolución no se agita, por lo que la corriente registrada es un reflejo de los fenómenos de transferencia de carga y de los fenómenos de la difusión pura de las especies que se consumen o generan al electrodo.

El tipo de curvas que se obtiene es el siguiente:



Estas curvas están caracterizadas por un potencial de pico anódico y catódico, y por una corriente de pico anódica y catódica para un sistema redox determinado. Estos parámetros permiten inferir las propiedades cinéticas de los sistemas y de las reacciones químicas eventualmente acopladas al intercambio de electrones.

Ya en 1948 A. Ševičk y J. E. Randles (98,99), demostraron que la corriente de pico de los sistemas controlados por la difusión son una función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. Tal relación viene dada por la ecuación de Randles-Ševičk:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C^*$$

donde:

i_p = corriente de pico (amperios).

n = número de electrones intercambiados.

A = superficie del electrodo (cm^2).

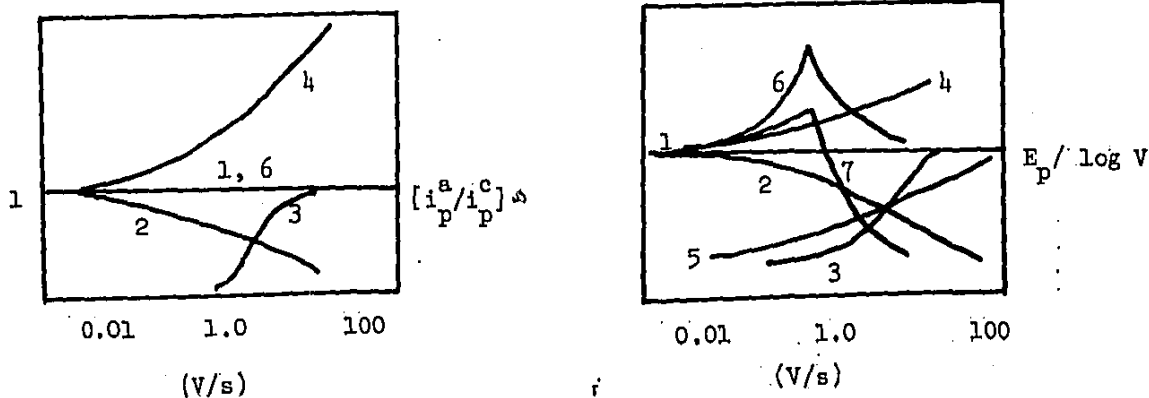
D_0 = coeficiente de difusión (cm^2/s).

v = velocidad de barrido de potencial (V/s).

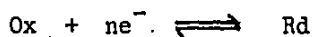
C^* = concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3).

Los parámetros obtenidos en voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido ponen en evidencia la naturaleza de las reacciones electroquímicas. En 1965 R. Nicholson e I. Shain (100), analizaron las relaciones de corriente de pico y potenciales de pico con la velocidad de barrido de potencial.

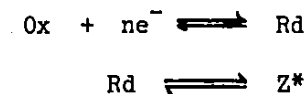
En efecto estas relaciones llevan a establecer criterios cinéticos sobre las reacciones electroquímicas que pueden involucrar reacciones químicas acopladas. Las siguientes figuras muestran estas relaciones para diversos mecanismos (101):



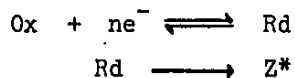
1.- Reacción electroquímica reversible: E_r .



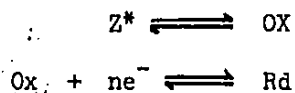
- 2.- Reacción electroquímica reversible seguida de una reacción química reversible: $E_r C_r$.



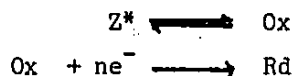
- 3.- Reacción electroquímica reversible seguida por una reacción química irreversible: $E_r C_i$.



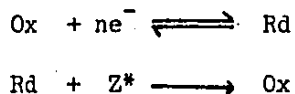
- 4.- Reacción electroquímica reversible precedida por una reacción química reversible: $C_r E_r$.



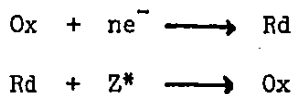
- 5.- Reacción electroquímica irreversible precedida por una reacción química irreversible: $C_r E_i$.



- 6.- Reacción electroquímica reversible seguida por una reacción química irreversible en un mecanismo catalítico: $E_r C'_i$.



- 7.- Reacción electroquímica irreversible seguida por una reacción química irreversible: $E_i C'_i$



* En todos los casos Z no es una sustancia electroactiva.

Por otro lado la constante heterogénea de transferencia de carga puede relacionarse con la diferencia de potenciales de pico, la velocidad de barrido y el coeficiente de difusión.

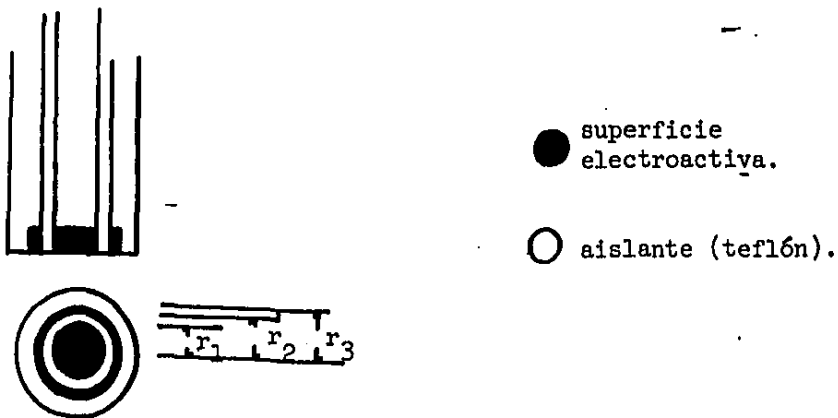
Nicholson en 1965 (102) estableció la siguiente relación:

$$k^0 = \gamma (\pi n F v D_0 / RT)^{1/2}$$

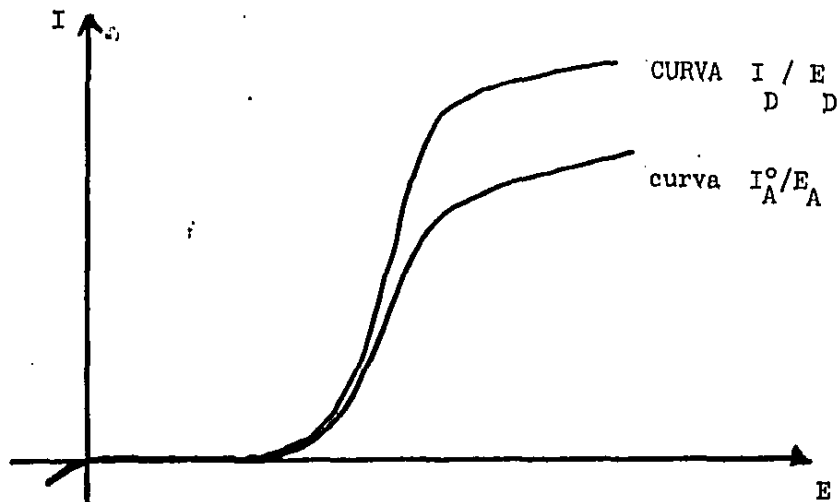
donde γ es una función que depende del ΔE_p y cuyos valores han sido evaluados por Nicholson (102).

1.3.4. Electrodo giratorio de disco y anillo.

El electrodo giratorio de disco y anillo está constituido por un electrodo central de disco y a una cierta distancia se encuentra un segundo electrodo en forma de anillo:



Este electrodo permite obtener un régimen de difusión convectiva para el disco, para el anillo o para ambos. El tipo de curvas que se obtiene es el mismo que con el electrodo giratorio de disco solo. La siguiente figura muestra sobre la misma gráfica la curva obtenida solo al disco y solo al anillo:



El aporte de materia al anillo se efectúa por difusión convectiva pero no tan solo en dirección lineal normal a su superficie, sino también en forma radial, lo cual lo hace más sensible a las especies electroactivas; sin embargo, como se utiliza un anillo de superficie menor a la del disco, la intensidad de corriente detectada es menor. La relación I_D e I_A^0 depende exclusivamente de los radios de los electrodos (92):

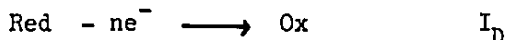
$$\beta = (r_3 - r_1)^3 - (r_2 - r_1)^3$$

por lo que:

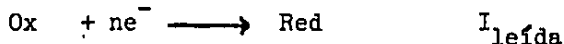
$$I_A^0 = \beta^{2/3} I_D$$

La presencia de dos electrodos permite obtener mas información sobre las especies generadas al electrodo y en consecuencia sobre su estabilidad. En efecto en 1959 A. Frumkin y L. Nekrazov desarrollaron este electrodo - para detectar intermediarios inestables en las reacciones electroquímicas (103).

En los experimentos llamados de colección se impone un potencial al disco en el cual ocurre una reacción electroquímica con una velocidad que corresponde a I_D , por ejemplo una oxidación:



si al anillo se imponen potenciales donde ocurra la reacción electroquímica inversa:



obtendremos al anillo una corriente que equivale a la corriente de electrólisis de Red proveniente del disco. Esta corriente (I_A) se suma algebraicamente a la corriente que presenta el anillo antes de que se imponga cualquier potencial al disco (I_A^0), i.e. $I_D=0$, obteniendose una corriente $I_{\text{leída}}$.

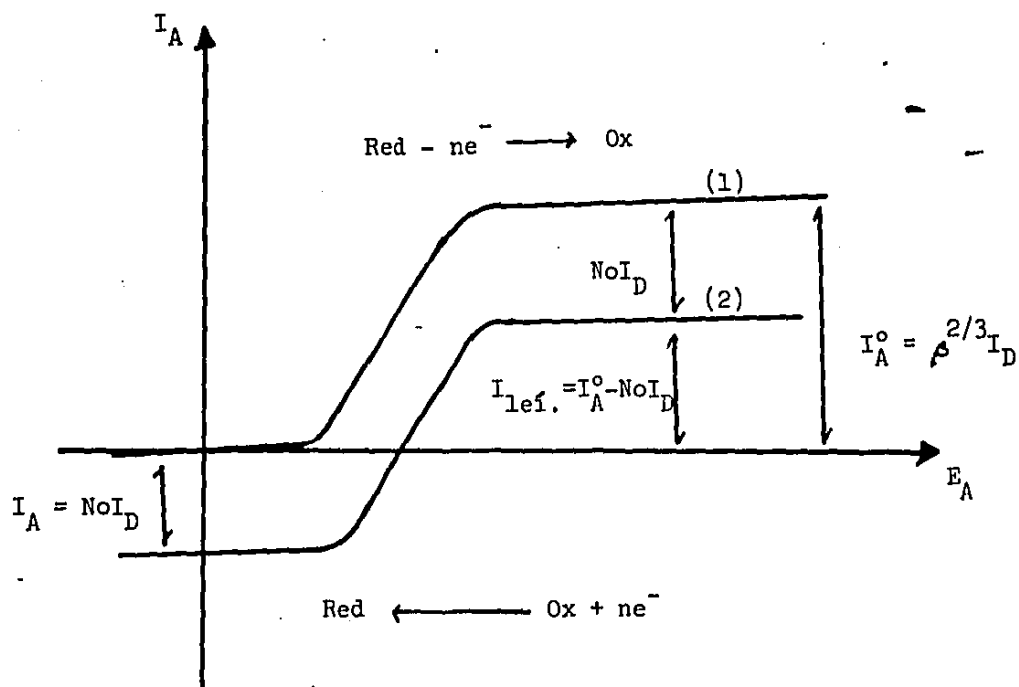
Ivanov y Levich en 1959 y posteriormente Albery y Bruckenstein en 1966 (104,105) determinaron la relación entre la corriente de electrólisis en el disco y la corriente de electrólisis de la especie generada al disco en el anillo. Si la especie Red es estable o nó participa en alguna reacción química acoplada, la cantidad detectada al anillo

viene dada por:

$$No = \frac{I_A}{I_D}$$

donde No es el coeficiente de captura, que representa el porcentaje de Ox producido al disco y que se detecta al anillo.

La siguiente figura muestra las relaciones entre estos parámetros (92):



Curvas I/E obtenidas con el electrodo giratorio de disco-anillo.

- (1) I_A^0/E_A sin imposición de potencial al disco
 $I_D = 0$.
- (2) I_A/E_A con imposición de potencial al disco
 donde $I_D = I_{\text{lím.}}$ para Red \longrightarrow Ox

Para ambos electrodos los valores de corrientes límites de difusión vienen dadas por la ecuación de Levich: (92):

$$\text{al disco: } I_D = 0.62 n F \kappa_1^2 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \bar{v}^{-1/6} C^*$$

$$\text{al anillo: } I_A^0 = 0.62 n F (\kappa_3^3 - \kappa_2^3)^{2/3} D_0^{2/3} \bar{v}^{-1/6} \omega^{1/2} C^*$$

De estas relaciones se puede verificar que las curvas experimentales de $I_D = f(\omega^{1/2})$ e $I_A^0 = f(\omega^{1/2})$ son líneas rectas cuyas pendientes pueden relacionarse para inferir los valores de β y de N_0 cuando no hay reacción química acoplada que consuma a la especie producida al disco.

En efecto, para una reacción electroquímica dada donde el producto del intercambio de electrones es estable y no participa en reacciones químicas acopladas, la relación de pendientes m_A/m_D arroja el valor de N_0 correspondiente al electrodo con el que se trabaja. Si hay una reacción química acoplada, este valor será diferente de N_0 y será una función de la velocidad de giro del electrodo. A tal valor de N_0 se le denomina N_0 aparente o bien coeficiente de captura cinético, el cual puede relacionarse con las variables al electrodo para inferir cualitativa y cuantitativamente la naturaleza de la reacción química acoplada (91,92,93).

1.3.5 Culombimetría a potencial controlado.

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, el empleo de microelectrodos giratorios establece un estado de transición al imponer un estado de electrólisis, caracterizado por una velocidad de transporte de materia al electrodo igual a la velocidad de consumo de materia al electrodo. En tales condiciones la concentración en el seno de la disolución es prácticamente invariable en el tiempo. Experimentalmente el sistema se caracteriza por una relación área del electrodo/volumen de disolución, pequeña. Si la relación A/V anterior se incrementa por aumento de la superficie del electrodo o por disminución del volumen de la disolución y además se mantiene un régimen de convección constante, el estado de transición se caracteriza por una corriente de electrólisis dependiente de la concentración en disolución como el sistema de régimen de difusión convectiva pero con la diferencia de que la concentración en el seno de la disolución varía apreciablemente con el tiempo.

En 1833 Faraday estableció la relación entre la cantidad de electricidad y la cantidad de materia electrolizada en los sistemas como el descrito (106). De hecho, estos métodos de macroelectrólisis o métodos culombimétricos son los primeros en establecer las relaciones cuantitativas entre las variables eléctricas y las transformaciones químicas.

En un sistema culombimétrico, si la agitación es aceptablemente uniforme y estable, la corriente límite para un tiempo dado esta representada por la siguiente ecuación (92):

$$i_{lim.} = n F A k C^*$$

donde

- $i_{lim.}$ = corriente de electrólisis a $E_{imp.} = cte.$
 n = número de electrones intercambiados.
 F = valor del Faraday (96484.6 culombios/equiv.).
 A = area del electrodo (cm^2).
 k = constante de transferencia de masa que depende del régimen convectivo que se establezca.
 C^* = concentración de la especie electroactiva.

La variación de concentración en el transcurso de la electrólisis es:

$$C^* = C^*_{inic.} e^{-k(A/V)}$$

y en consecuencia la variación de la corriente de electrólisis es:

$$i = i_{inic.} e^{-k(A/V)}$$

Si el régimen convectivo se mantiene es posible relacionar la corriente de electrólisis y el número de moles consumidas, de esta forma la gráfica $Q = f(\text{núm. de mol consumido})$ dará una línea recta cuya pendiente es igual a nF :

$$Q = nFC^*_{inic.} V [1 - i/i_{inic.}]$$

La medición de la cantidad de culombios consumidos y de la corriente de electrólisis correspondiente permite obtener experimentalmente el número de electrones intercambiados por medio de la pendiente de tal recta y el valor del Faraday.

11.1 SUSTANCIAS.

11.1.1 El disolvente.

En el presente trabajo se empleó como dimetilsulfóxido, DMSO, ya que por sus propiedades (indicadas en el anexo A-1) resulta adecuado para estos estudios electroquímicos.

El DMSO empleado fue de marca Baker Analyzed, r.a. y fue mantenido prácticamente anhidro por la presencia de tamiz molecular 4Å° (el cual fue previamente deshidratado a 400°C durante 12 h) en los contenedores del disolvente. En estas condiciones la cantidad de agua que contenía el DMSO era de 40 a 250 ppm; este contenido de agua es habitual en este tipo de trabajos (107). El contenido de agua en el DMSO fue determinado por titulación Karl-Fisher. En la figura 1, se muestran los espectros de infrarrojo de DMSO deshidratado y sin deshidratar. En esta figura se muestra la eliminación de agua por el tamiz empleado, ya que la banda que aparece a 3500 cm^{-1} disminuye en presencia de éste.

11.1.2 El electrolito soporte.

Se empleó una disolución de LiClO_4 0.1 F en DMSO, previamente deshidratado. Los cristales de perclorato de litio se secaron antes de su uso a 110°C durante 12 h. El perclorato empleado fue marca Fluka-Garantie r.a. Esta sal en el DMSO tiene una solubilidad de 2.35 mol/l a 25°C . El perclorato de litio permite tener condiciones de conductividad en la disolución adecuada para los experimentos con las diferentes técnicas electroquímicas (108).

11.1.3 El compuesto.

El $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ fue sintetizado por la Dra. Lena Ruiz y colaboradores del departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química, UNAM. Pruebas espectroscópicas ya establecidas fueron empleadas para determinar la pureza del compuesto. El $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ es muy soluble en el DMSO y ya en disolución permanece estable con el tiempo (21). Medidas de conductividad de tales disoluciones muestran que el compuesto se disocia como un electrolito 1:1, $[\text{Ru(III)salenP}\phi_3]^+ \text{Cl}^-$.

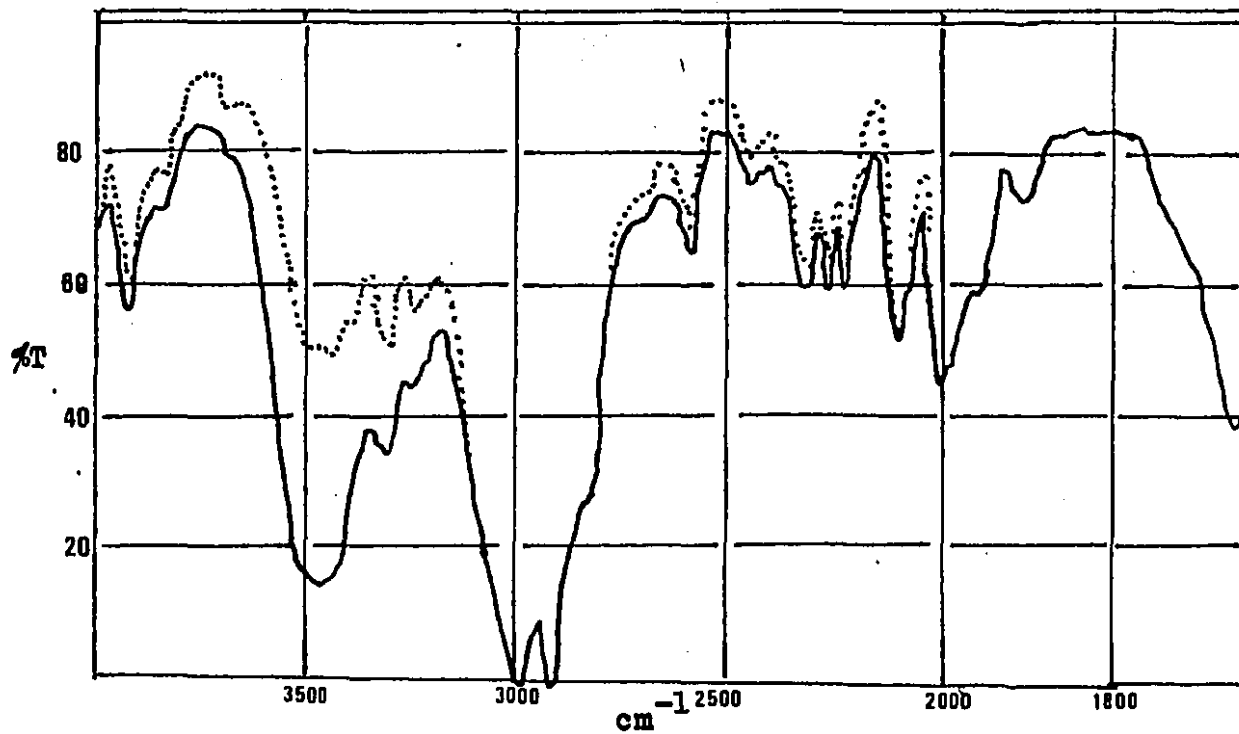


Fig. 1) Espectro de IR de:

DMSO sin tamiz ———
DMSO con tamiz

II.2 Materiales y equipos.

II.2.1 Los electrodos.

Se empleó un montaje de tres electrodos.

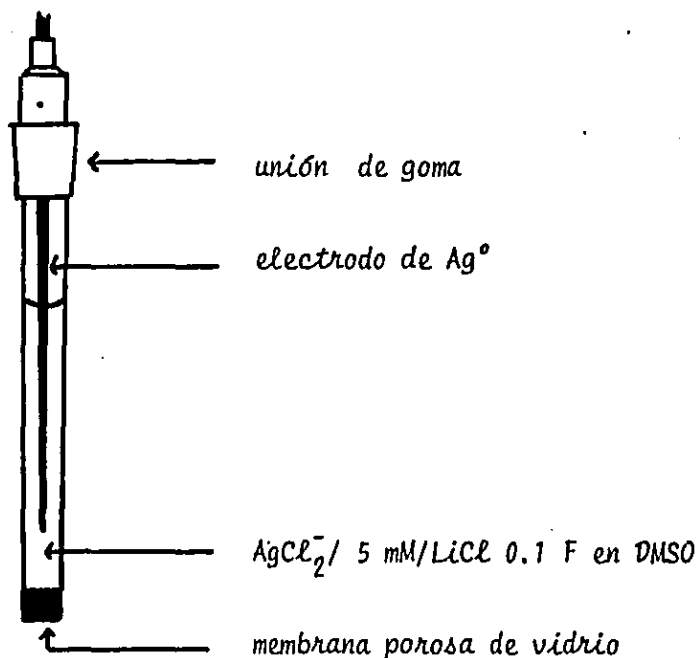
Electrodo de trabajo. Para los estudios de voltamperometría lineal y voltamperometría cíclica se empleó un electrodo giratorio de disco y anillo de platino marca Tacussel tipo EAD 10 000. Antes de cada jornada de trabajo los electrodos eran sumergidos en una disolución de ácido nítrico concentrado caliente y posteriormente enjuagados con agua destilada. Después de este tratamiento el electrodo era sometido a barridos de potencial catódico y anódico durante una hora aproximadamente en el electrolito soporte. Si después de este tratamiento aparecían señales al trazar el voltamperograma del electrolito soporte, entonces la superficie de los electrodos eran pulidas con lijas finas hasta que no aparecieran señales en los voltamperogramas. Este tratamiento elimina impurezas depositadas sobre la superficie de los electrodos sin atacar la superficie de los mismos (109). Para la coulombimetría se empleó un electrodo de malla de platino de gran superficie. Este electrodo fue limpiado tratándolo con las mismas disoluciones empleadas para los microelectrodos.

Electrodo de referencia. La mayoría de los estudios en disolventes como el MeCN, el DMSO, la DMF, etc. han empleado el electrodo de calomel saturado en medio acuoso. Aunque este electrodo no presenta problemas - como sistema de referencia (107), existe el inconveniente de eventual contaminación de agua al medio reaccional y la presencia de un potencial de unión líquida a veces no tan despreciable. En este trabajo se empleó como electrodo de referencia el sistema $\text{AgCl}_2^-/\text{Ag}^0$ en presencia de LiCl 0.1 F en DMSO. Este electrodo ha sido bien caracterizado como electrodo de referencia (108).

El potencial del electrodo de referencia fue medido contra el electrodo de calomel saturado. Se encontró una diferencia de potencial de 212 mV entre estos dos electrodos:

$$E = E_{\text{AgCl}_2^-/\text{Ag}^0} - E.C.S. = 0.212 \text{ V}$$

El potencial del electrodo de referencia es estable por lo menos dos semanas. La siguiente figura muestra el electrodo de referencia usado:



Electrodo auxiliar. En los estudios de microelectrólisis se empleó un microelectrodo de platino. En la coulombimetría se empleó un electrodo de Cu⁰ en forma de rizo para aumentar la superficie.

II.2.2 Las celdas.

En los experimentos de voltamperometría en régimen de difusión estacionaria con el EGDA se empleó una celda de capacidad de 50 ml.

En los experimentos de voltamperometría cíclica, así como en los experimentos en régimen de difusión estacionaria a velocidades bajas de giro del electrodo, se empleó la celda anterior modificada para contener volúmenes de 10 ml de muestra.

Para la coulombimetría se emplea la misma celda modificada para contener 50 ml de muestra y el electrodo de malla de gran superficie.

La celda diseñada, además de permitir realizar las diversas técnicas electroquímicas, permite hacer experimentos con poca cantidad de disolvente y de compuesto, así como mantener el sistema en condiciones herméticas. Las figuras 2, 3 y 4 muestran las celdas empleadas.

El sistema de burbujeo de nitrógeno tenía dos trampas con sílica desecante y un depósito de DMSO deshidratado previos a la celda. La figura 5 muestra el sistema de burbujeo conectado a la celda.

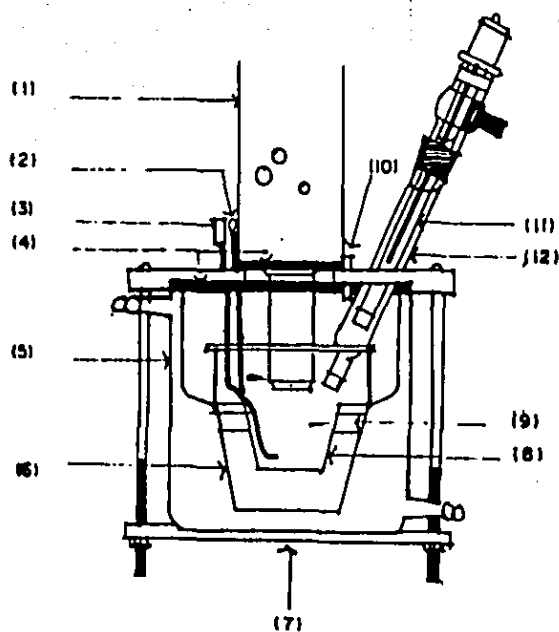


Fig. 2) Celda de electrólisis para voltamperometría cíclica y lineal con el EGDA.

- (1) EGDA
- (2) electrodo auxiliar de Pt.
- (3) sistema de burbujeo de N_2 .
- (4) empaque de hule-teflón.
- (5) chaqueta de la celda.
- (6) portaceldas interno.
- (7) portaceldas externo de acrílico.
- (8) celda de 10 ml de capacidad.
- (9) soporte de disco de hule.
- (10) salida de nitrógeno.
- (11) electrodo de referencia $Ag(I)/Ag^0$
- (12) compartimento separado con electrolito soporte.

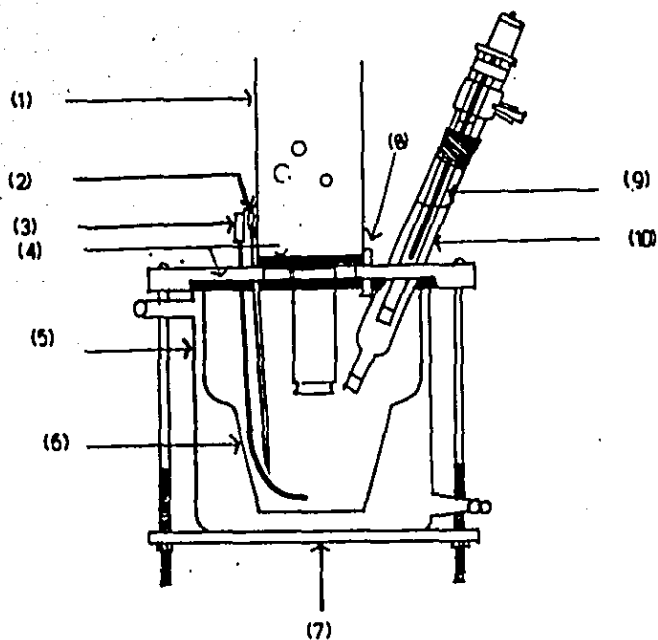


Fig. 3) Celda para el trazo de voltamperogramas con el EGDA y volúmenes grandes.

- (1) EGDA.
- (2) electrodo auxiliar de Pt.
- (3) sistema de burbujeo de N_2 .
- (4) empaque de hule-teflón.
- (5) chaqueta de vidrio.
- (6) celda de 50 ml de capacidad.
- (7) portaceldas de acrílico.
- (8) salida de N_2 .
- (9) electrodo de referencia $Ag(I)/Ag^0$.
- (10) compartimento separado con electro-lito soporte.

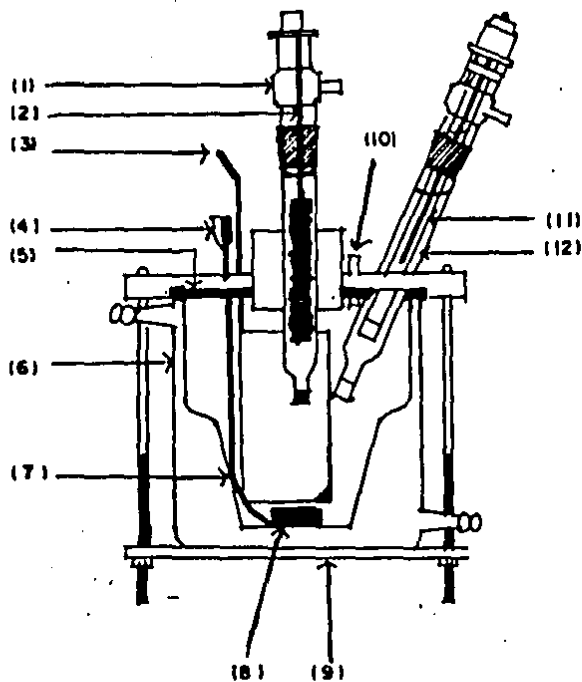


Fig. 4) Celda para culombimetría a potencial controlado.

- (1) compartimento separado para el electrodo auxiliar de Cu^0 .
- (2) electrodo de Cu^0 de gran superficie.
- (3) malla de platino.
- (4) sistema de burbujeo de N_2 .
- (5) empaque de hule-teflón.
- (6) chaqueta de la celda.
- (7) celda de 50 ml de capacidad.
- (8) barra magnética.
- (9) portacelda de acrílico.
- (10) salida de N_2 .
- (11) electrodo de referencia $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$.
- (12) compartimento separado con electrodo soporte.

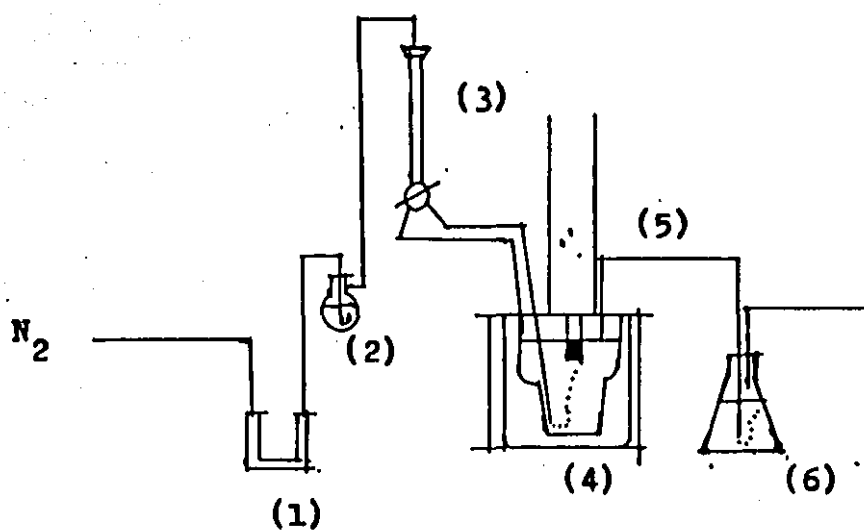


Fig. 5) Sistema de burbujeo del N_2 .

- (1) trampa de sílica.
- (2) matraz con DMSO y tamiz deshidratante.
- (3) trampa de sílica con llave de dos salidas.
- (4) celda.
- (5) salida de nitrógeno.
- (6) matraz con agua para atrapar N_2 saturado de DMSO.

11.2.3 Los aparatos.

Los experimentos de voltamperometría lineal se obtuvieron por medio de un potencióstato tipo PRG5 de la marca Tacussel. Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron por medio de un potencióstato marca Indela. En los experimentos de disco y anillo se emplearon ambos equipos: la imposición del potencial al disco se realizó con el potencióstato Indela y las curvas al anillo se determinaron con el potencióstato PRG 5.

La culombimetría se realizó imponiendo el potencial con el equipo PRG 5 y la cantidad de electricidad consumida durante la culombimetría se registró con un integrador tipo IG 5 de la marca Tacussel. Las curvas fueron obtenidas en un graficador tipo X-Y de la marca YEW.

11.3 Resultados.

11.3.1 Dominio de electroactividad.

Se trazaron las curvas de polarización del electrolito soporte para obtener el intervalo de potenciales útiles con diferentes electrodos de trabajo. Se corroboró la ausencia de oxígeno y de impurezas en la superficie de los electrodos.

La figura 6 muestra los dominios de electroactividad obtenidos.

Con los electrodos de carbón y de platino la barrera de oxidación corresponde a la oxidación del disolvente. La barrera de reducción se debe a la reducción de Li^+ que se deposita al electrodo. Con el electrodo de mercurio ocurren los mismos fenómenos en reducción pero la barrera de oxidación esta dada por la oxidación del mercurio (108).

Los dominios de electroactividad encontrado experimentalmente fueron:

	$E_{\text{anód.}}$	$E_{\text{catód.}}$	ΔE
C	0.500 V	-2.600 V	3.10 V
Pt	0.800 V	-2.400 V	3.20 V
Hg	0.020 V	-1.300 V	1.32 V

Los dominios de electroactividad obtenidos en nuestras condiciones de trabajo son aceptables para realizar los estudios propuestos.

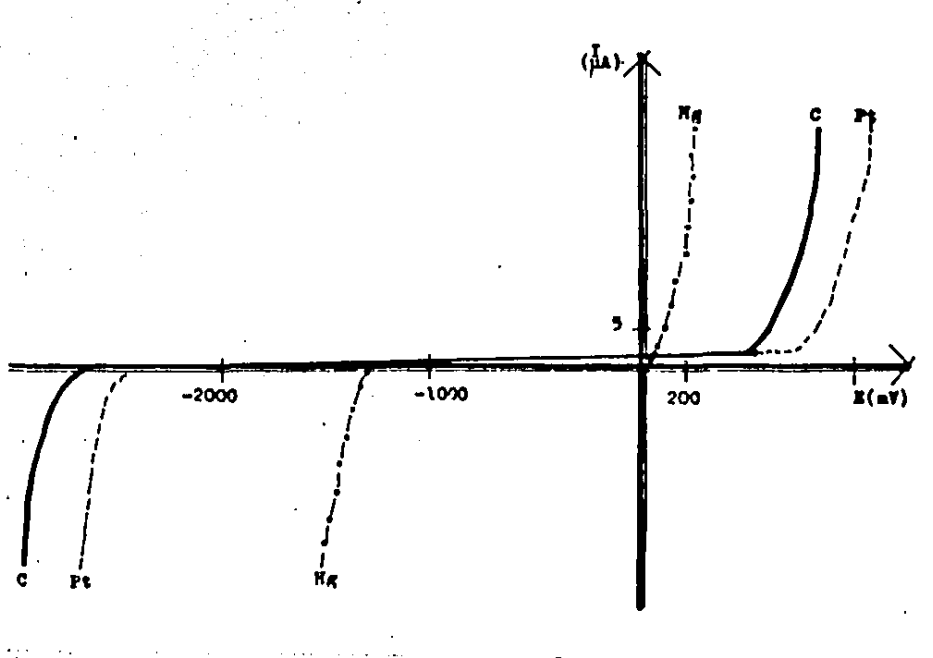


Fig. 6) Dominio de electroactividad de: $LiClO_4$ 0.1F
 en DMSO.

----- Pt pulido.
 ----- C vítreo.
 -.-.-.-. Hg (EGM).

11.3.2 Voltamperometría lineal con el electrodo giratorio de disco.

Se trazaron los voltamperogramas con el electrodo giratorio de disoluciones de $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ a tres concentraciones diferentes:

$$C_1 = 2.73 \times 10^{-4} \text{ F}$$

$$C_2 = 5.84 \times 10^{-4} \text{ F}$$

$$C_3 = 9.35 \times 10^{-4} \text{ F}$$

La figura 7 muestra el tipo de voltamperograma obtenido.

En estos voltamperogramas se pueden observar tres sistemas electroquímicos:

$$\text{sistema I : oxidación} \quad E_1 = 0.365 \text{ V}$$

$$\text{sistema II : oxidación} \quad E_1 = 0.625 \text{ V}$$

$$\text{sistema III : reducción} \quad E_1 = -0.640 \text{ V}$$

Para los tres sistemas se trazaron las curvas $i_d = f(w^2)$ a las tres concentraciones diferentes. La figura 8 muestra, como ejemplo, las curvas obtenidas para el sistema de oxidación II a diferentes concentraciones.

Las curvas obtenidas muestran que la dependencia de la corriente límite de difusión de los sistemas I, II y III varían linealmente con el valor de w^2 por lo que se puede afirmar que los sistemas electroquímicos están controlados por la difusión y en consecuencia es posible aplicar la ecuación de Levich a tales sistemas e inferir el coeficiente de difusión (D_0) para el $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ en el medio de trabajo (ver Anexo IV.2.1 para la explotación de los resultados).

Se encuentra de las curvas obtenidas que es posible proponer un electrón intercambiado para el sistema I y de dos electrones para los sistemas II y III. En tales circunstancias se obtiene un valor de D_0 de:

$$D_0 = (6.75 \pm 1.63) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\mu = 0.1)$$

El intervalo de confianza que se reporta fue determinada para un valor del 95%.

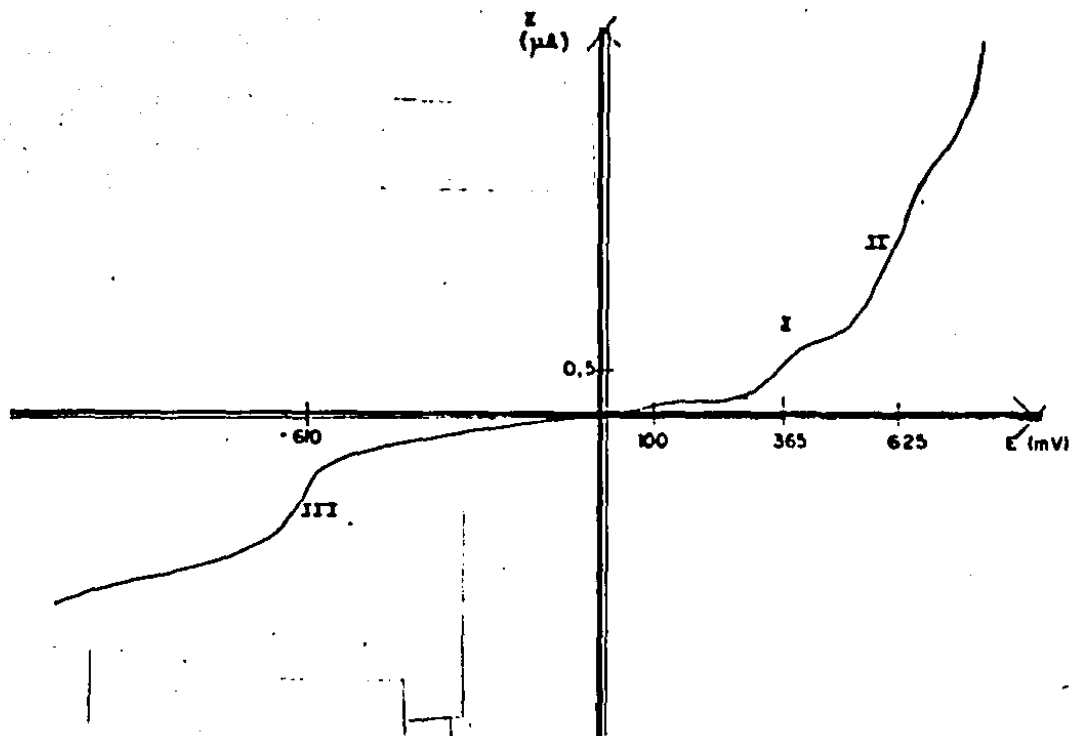


Fig. 7) Voltamperograma de $\text{Ru(III)salenP}\text{O}_3\text{Cl}$
 2.73×10^{-4} F. Electrodo de platino

vel. de barrido: 2 mV/s.
 vel. de giro: 104 rad/s .

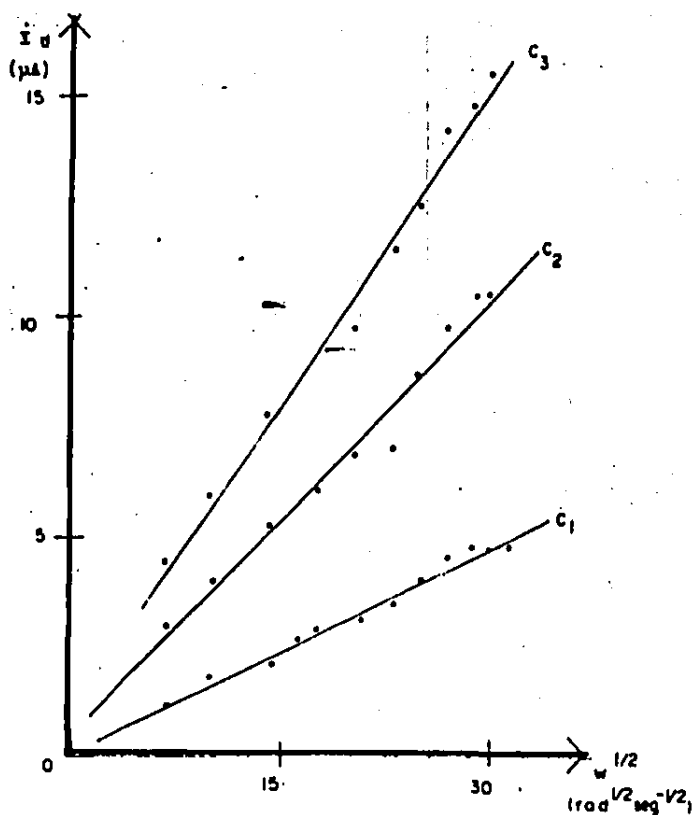


Fig. 8) Curvas $i_d = f(\omega^{1/2})$ para el sistema II del Ru(III)salen $\text{P}\phi_3\text{Cl}$ para:

$$C_1 : 2.73 \times 10^{-4} \text{ F.}$$

$$C_2 : 5.84 \times 10^{-4} \text{ F.}$$

$$C_3 : 9.35 \times 10^{-4} \text{ F.}$$

Velocidad de barrido: 2 mV/s.

De los voltamperogramas obtenidos se determinó la pendiente, la ordenada al origen y el índice de correlación de las rectas:

$$E = f \left[\log \frac{i}{i_{Ru} - i} \right] \quad \text{para los sistemas I y II}$$

$$E = f \left[\log \frac{i_{Ru} - i}{i} \right] \quad \text{para el sistema III}$$

(Ver anexo IV.2.2 para la explotación de los resultados.)

De las pendientes de estas rectas se infiere el número de electrones *aparente*, intercambiados en los sistemas:

$m_I = 0.064$	$n'e^- = 0.059/0.064 = 0.93 = 1$
$m_{II} = 0.062$	$n'e^- = 0.059/0.062 = 0.95 = 1$
$m_{III} = 0.097$	$n'e^- = 0.059/0.097 = 0.67 < 1$

De estos resultados, se observa que para el sistema I el número de electrones intercambiados es prácticamente igual a 1. Además para el sistema II y para el sistema III se obtiene un número de electrones igual a 1 y menor a 1 respectivamente. Tomando en cuenta las alturas relativas de las curvas en régimen de difusión límite se observa que los sistemas II y III intercambian en este sistema un número mayor de electrones que el sistema I, por lo que el hecho de tener un valor de ne^- aparente cercano o menor a 1 para los sistemas II y III sugiere un intercambio de cinética lenta de estos sistemas y un intercambio de cinética más rápida para el sistema I. Lo anterior muestra que efectivamente una relación de Nernst sólo se cumple aproximadamente para el sistema I.

Por lo anterior se trazaron las curvas $E = f(\log i)$ que llamaremos de Tafel, para los sistemas II y III del $Ru(III)salenP\phi_3Cl$ a diferentes velocidades de giro del electrodo y para las tres concentraciones empleadas.

Las figuras 9 y 10 muestran como ejemplo las curvas de Tafel del sistema II y III, $\log i = f(E)$ a tres diferentes velocidades de giro del electrodo.

De la región lineal de estas curvas de Tafel se evalúa la pendiente para inferir el valor de αn y de βn (ver anexo IV.2.3)

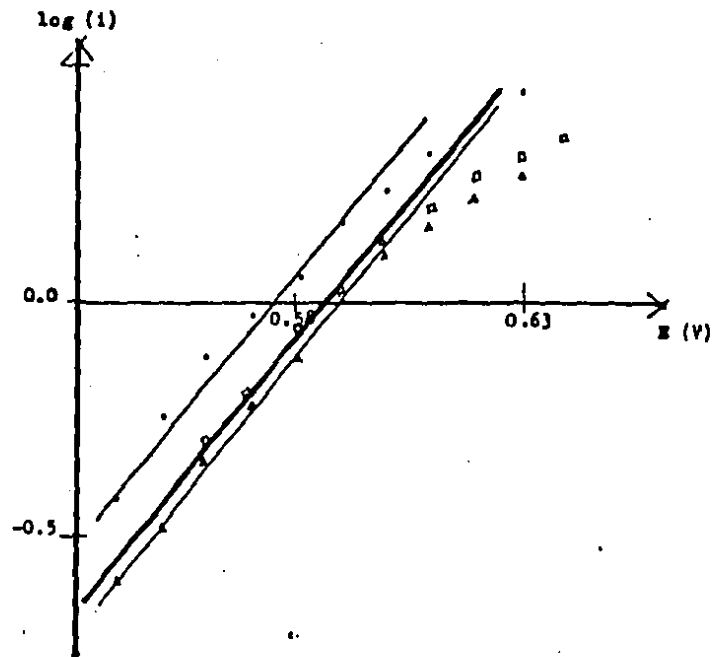


Fig. 9) Curvas de Tafel para el sistema II del $\text{Ru(III)salenP}\text{\O}_3\text{Cl}$ a $C_1 = 2.73 \times 10^{-4} \text{ F}$ a diferentes velocidades de giro del electrodo:

418	rad/s
628	"
837	"

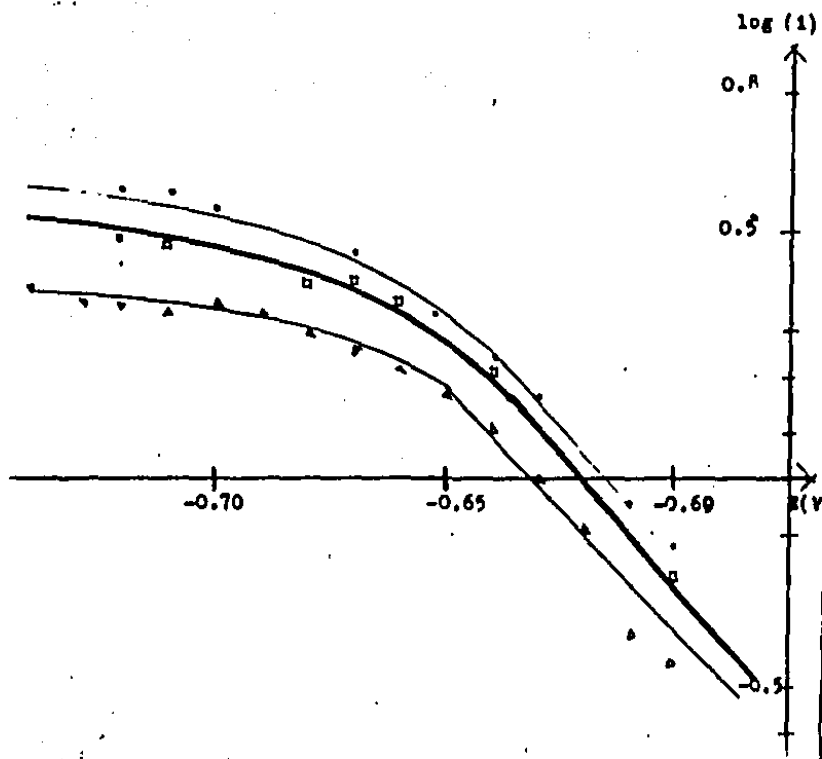


Fig. 10) Curvas de Tafel para el sistema III del Ru(III)salen P_3Cl a $C_2 = 5.84 \times 10^{-4} \text{ F}$ a diferentes velocidades de giro del electrodo:

418	rad/s
628	"
837	"

Para el sistema II se encuentra que:

$$m_{II} = \beta n / 0.059 = 10.56$$

$$i.e. \quad \beta n = 0.63$$

Para el sistema III se encuentra que:

$$m_{III} = \alpha n / 0.059 = 11.1$$

$$i.e. \quad \alpha n = 0.65$$

II.3.3 Voltamperometría cíclica.

Se trazaron los voltamperogramas cíclicos de una disolución de Ru(III)salenP₃Cl 9.35 x 10⁻⁴ F. La figura 11 muestra el voltamperograma obtenido a velocidades de barrido bajas ($v < 100$ mV/s) y la figura 12 muestra el voltamperograma cíclico a velocidades de barrido altas.

En el voltamperograma a velocidades bajas se puede observar tres picos de oxidación y tres picos de reducción. Del voltamperograma a velocidades de barrido altas se observan prácticamente los mismos picos más un cuarto pico de reducción.

Los picos (oxidación y reducción) que aparecen a potenciales negativos pueden asociarse al sistema III ($E_2 = -0.64$ V) ya que barridos parciales de potencial muestran que aparecen ambos picos, i.e. la reducción del Ru(III) genera el pico de oxidación correspondiente.

Los picos de oxidación y reducción que se encuentran cercanos de la barrera de oxidación pueden atribuirse al sistema II ($E_2 = 0.625$ V). El otro pico de oxidación cuyo potencial se encuentra en 0.380 V y el de reducción en 0.150 V pueden asociarse al sistema I ($E_2 = 0.365$ V).

El nuevo pico catódico (I') que se observa, puede asociarse al sistema I, por varias razones: i) cuando se efectúan barridos parciales de potencial que incluyen sólo la primera oxidación, se observa aún la aparición de este pico, por lo que no puede atribuirse a la oxidación del sistema II o del disolvente; ii) a medida que la velocidad de barrido de potencial aumenta, el pico catódico I deja de aumentar y empieza a aparecer el pico I' de tal suerte que llega un momento en que ambos picos se confunden y se fusionan a velocidades de barrido de potencial muy altos; iii) su potencial es cercano a 0.340 V, que es cercano al valor de E_2 del sistema I en régimen de difusión convectiva.

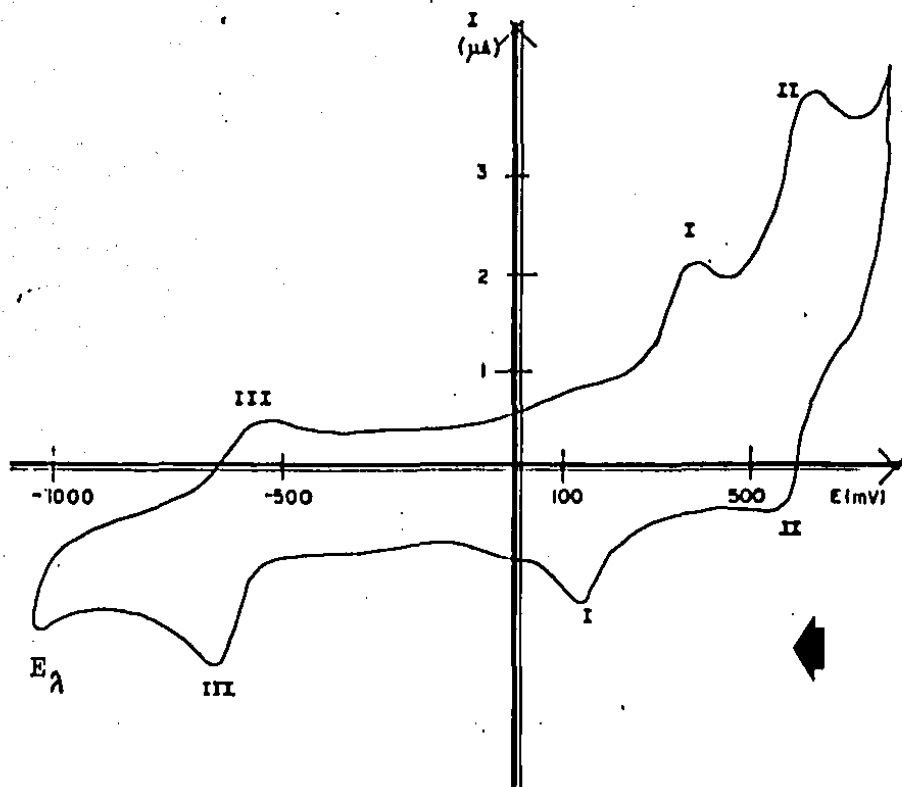


Fig. 11) Voltamperograma cíclico de Ru(III)salen $\text{P}\text{O}_3\text{Cl}$
 9.35×10^{-4} F a velocidades de barrido de
 potencial bajas ($v < 100$ mV/s).

velocidad de barrido: 37.2 mV/s.

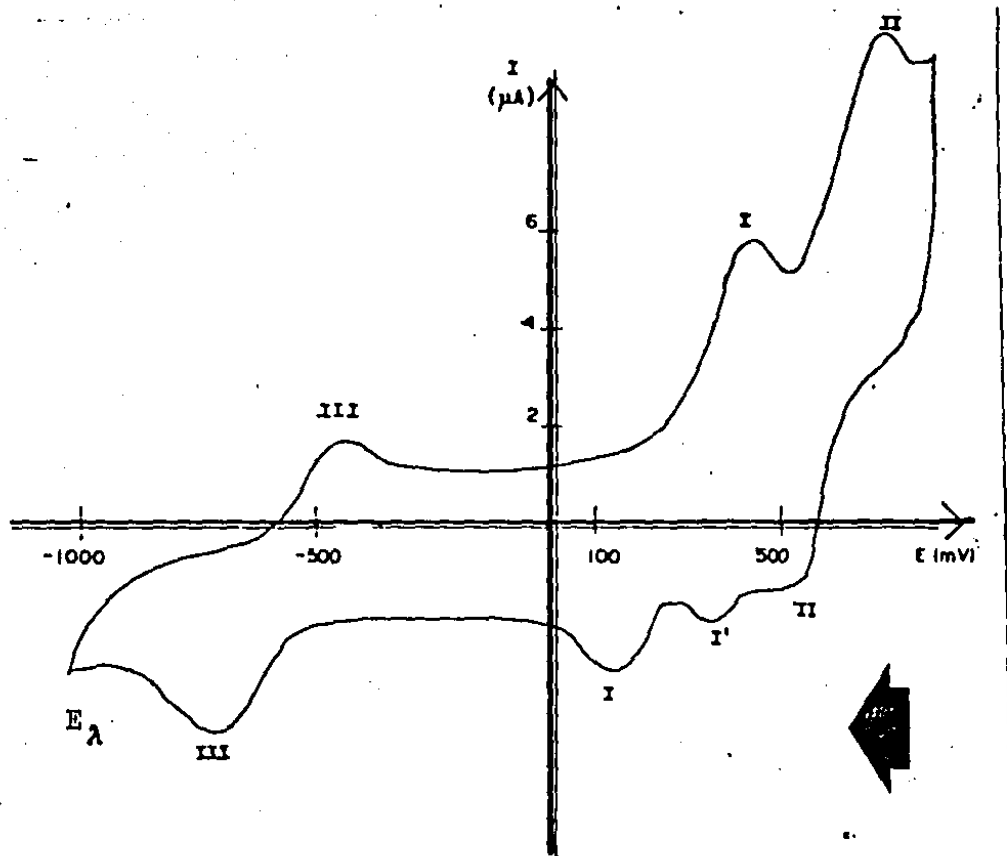


Fig. 12) Voltamperograma cíclico de $\text{Ru(III)salenPO}_3\text{Cl}$
 9.35×10^{-4} F a velocidades de barrido altas
 ($v > 100$ mV/s).

velocidad de barrido: 267 mV/s.

Se obtuvieron las curvas $i_p = f(v^{\frac{1}{2}})$ para los sistemas I, I', II, y III. La figura 13 muestra las corrientes de pico anódico para los sistemas I y II y la corriente de pico de reducción del sistema III. Las rectas obtenidas muestran que los sistemas están controlados por la difusión y siguen en consecuencia el comportamiento propuesto por la ecuación de Randles-Sevičk. Para el sistema de reducción I y I' a velocidades de barrido altas, el comportamiento lineal no se verifica. La figura 14 muestra las corriente de pico en función de $v^{\frac{1}{2}}$ para los sistemas I y I'.

En el anexo IV.2.4 se encuentran los valores de pendiente e índice de correlación para las relaciones de Randles-Sevick de los sistemas I, I', II y III.

De esta figura 14 se puede observar que, efectivamente, para el pico de oxidación y para el pico de reducción a velocidades bajas de barrido de potencial se cumple el comportamiento regido por la difusión. Sin embargo a velocidades altas el pico de reducción presenta un comportamiento cinético. De igual forma se observa que el pico I' aparece a velocidades de barrido de potencial altas. La relación entre los picos de reducción I y I' se muestra en la figura 15. En tales condiciones el comportamiento global cumple una relación lineal.

Se analizó para los sistemas del $\text{Ru(III)salenP}^{\text{O}}_3\text{Cl}$ las relaciones entre las corrientes de pico, los potenciales de pico con la velocidad de barrido de potencial.

Para el sistema I la relación de pendientes de la ecuación de Randles-Sevick para el pico anódico y para la suma de corrientes de los picos catódicos I y I' arroja un valor cercano a la unidad:

$$\left[\frac{m_{\text{cat.}}^{\text{I+I'}}}{m_{\text{anod.}}^{\text{I}}} \right] = 0.92$$

Para el sistema II la relación de pendientes de la ecuación de Randles-Sevick arroja un valor menor a la unidad e igual a 0.62 .

Con respecto al sistema III, la relación de pendientes (ver anexo IV.2.4) arroja un valor también menor a la unidad e igual a 0.22 . Además a diferencia de los sistemas I y II la relación de $i_p^{\text{C}}/i_p^{\text{A}}$ del sistema III se incrementa con la velocidad de barrido como lo muestra la figura 16.

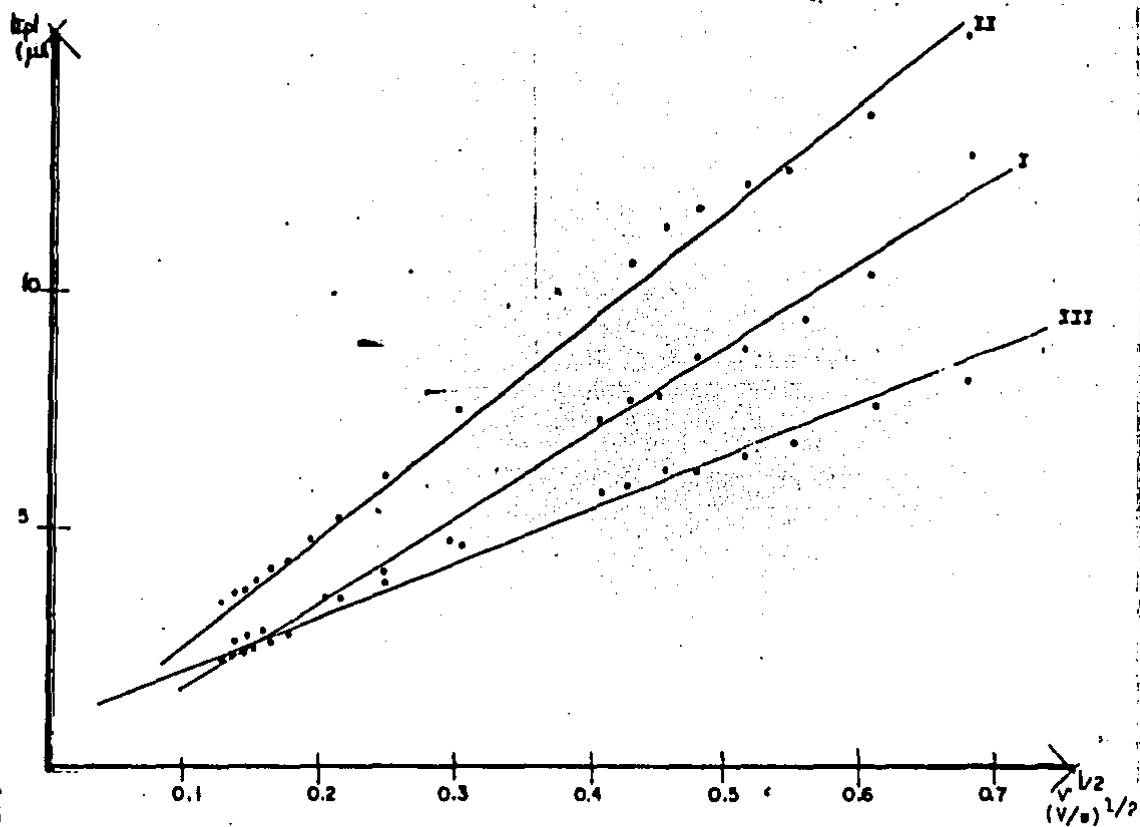


Fig. 13) Corrientes de pico anódico para los sistemas del Ru(III)salen $P\phi_3Cl$ - 9.35×10^{-4} F en función de $v^{1/2}$.

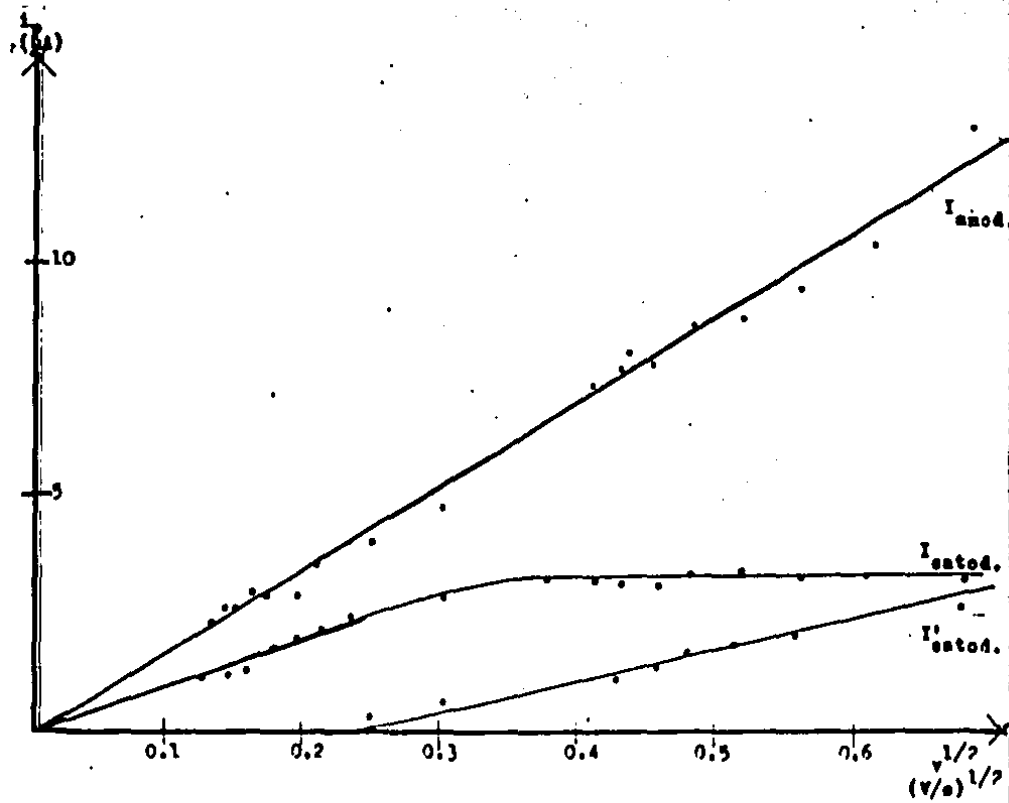


Fig. 14) Corrientes de pico en función de $v^{1/2}$
 para el sistema I del Ru(III)salen $\text{P}^{\text{O}}_3\text{Cl}$
 9.35×10^{-4} F.

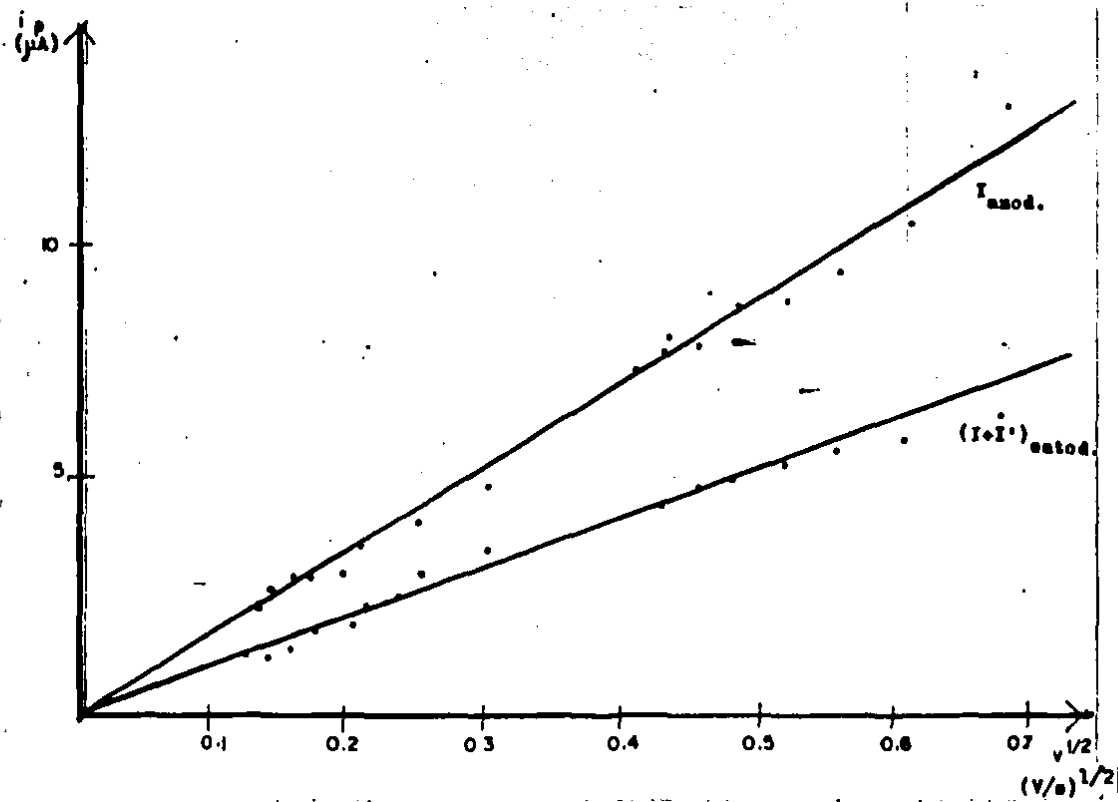


Fig. 15) Corriente de pico en función de $v^{1/2}$ para el pico anódico y la suma de corrientes de los catódicos asociados al sistema I del $Ru(III)salenP\phi_3Cl$ 9.35×10^{-4} F.

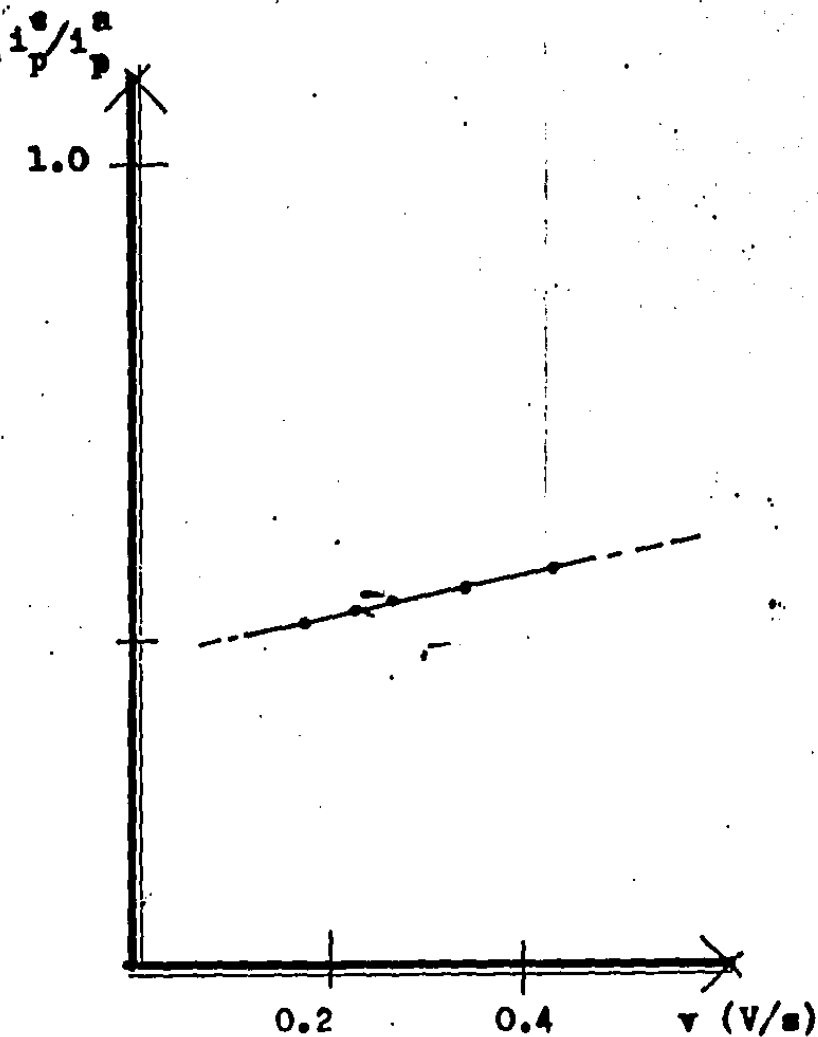


Fig. 16) Variación del cociente de corrientes catódica y anódica de los picos asociados al sistema III del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$.

Para el sistema I, la figura 17 muestra la variación de potenciales de pico con la velocidad de barrido de potencial. En ella se muestra también la diferencia de potencial del pico de oxidación con respecto a los picos de reducción I y I'. De esta figura 17 se observa que la diferencia de potencial en el caso del sistema con el pico de reducción I a velocidades bajas aumenta linealmente con una pendiente de 1.14 mV/Vs^{-1} , y a velocidades altas aumenta a una razón de $0.0157 \text{ mV/Vs}^{-1}$, 73 veces menos. Con respecto al pico de reducción I', la variación de la diferencia de potenciales de pico es prácticamente nula con respecto a la velocidad de barrido de potencial.

Para el sistema II, la figura 18 muestra también la variación de los potenciales así como la diferencia de potenciales con la velocidad de barrido de potenciales. En esta gráfica se observa que la diferencia de potenciales de pico depende linealmente de la velocidad de barrido de potencial ya que aumenta 0.177 mV/Vs^{-1} ; a velocidades bajas la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico es cercano a 70 mV.

Para el sistema III, la figura 19 muestra que a velocidades bajas de barrido de potencial (hasta 60 mV/s) la diferencia de potenciales de pico se incrementa 1.526 mV/Vs^{-1} y que a velocidades mayores se incrementa a razón de 0.152 mV/Vs^{-1} .

Los perfiles de variación de las corrientes de pico, de los potenciales de pico con la velocidad de barrido de potencial, sugieren diferentes comportamientos de acuerdo a los criterios ya mencionados de Nicholson y Shain (100).

En efecto, la reducción del sistema I se comporta como un sistema electroquímico reversible precedido de una reacción química reversible ($C_r E_r$). El sistema II se comporta como una reacción de oxidación reversible precedida de una reacción química reversible ($C_r E_r$). El sistema III sugiere un sistema electroquímico de reducción seguido de una reacción química acoplada ($E_r C$).

Por otro lado los criterios de Nicholson ya mencionados, permiten evaluar la constante de transferencia de carga de los sistemas involucrados (Ver anexo IV.2.5).

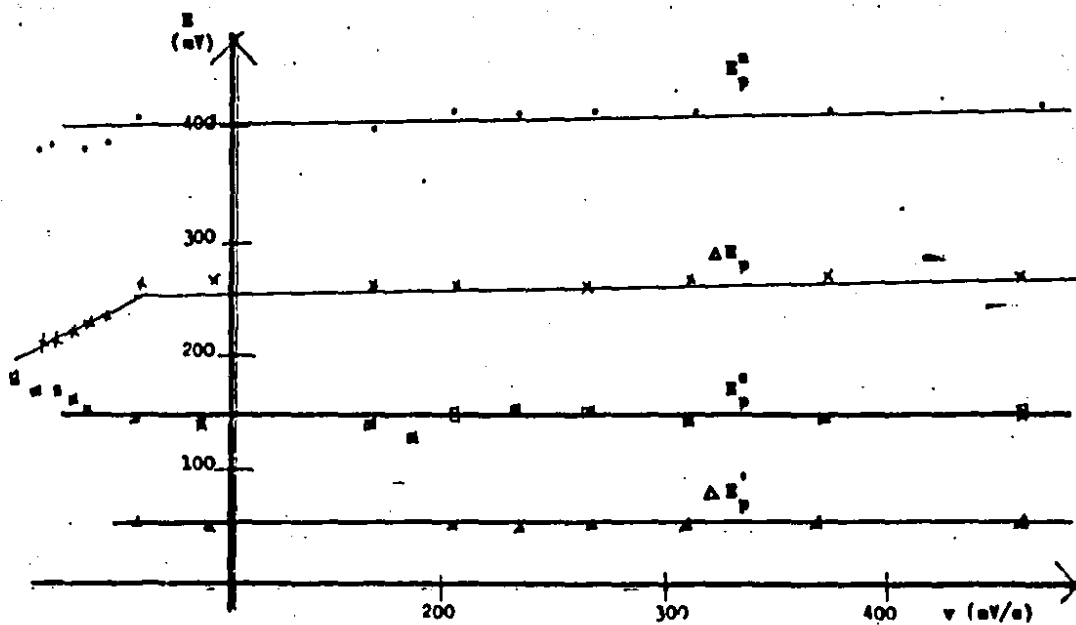


Fig. 17) E_p y ΔE_p en función de la velocidad de barrido de potencial para los sistemas I y I' del Ru(III) salen 0.3 Cl.

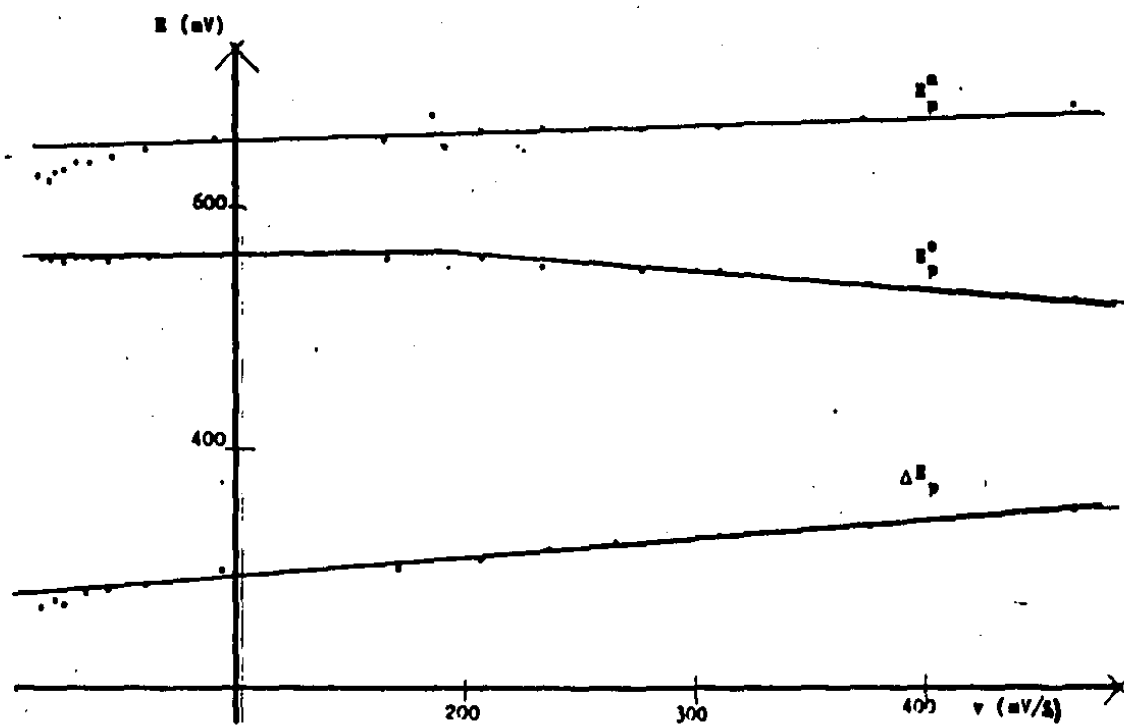


Fig. 18) E_p y ΔE_p en función de la velocidad de barrido de potencial para el sistema II del Ru(III)salen PO_3Cl .

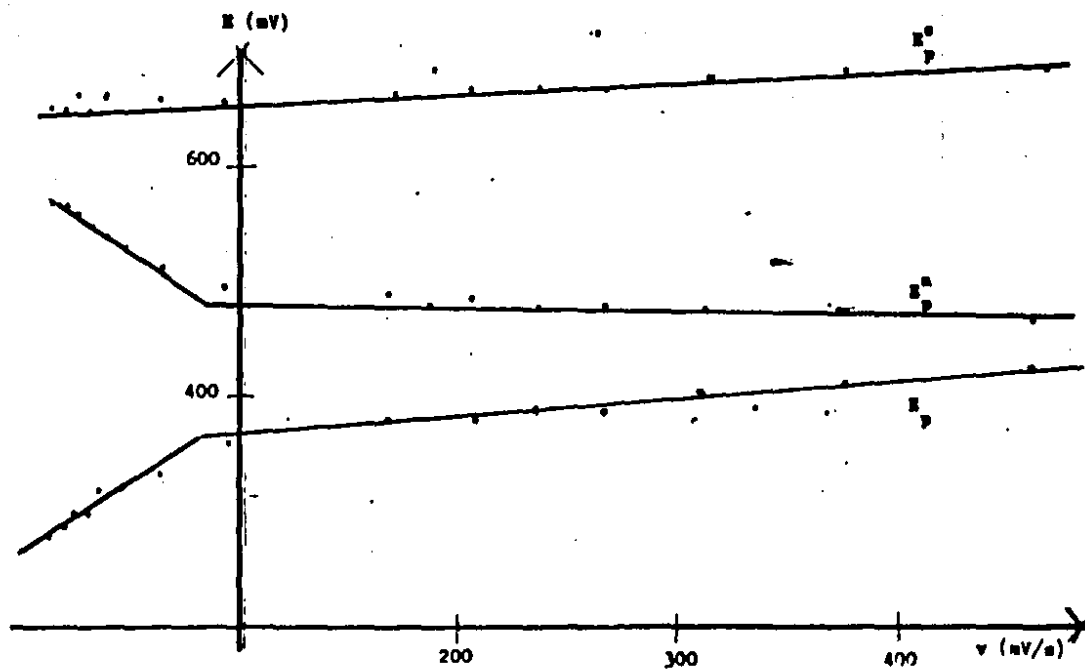


Fig. 19) E_p y ΔE_p en función de la velocidad de barrido de potencial para el sistema III del $\text{Ru(III)salenP}_3\text{Cl}$.

Se encuentran los siguientes valores de k^0 para los sistemas del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl :

sistema	k^0 (cm/s)
I	2.76×10^{-2}
II	9.00×10^{-4}
III	5.90×10^{-4}

Hay que hacer notar que para el sistema I se evaluó la k^0 con el potencial de pico I' ya que éste predomina en un intervalo mayor de velocidades .

II.3.4 Voltamperometría lineal con el EGDA.

Se trazaron las curvas I_D/E_D y I_A/E_A para una disolución de Ru(III)salenP ϕ_3 Cl 4.1×10^{-4} F.

La figura 20 muestra las curvas obtenidas al disco y la figura 21 muestra las curvas obtenidas al anillo, a diferentes velocidades de giro del electrodo.

En estas curvas se observan los sistemas I, II y III analizados anteriormente. También se puede observar dos ondas de reducción mal definidas que no están controladas por la difusión ya que no siguen relaciones lineales con w^2 , por lo que en este trabajo no son analizadas ya que no corresponden al complejo de rutenio sino probablemente a impurezas que acompañan al compuesto.

Se encontraron las rectas $i_d = f(w^2)$ para los sistemas al disco y al anillo (ver Anexo IV.2.6).

La gráfica 22 muestra como ejemplo las rectas obtenidas para el sistema II.

La relación de pendientes de las rectas obtenidas al anillo y al disco tiene un valor de 0.569. Por otro lado, se determinó la relación de corrientes al disco y al anillo con el sistema $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ en medio nítrico 0.5 F en agua, tomado como sistema de referencia. Para este sistema se encuentra un valor de 0.576. Considerando los radios de $r_1 = 2.0$ mm, $r_2 = 2.2$ mm y $r_3 = 7.0$ mm del electrodo empleado se encuentra un valor de $\beta^{2/3} = 0.565$. Así pues, los valores encontrados experimentalmente son muy cercanos al valor calculado con los radios del electrodo.

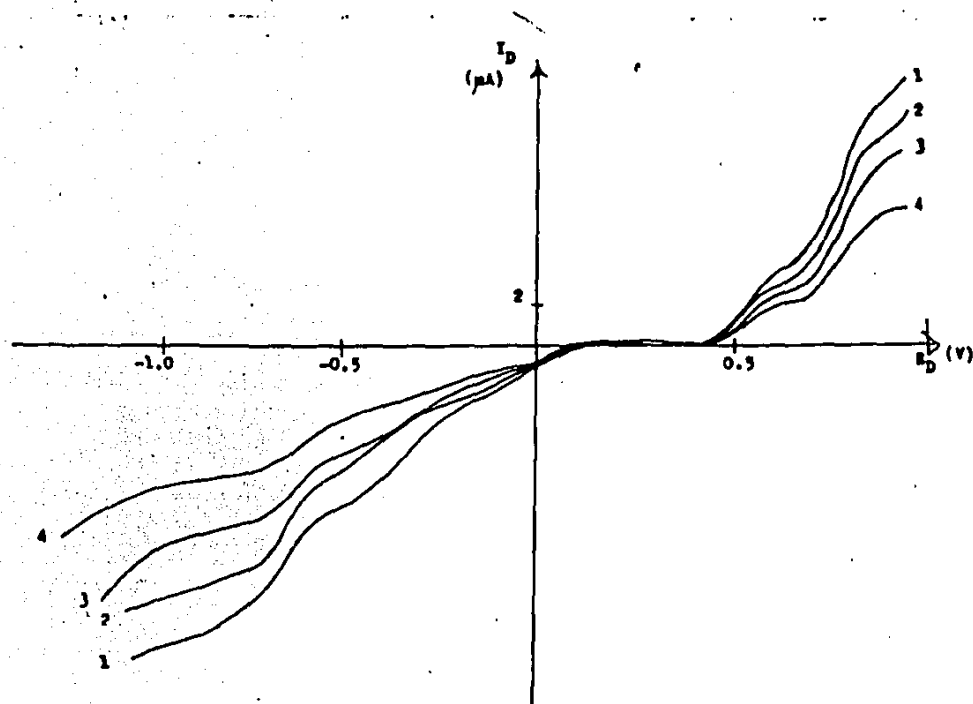


Fig. 2B) Voltamperograma del Ru(III)salenPO₃Cl
 4.1×10^{-4} F con el disco del EGDA, a di-
 ferentes velocidades de giro del electrodo:

1 :	837	rad/s
2 :	628	"
3 :	418	"
4 :	209	"

Velocidad de barrido: 2 mV/s.

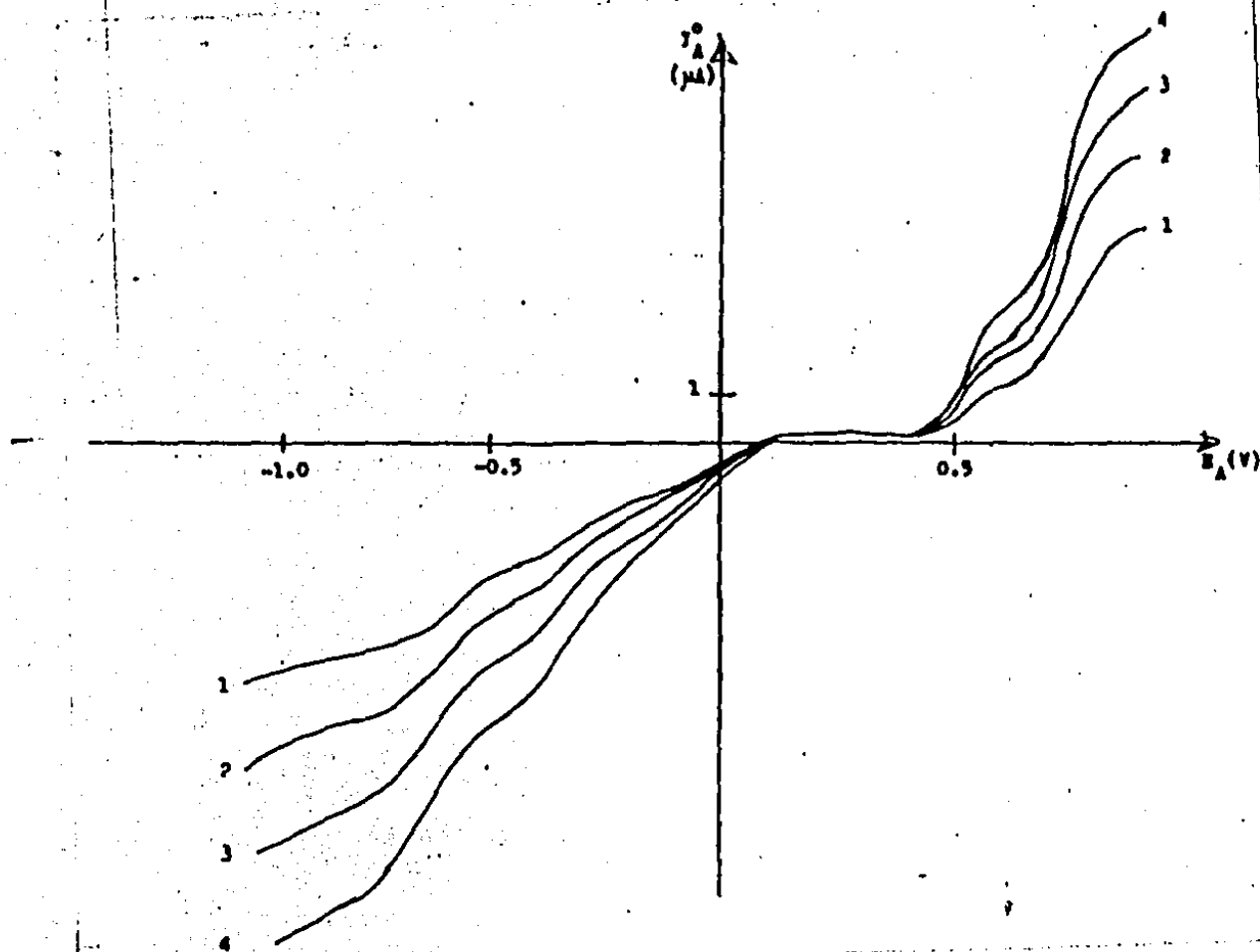


Fig. 21) Voltamperograma del Ru(III)salenP(O)₃Cl
 4.1×10^{-4} F con el anillo del EGDA, a
diferentes velocidades de giro del
electrodo:

1 :	209	rad/s
2 :	418	"
3 :	638	"
4 :	837	"

Velocidad de barrido: 2 mV/s.

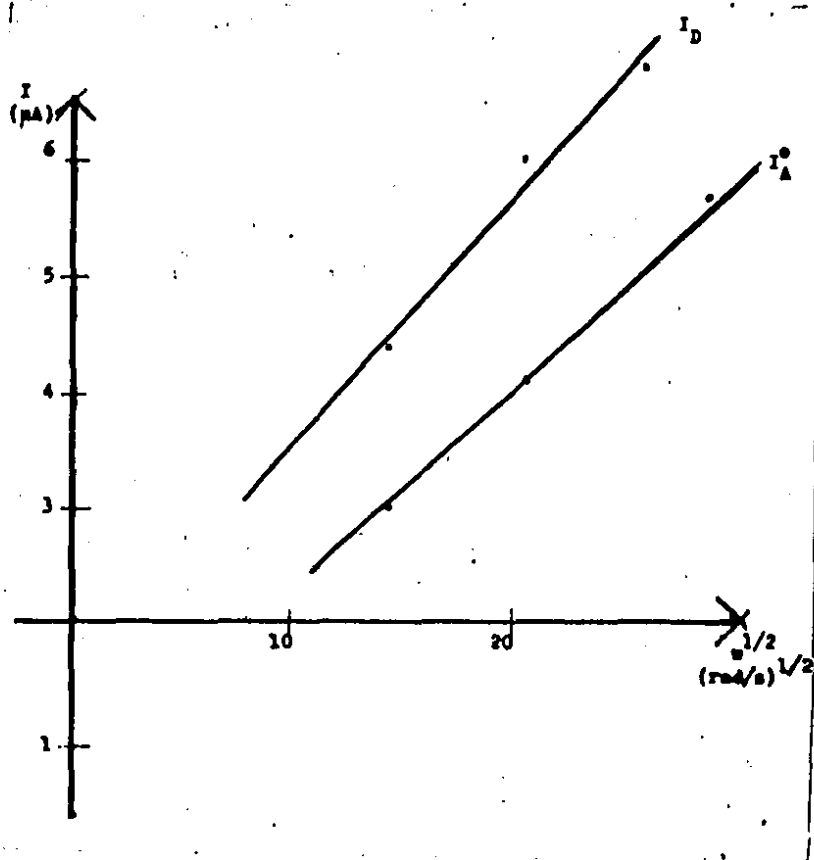


Fig. 22) $i_d = f(\omega^{1/2})$ para el sistema II del $\text{Ru(III)salenPO}_3\text{Cl}$ 4.1×10^{-4} F con el EGDA.

Velocidad de barrido: 2 mV/s.

Se puede concluir por lo anterior que los sistemas del Ru(III) salen PO_3Cl están controlados por la difusión ya que obedecen a la relación de Levich ya mencionada.

Se trazaron las curvas al anillo manteniendo un potencial al disco. Los potenciales impuestos al disco fueron:

$$E_D = -1.15 \text{ V}$$

$$E_D = 0.65 \text{ V}$$

$$E_D = 0.85 \text{ V}$$

que corresponden a potenciales en condiciones de difusión límite de la reducción en el sistema III, la primera oxidación en el sistema I y la segunda oxidación en el sistema II, respectivamente.

En la figura 23 se muestran las curvas obtenidas para un potencial impuesto de $E_D = -1.15 \text{ V}$ y para $E_D = 0.85 \text{ V}$. En estas curvas se puede observar que cuando se impone al disco un potencial positivo de 850 mv, se detecta en el anillo una disminución de la corriente de tal forma que es posible observar una onda de reducción en el potencial de oxidación del sistema I. En el sistema II la corriente leída de oxidación aparentemente también disminuye lo que sugiere la existencia de una reacción al disco de oxidación por lo que el aporte al anillo es menor que cuando no se impone ningún potencial al disco. Para el sistema III la corriente no se altera en magnitud. Cuando se impone al disco un potencial de -1.15 V , se observa que prácticamente las alturas de las ondas de oxidación de los sistemas I y II no se altera; sin embargo, la altura de la onda del sistema III sufre una disminución, i.e. la corriente leída es menor al valor de I_A^0 . Por otro lado, aparece una pequeña onda de oxidación cerca de 150 mV. Esta pequeña onda que se detecta al anillo a imposiciones de potencial muy negativo al disco puede ser producto de la reducción del sistema III o bien de las impurezas que presenta la disolución :

Se obtuvieron las relaciones de Levich para los valores de I_A (la corriente detectada al anillo por imposición de potencial al disco) a partir de la corriente medida $I_{\text{leída}}$ y de I_A^0 . Esta corriente I_A representa la corriente detectada por la electrólisis de las especies generadas en el disco. Ver Anexo IV.2.7

Las figuras 24 y 25 muestran las curvas obtenidas al anillo cuando se impusieron al disco los potenciales ya mencionados, variando la velocidad de giro del electrodo. Las figuras 26 y 27 muestran las relaciones de Levich encontradas para los sistemas I y III.

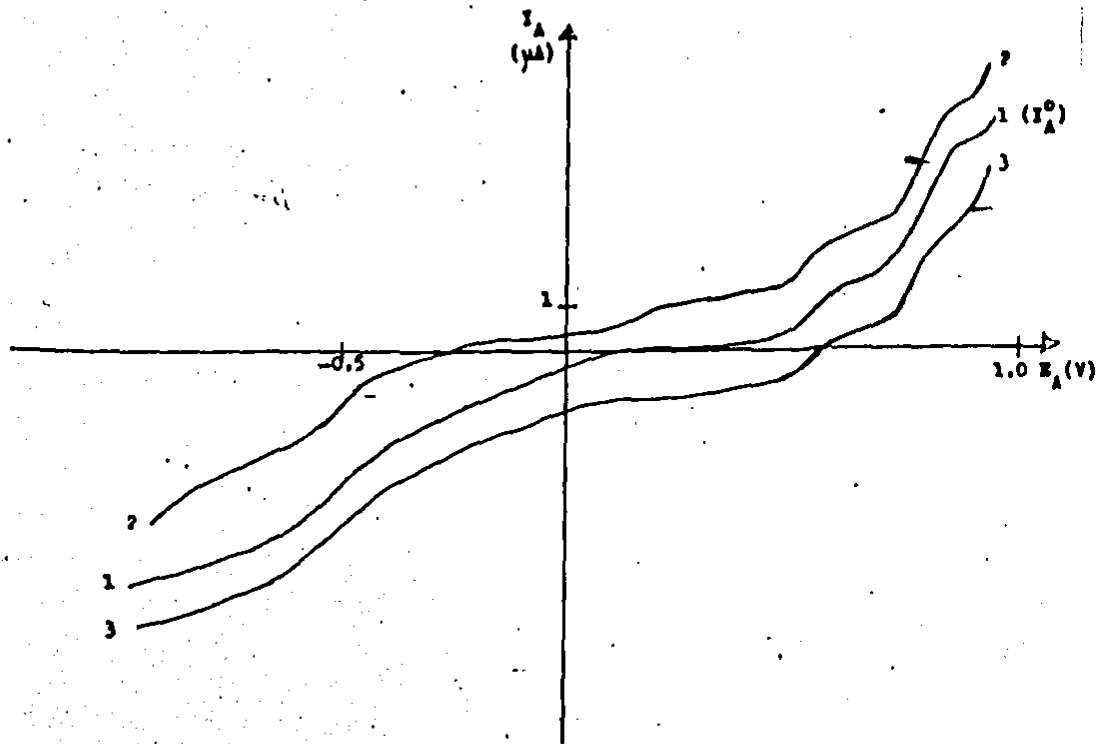


Fig. 23) Voltamperogramas del Ru(III)salenP₀₃Cl
 4.1×10^{-4} F obtenidas al anillo a diferentes potenciales impuestos al disco:

1 : E_D = ninguno.

2 : E_D = -1.15 V

3 : E_D = 0.85 V

Velocidad de giro del electrodo: 209 rad/s.

Velocidad de barrido de potencial: 2 mV/s.

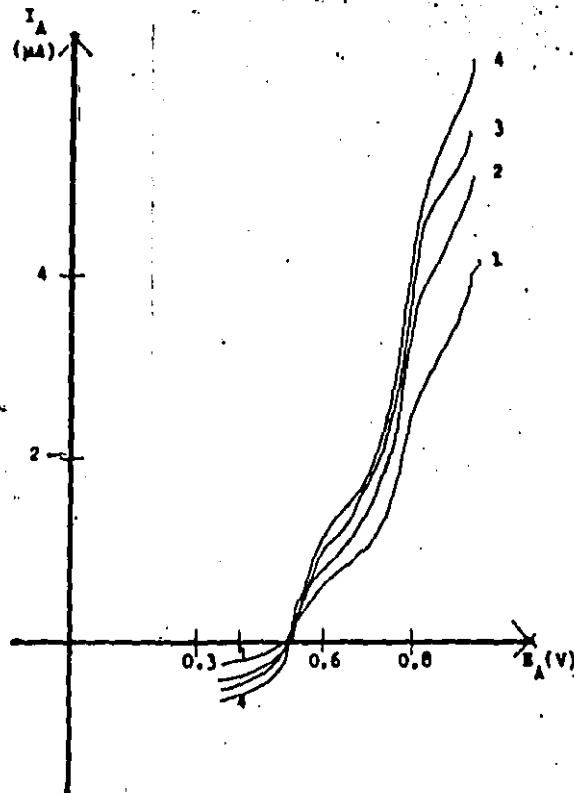


Fig. 24) Voltamperogramas del $\text{Ru(II)salenPO}_3\text{Cl}$
 4.1×10^{-4} F obtenidas al anillo para un
 $E_d = 0.650$ V, a diferentes velocidades
de giro del electrodo:

1 :	209	rad/s
2 :	418	"
3 :	628	"
4 :	837	"

Velocidad de barrido de potencial: 2 mV/s.

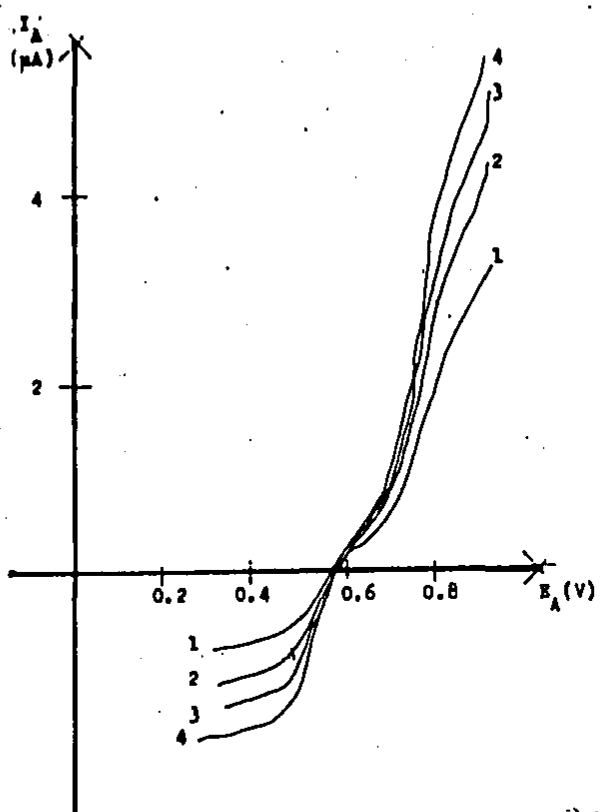


Fig. 25) Voltamperogramas del Ru(III)salenPO₃Cl
 4.1×10^{-4} F obtenidas al anillo para un
 $E_D = 0.85$ V, a diferentes velocidades de
 giro del electrodo:

1 :	209	rad/s
2 :	418	"
3 :	628	"
4 :	837	"

Velocidad de barrido de potencial 2 mV/s.

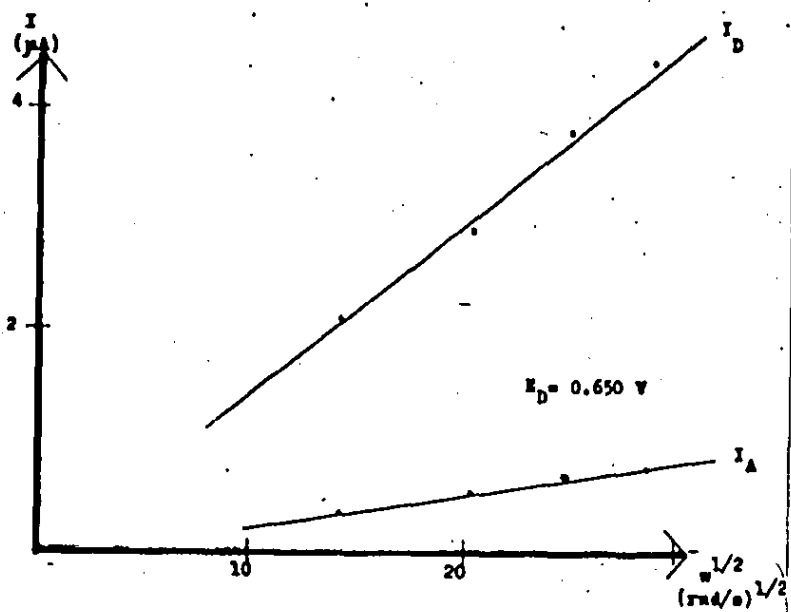


Fig. 26) $i_d = f(\omega^{1/2})$ para el disco y para la corriente detectada al anillo a un $E_D = 0.650 \text{ V}$, para el sistema I del $\text{Ru(III)salenPO}_3\text{Cl}$ $4.1 \times 10^{-4} \text{ F}$

Velocidad de barrido de potencial: 2 mV/s .

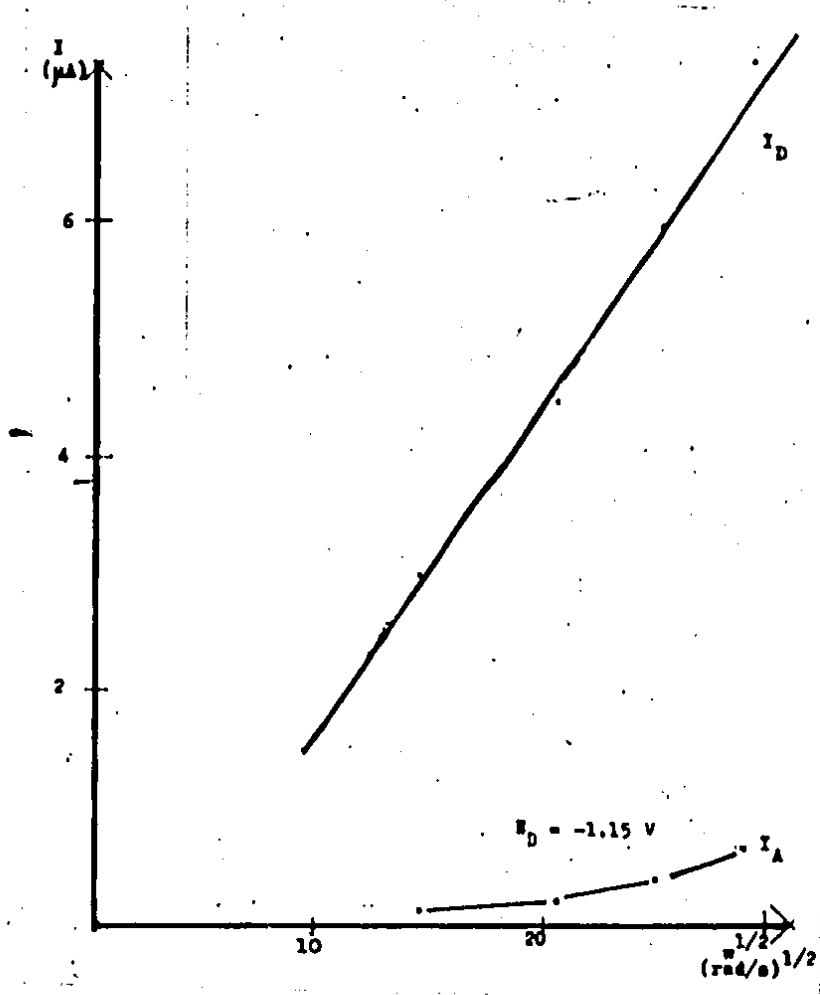


Fig. 27) $i_d = f(\omega^{1/2})$ para el disco y para el anillo a un $E_D = -1.15 \text{ V}$, para el sistema III del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ $4.1 \times 10^{-4} \text{ F}$.
Velocidad de barrido de potencial:
 2 mV/s .

Se observa que para el sistema I, para un potencial impuesto al disco de 0.650 V, la función I_A con respecto a $w^{\frac{1}{2}}$ es lineal por lo que es una corriente controlada por la difusión. Para este sistema pero para un $E_D = 0.850$ V, prácticamente se observa la misma variación y la corriente I_A que se observa corresponde a la reducción del producto generado en la oxidación del sistema I, por lo que la onda se desplaza hacia la región catódica.

Para el sistema II si se impone un potencial al disco de 0.85 V la corriente detectado al anillo también varía linealmente con la velocidad de giro del electrodo.

Las pendientes de estas rectas (ver anexo IV.2.7) pueden relacionarse para obtener el valor del coeficiente cinético de captura de los sistemas:

sistema	$(m_A/m_D) = N_k$
I	0.1910
II	0.1468

Estos valores de N_k son cercanos al valor de N_0 reportado para el electrodo de disco y anillo empleado, $N_0 = 0.1680$.

De la figura 27 se puede observar que para el sistema III la corriente detectada al anillo no varía linealmente con $w^{\frac{1}{2}}$, *i.e.* la corriente no está controlada por la difusión unicamente sino que es una intensidad de corriente de naturaleza cinética química. Para las velocidades de giro del electrodo, la relación I_A/I_D determina el valor de N_k para este sistema que aumenta con la velocidad de giro del electrodo y tiende al valor de N_0 .

Los resultados obtenidos con el electrodo giratorio de disco y anillo concuerdan con los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica y por el electrodo giratorio de disco.

La figura 28 muestra los valores de N_k obtenidos para los tres sistemas a diferentes velocidades de giro del electrodo.

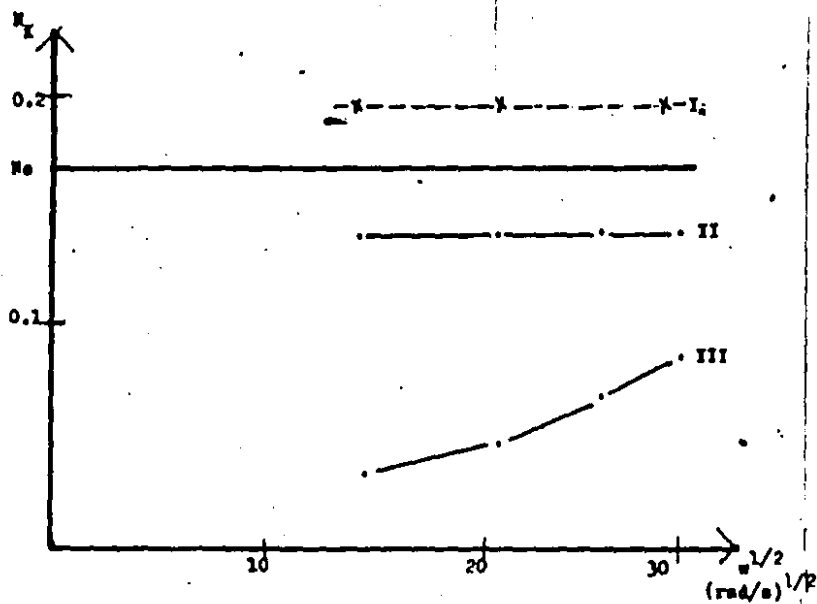


Fig. 28) Valores de N_k para los sistemas del $\text{Ru(III)salenPO}_3\text{Cl}$ 4.1×10^{-4} F a diferentes velocidades de giro del electrodo.

Velocidad de barrido: 2 mV/s.

Valor de $N_0 = 0.168$.

II.3.5 Culombimetría a potencial controlado.

Para comprobar el número de electrones asignados a los sistemas del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$, se realizó una macroelectrólisis a potencial controlado de 20 ml de una disolución 3.48×10^{-4} F del complejo.

Primero se determinó la cantidad de electricidad consumida por el medio reaccional sin complejo. Para ello se sometió a electrólisis bajo agitación vigorosa y constante en presencia de un flujo de nitrógeno, 20 ml de LiClO_4 0.1 F en DMSO, ambos previamente deshidratados como ya se mencionó anteriormente. A intervalos de tiempo de 230 s se registró por medio de un integrados la cantidad de electricidad consumida a un potencial impuesto en el electrodo de platino de 0.500 V. El medio reaccional gasta 17.92 mC cada intervalo de tiempo de 230 s. Ver anexo IV.2.8. Tal cantidad de electricidad debe tomarse en cuenta para la realización de la culombimetría del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$.

Después de electrolizar parcialmente la disolución de complejo se trazó la curva I/E con el electrodo giratorio de disco observándose que la onda de oxidación del sistema I bajó una altura correspondiente a la corriente límite de una disolución de 2.2×10^{-4} F, apareciendo una onda de reducción de 1.3×10^{-4} F. Ambas concentraciones coinciden con la concentración total del complejo inicial de 0.348 mF. La gráfica 29 muestra la curva I/E obtenida después de la electrólisis.

De la gráfica $Q = f$ (núm. mol consumida) se deduce que el número de electrones intercambiados en la oxidación del sistema de oxidación I es igual a 1.07, i.e. $n = 1e^-$. La gráfica 30 muestra la recta obtenida.

Este resultado confirma las consideraciones efectuadas anteriormente en las secciones precedentes. El color de la disolución de complejo permanece invariable después de la culombimetría.

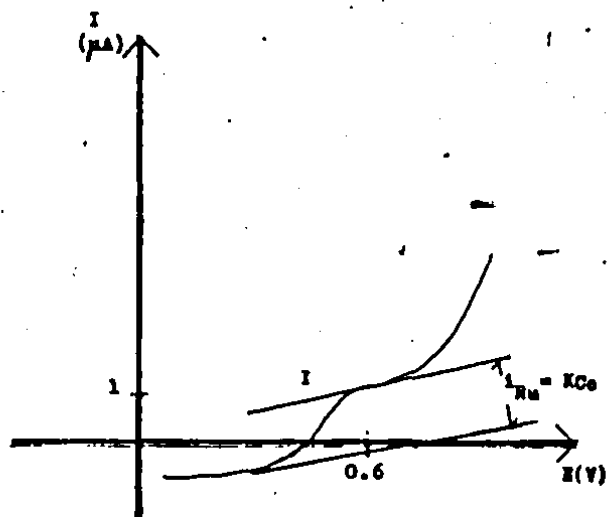


Fig. 29) Curva I/E para una disolución de Ru(III)salen $\text{P}\phi_3\text{Cl}$ de concentración total $\text{Co} = 3.48 \times 10^{-4}$ F después de pasar 202.7 mC de corriente por un macroelectrodo de platino.

Velocidad de giro: 209 rad/s.

Velocidad de barrido: 2 mV/s.

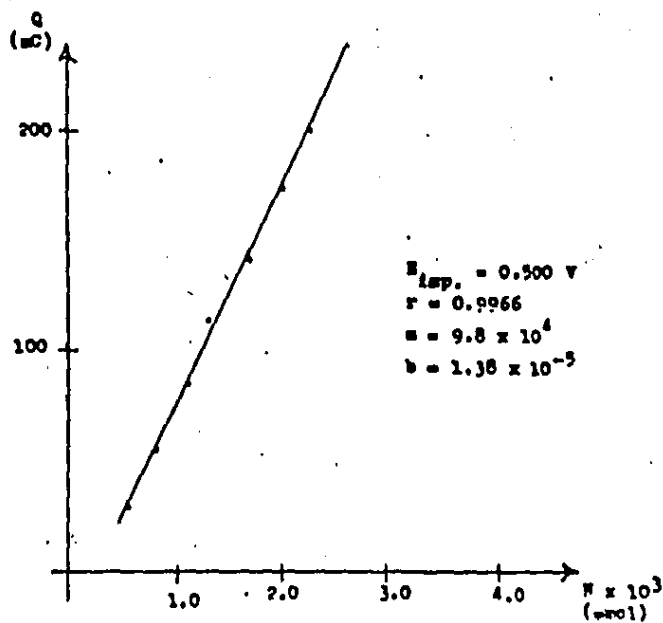


Fig. 30) $Q = f(N_{\text{electrolizada}})$ para el sistema I del Ru(III)salen $\text{P}\phi_3\text{Cl}$ $3.48 \times 10^{-4} \text{ F}$ a un $E_D = 0.500 \text{ V}$ en un macroelectrodo de Pt.

III.1 *Discusión.*

III.1.1 *Voltamperometría lineal.*

Los resultados obtenidos por voltamperometría lineal en régimen de difusión convectiva permiten establecer que el $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ participa en tres sistemas redox:

en oxidación:

$$\text{sistema I : } E_{1/2} = 0.365 \text{ V}$$

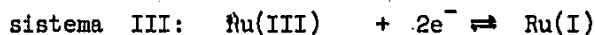
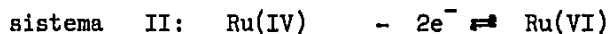
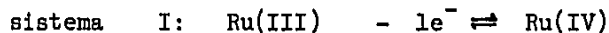
$$\text{sistema II : } E_{1/2} = 0.625 \text{ V}$$

en reducción:

$$\text{sistema III: } E_{1/2} = -0.64 \text{ V}$$

Los tres sistemas cumplen con la ecuación de Levich y por lo tanto se confirma que están regidos por la difusión. Lo anterior permitió determinar un valor de $6.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el coeficiente de difusión del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ en el DMSO. Este valor es pequeño comparado con los coeficiente de difusión de los compuestos en este disolvente, del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. El valor encontrado puede sugerir una superficie electroactiva del electrodo menor a la superficie geométrica del mismo por lo que los valores de corriente no correspondan a una concentración en disolución real sino menor.

Los resultados encontrados por coulombimetría indican que el sistema I hace intervenir un solo electrón, por lo que los sistemas redox observado corresponden a los siguientes estados de oxidación:

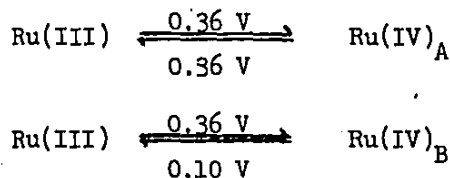


El análisis matemático de los voltamperogramas ha permitido considerar que el sistema I tiene un comportamiento nernstiano, ya que la pendiente de la curva $E = f[\log(i_d - i)]$ coincide con el valor teórico esperado (aproximadamente 0.06 V); sin embargo, para los otros dos sistemas los valores de estas pendientes son mayores a los que corresponden a sistemas nernstianos. Las curvas de $\log i = f(E)$ obtenidas para los sistemas II y III han permitido confirmar que el intercambio electrónico no es rápido. Además ha sido posible calcular los valores de αn y de βn , encontrándose un valor de 0.63 para la segunda oxidación y de 0.65 para la reducción del sistema III.

III.1.2 Voltamperometría cíclica.

El estudio realizado por voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura ha permitido verificar que el complejo de rutenio cumple con la ecuación de Randles-Sevick, tanto en sus dos oxidaciones como en su reducción.

Se ha mostrado que existen dos reducciones asociadas a la primera oxidación del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$, es decir, que hay dos especies de Ru(IV) y que puede plantearse:



Esta proposición implica un mecanismo del tipo EC para la oxidación del Ru(III) y CE para la oxidación del Ru(IV) a Ru(VI) , ambos mecanismos han sido verificados con ayuda de los criterios de Nicholson (100).

La diferencia entre el Ru(IV)_A y Ru(IV)_B podría ser de tipo estructural, pero para confirmarlo sería necesario realizar otros estudios, principalmente de tipo espectroscópico.

Además se ha puesto de manifiesto que la reducción del Ru(III) va seguida de una reacción química, es decir, que se trata de un mecanismo EC.

Los valores de k° determinados por voltamperometría cíclica para los sistemas del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$, muestran que el sistema I se comporta como un sistema rápido y que los sistemas II y III como sistemas cuasireversibles, como lo confirman los valores de αn y de βn encontrados.

III.1.3 Voltamperometría con el EGDA.

Se verificó que los sistemas electroquímicos del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ están controlados por la difusión convectiva, tanto al electrodo de disco como al anillo; esto permite tener una mayor precisión en la determinación de los coeficientes de captura, N_k , para los diferentes sistemas ya que es posible relacionar no solo valores puntuales de las intensidades de corriente al disco (I_D), del anillo (I_A°) y del anillo cuando hay un potencial impuesto al disco (I_{1A}), sino que también los valores de las pendientes de las curvas $i_d = f(w^2)$.

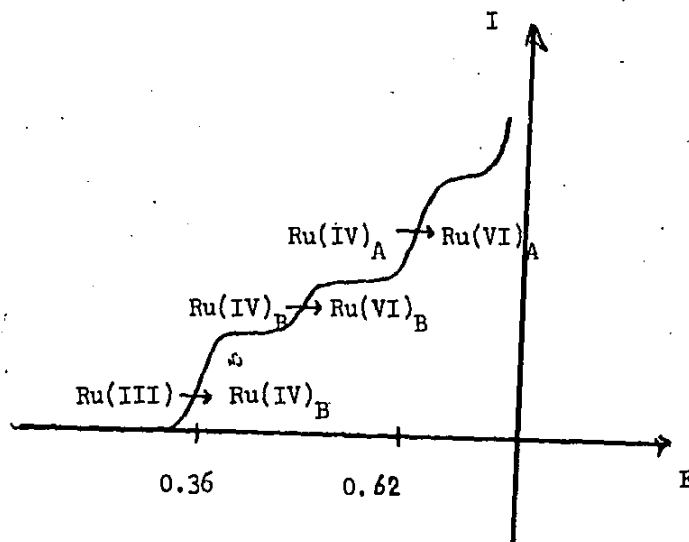
Para la reducción del Ru(III) (sistema III) se observa que el valor del coeficiente de captura es muy pequeño con relación a N_0 , pero su valor aumenta con la velocidad de giro del electrodo, lo que indica claramente que después de la reducción electroquímica del Ru(III) existe una reacción química acoplada, lo que pone de manifiesto la gran reactividad de la forma reducida del complejo.

Con respecto al sistema II, el hecho de obtener un valor de N_k constante pero menor a N_0 , deja suponer que la reducción de Ru(VI) se produciría solo parcialmente (88%) al potencial esperado. Ahora bien, el valor para el sistema I, constante pero mayor a N_0 , verifica que el Ru(IV) debe encontrarse bajo dos formas distintas, una de las cuales (12%) se reduce a un potencial menor a 0.36 V. Estas consideraciones se desprenden del hecho de que los valores de N_k para los sistemas I y II están alejados del valor de N_0 en un 12% aproximadamente, como puede observarse de la figura 28 ya presentada.

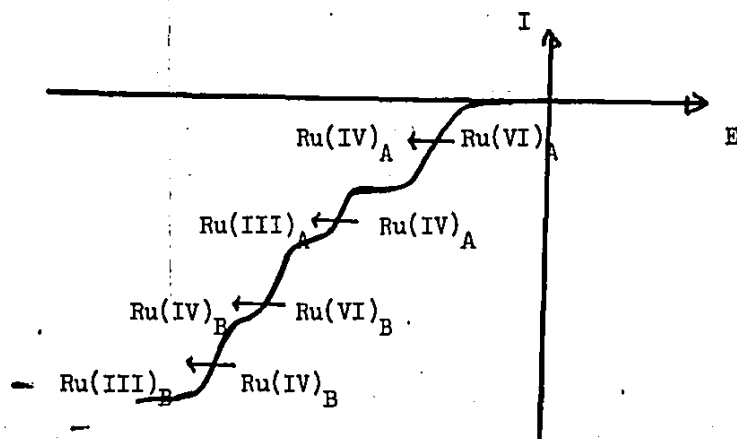
Las consideraciones anteriores pueden resumirse en la siguiente presentación de los voltamperogramas ideales del complejo de rutenio:

Para los sistemas I y II:

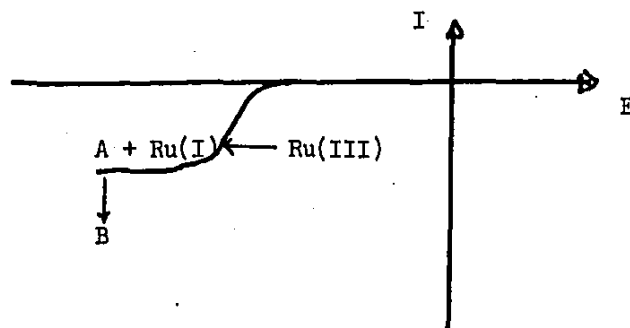
en oxidación:



en reducción:



Para el sistema III:



Estos voltamperogramas presentados son ideales, pues no corresponden a los obtenidos experimentalmente; sin embargo, permiten explicar los fenómenos observados. El hecho de que no se obtengan estos diagramas experimentalmente se puede explicar si se considera que los métodos empleados en régimen de difusión convectiva es necesario tener una diferencia de más de 200 mV entre los potenciales de media onda para poder distinguir las señales entre sí. El empleo de otras técnicas, como la voltamperometría cíclica a velocidades de barrido de potencial elevadas, podría permitir confirmar el esquema propuesto.

En efecto, sólo un estudio más detallado con el EGDA y el empleo de otros métodos (espectroscópicos y electroquímicos) podría confirmar o rectificar el esquema propuesto y permitirá evaluar los valores de - constantes de reacción involucradas en los diferentes sistemas considerados.

Los resultados obtenidos con el EGDA, explicados bajo la representación anterior, confirman por un lado la existencia de dos formas de Ru(IV), indicada en el estudio por VR, y por otro lado, permite considerar la existencia de ambas formas en el grado de oxidación VI.

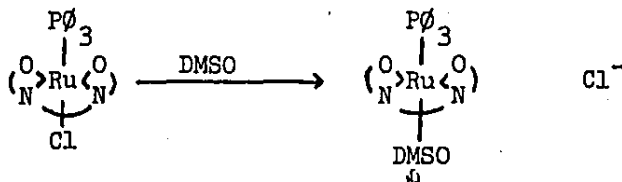
III.1.4 Culombimetría a potencial controlado.

La culombimetría realizada ha permitido confirmar que en el sistema I se intercambia un electrón y en los sistemas II y III, hay en consecuencia, 2 electrones involucrados. Estos resultados confirman las consideraciones hechas en las interpretaciones de los voltamperogramas y validan las determinaciones del coeficiente de difusión y de los valores de αn y βn .

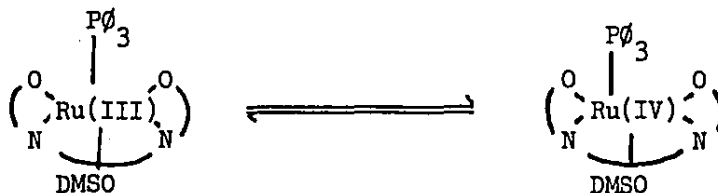
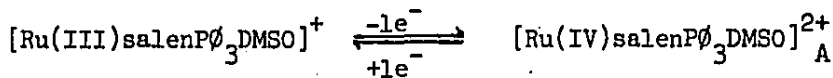
III.1.5 Consideraciones químicas.

Los parámetros electroquímicos analizados permiten proponer propiedades químicas del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl en cuanto a su estructura en el medio reaccional empleado:

i) disolución del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl en el DMSO:



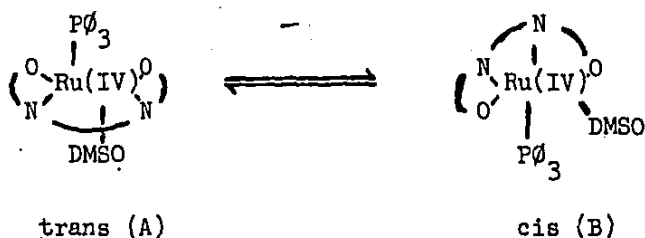
ii) primera oxidación:



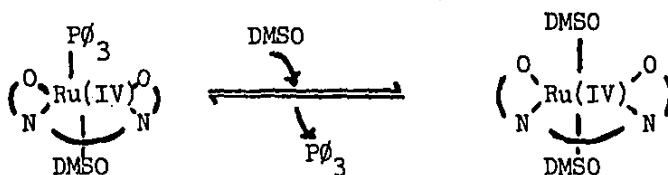
La naturaleza química del Ru(IV) plantea varias posibles estructuras ya que puede presentar 2 isómeros geométricos, donde la $P\phi_3$ puede estar trans a un N o a un O del ligante, por otro lado también el DMSO coordinado puede presentar enlaces por el O o por el S. De tal manera que aunque no es posible determinar cual o cuales son los isómeros presentes si es válido plantear la etapa de la segunda oxidación del Ru(III)salen $P\phi_3$ Cl como la que presenta una reacción química acoplada de naturaleza estructural.

Es posible plantear dos posibles estructuras:

-un arreglo isomérico:-

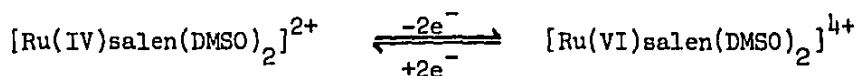


-un cambio en la esfera de coordinación:

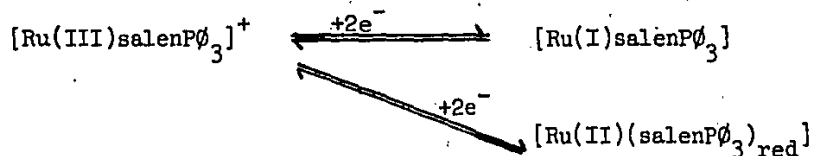


iii) Segunda oxidación:

Considerando que las trifenilfosfinas estabilizan poco los grados de oxidación altos, se puede pensar que la oxidación del Ru(IV) se verifica a partir de la forma dicoordinada por el DMSO:



iv) reducción:



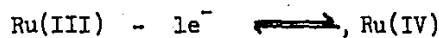
La reducción como se ha propuesto arriba sugiere que la captación de los electrones generen un estado de oxidación de Ru(I) o bien un estado de oxidación de Ru(II) y una reducción del ligante que coordina al rutenio. En ambos casos es posible pensar en la alta reactividad de los complejos generados en esta reducción ya que los estados de oxidación bajos del Ru son inestables y que el medio reaccional no hay suficientes trifenilfosfinas disponibles que estabilicen al producto de la reducción al electrodo. Las consideraciones anteriores apoyan la reacción química acoplada a este sistema electroquímico del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl que puede ser con el agua contaminante del medio reaccional, con alguna impureza del medio o bien algún rearrreglo estructural de la parte (salenP ϕ_3)_{red} que se produjera.

III.2 Conclusiones,

i) Las condiciones experimentales encontradas han permitido establecer el comportamiento electroquímico del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl en el DMSO.

ii) La aplicación de las técnicas electroanalíticas ha permitido evaluar diversos parámetros que definen a los sistemas al electrodo del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl en las condiciones experimentales empleadas:

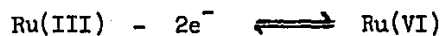
sistema I: oxidación cuasirreversible:



$$E_2 = 0.365 \text{ V}$$

$$k^0 = 2.76 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

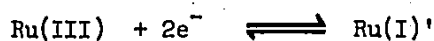
sistema II: oxidación cuasirreversible:



$$E_2 = 0.625 \text{ V}$$

$$k^0 = 9.00 \times 10^{-4} \text{ cm/s}; \quad \beta n = 0.63$$

sistema III : reducción cuasirreversible:



$$E_1 = -0.640 \text{ V}$$

$$k^0 = 3.6 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

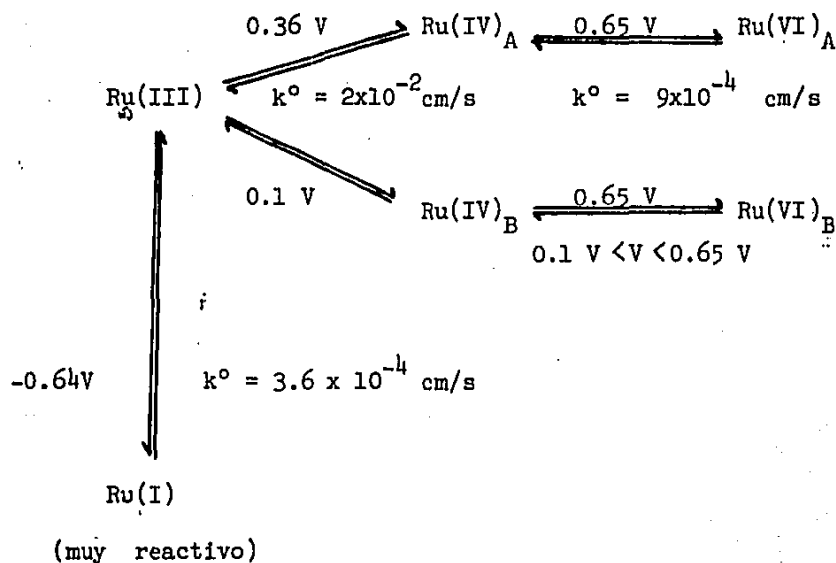
$$\alpha n = 0.65$$

iii) El análisis sistemático de las variables electroquímicas estudiadas, permite plantear las siguientes conclusiones:

- Ha sido posible determinar la existencia de reacciones químicas acopladas a los diferentes sistemas redox en que participa el complejo estudiado.

- En particular, se ha puesto de manifiesto la gran reactividad del producto de reducción del Ru(III)salenP ϕ ₃Cl, lo que permite considerar como muy probable su empleo en síntesis de nuevos productos, aprovechando su gran poder reductor. Es posible considerar entonces, su eventual participación en el esquema propuesto en la introducción del presente trabajo.

- Es posible plantear un esquema para las reacciones del Ru(III)salenP ϕ ₃Cl, de la forma siguiente:



III.3 *Perspectivas.*

Este primero trabajo presenta evidencias de gran peso en el planteamiento de la estabilidad de los productos formados al electrodo, que inducen a una nueva serie de experimentos que corroboren y complementen las hipótesis generadas en este trabajo:

- la caracterización de la reacción asociada a la estabilidad del Ru(IV)salen.
- la caracterización de la reacción asociada al producto de reducción del Ru(III)salenP₃Cl.
- la realización de las reacciones electroquímicas en medios reaccionales estabilizantes (en presencia de trifenilfosfina a diversas concentraciones, etc.).
- profundizar en el empleo del EGDA para determinar los parámetros cinéticos asociados a las reacciones químicas acopladas.
- determinar las condiciones en que el Ru(III)salenP₃Cl podría actuar como catalizador de acuerdo al esquema propuesto anteriormente (sección I.2).
- realizar estudios por voltamperometría cíclica a velocidades de barrido mayores a las empleadas en este trabajo, - pues de esta forma será posible tener mayor información sobre las reacciones detectadas.
- resultados preliminares no reportados en este trabajo, sugieren que la presencia de sales cuaternarias de amonio modifica el comportamiento del complejo de rutenio al electrodo, por lo que es conveniente estudiar más a fondo la influencia de tales especies sobre la estabilidad de los complejos de rutenio.

Los resultados experimentales conllevan a plantear de manera muy sólida la utilización del Ru(II)salen para complementar el comportamiento elucidado para el Ru(III)salenP₃Cl. De manera general, el empleo de disolventes diferentes al DMSO permitirá corroborar el papel de éstos sobre la estabilidad de los complejos de Ru(IV) como ya se ha sugerido en trabajos de síntesis de estos compuestos de coordinación (III).

IV.1 El disolvente.

El dimetilsulfóxido es un disolvente que ha sido bien caracterizado desde el punto de vista químico y electroquímico (108). La siguiente tabla muestra sus propiedades físicas:

peso molecular	78.13
punto de fusión	18°55
punto de ebullición a presión normal	189°C
tensión de vapor a 25°C	0.600 mm Hg
calor de fusión	38.8 cal/g
densidad a 25°C	1.096
constante dieléctrica a 25°C	46.6
conductividad a 25°C	3×10^{-8} S/cm mol
viscosidad a 25°C	2 cp

Por su constante dieléctrica alta, el dimetilsulfóxido es un buen disolvente de especies polares. Solvata fuertemente a los cationes por lo que es un disolvente muy coordinante.

Con electrodos de plata, mercurio, platino pulido y grafito vítreo, presenta dominios de electroactividad adecuados para estudiar sistemas electroquímicos en este disolvente si se emplea perclorato de litio o sales de amonio cuaternarias.

Este disolvente debe mantenerse siempre en presencia de deshidratantes ya que es altamente higroscópico.

IV.2.1 Determinación del coeficiente de difusión del Ru(III)salenP₃Cl.

Para los sistemas del Ru(III) se encuentra que bajo un régimen de difusión convectiva las reacciones al electrodo están controladas por la difusión, obedecen la ley de Levich.

Las figuras 31 y 32 muestran las curvas $i_{lim} = f(w^{\frac{1}{2}})$ para los sistemas I y III del Ru(III)salenP₃Cl.

La siguiente tabla muestra los valores de pendiente, ordenada al origen e índice de correlación para las rectas obtenidas:

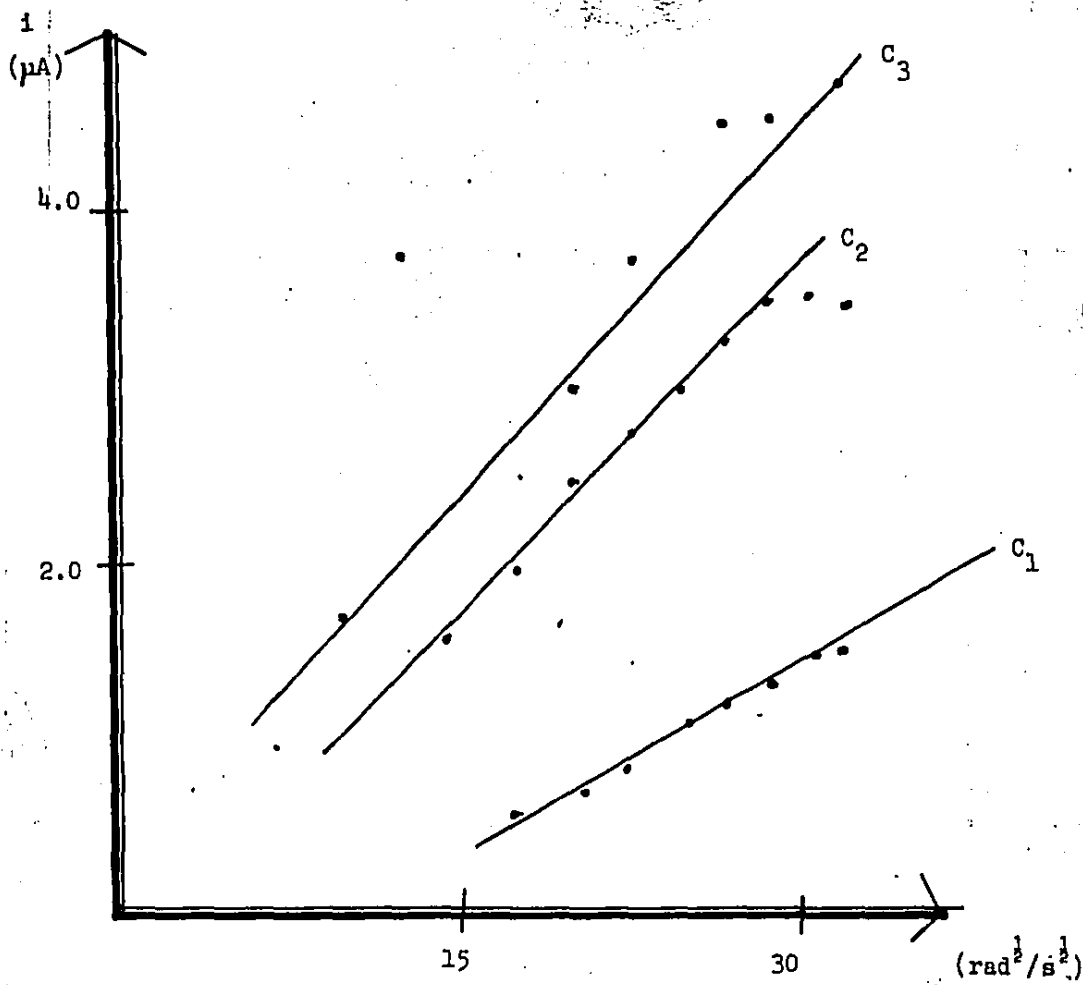


Fig. 31) $i_d = f(\omega^2)$ para el sistema de oxidación I del Ru(III)salen PO_3Cl a tres concentraciones diferentes:

$$\begin{aligned} C_1 &= 2.73 \times 10^{-4} \text{ F.} \\ C_2 &= 5.84 \times 10^{-4} \text{ F.} \\ C_3 &= 9.35 \times 10^{-4} \text{ F.} \end{aligned}$$

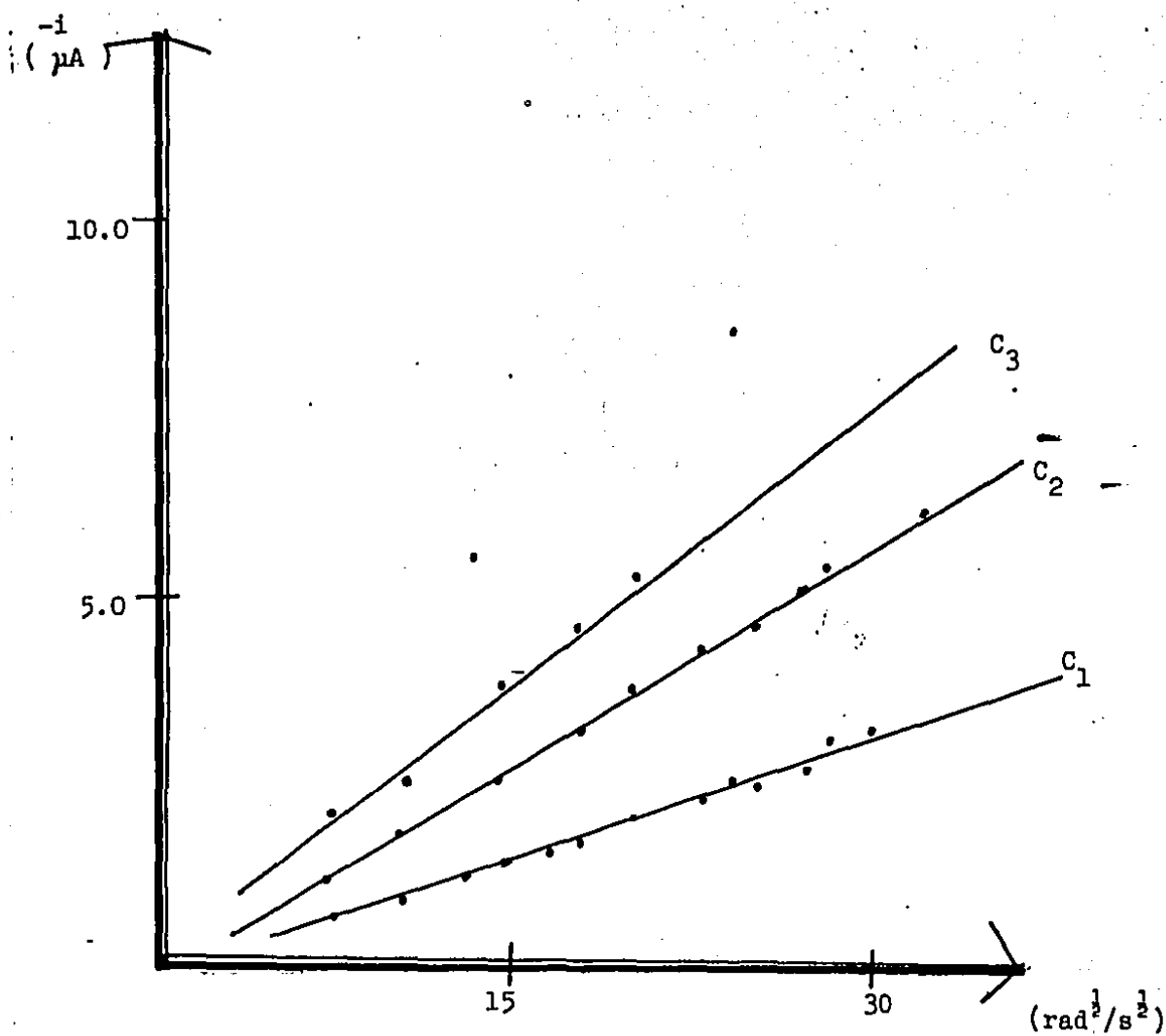


Fig.32) $i_d = f(\omega^{1/2})$ para el sistema III de reducción del Ru(III)salenP ϕ_3 Cl para tres concentraciones diferentes:

$$C_1 = 2.73 \times 10^{-4} \text{ F.}$$

$$C_2 = 5.84 \times 10^{-4} \text{ F.}$$

$$C_3 = 9.35 \times 10^{-4} \text{ F.}$$

TABLA I/ Índice de correlación, pendiente y ordenada al origen de las rectas $i_{lim} = f(w^2)$ para los sistemas del Ru(III) salen $P_3 Cl$.

SISTEMA I:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= 2.73 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9923; \quad b = -0.6564; \quad m = 0.0694 \\
 C_2 &= 5.84 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9968; \quad b = -0.2727; \quad m = 0.1306 \\
 C_3 &= 9.35 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9979; \quad b = -0.1856; \quad m = 0.1444
 \end{aligned}$$

SISTEMA II:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= 2.73 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9962; \quad b = 0.0750; \quad m = 0.1538 \\
 C_2 &= 5.84 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9962; \quad b = 0.5035; \quad m = 0.3250 \\
 C_3 &= 9.35 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9953; \quad b = 0.8190; \quad m = 0.4749
 \end{aligned}$$

SISTEMA III:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= 2.73 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9988; \quad b = 0.5302; \quad m = -0.1291 \\
 C_2 &= 5.84 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9958; \quad b = -0.0483; \quad m = -0.1852 \\
 C_3 &= 9.35 \times 10^{-4} \text{ F} \\
 r &= 0.9986; \quad b = 0.0122; \quad m = -0.2574
 \end{aligned}$$

Las curvas $i_d = f(w^2)$ permiten evaluar el coeficiente de difusión del complejo.

En efecto, de la ecuación de Levich se observa que la pendiente de la recta $i_d = f(w^2)$ depende del valor del coeficiente de difusión:

$$i_d = (0.62 n F A \bar{v}^{-1/6} C^* D_0^{2/3}) w^2$$

De los valores de las pendientes de las curvas obtenidas para cada sistema se puede calcular el coeficiente de difusión considerando para el sistema I un electrón intercambiado y dos para los otros sistemas, además se conocen los demás términos de la ecuación de Levich:

$$F = 96\,486.7 \text{ culombios}$$

$$A = 0.1256 \text{ cm}^2$$

$$v = 1.79 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (DMSO) (108).}$$

Para el sistema I, por ejemplo, el coeficiente de difusión viene dado por:

$$\text{de la tabla I : } m_I = 0.0694 \quad C_1 = 2.73 \times 10^{-4} \text{ F}$$

$$D_o = \left[\frac{m_I \times 10^{-6}}{(0.62)(1e^-)(0.1256 \text{ cm}^2)(1.9952 \text{ cm}^{-2/3} \text{ s}^{1/6})(2.73 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3)} \right]^{3/2}$$

$$D_o = 8.082 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} .$$

La tabla siguiente muestra el valor del coeficiente de difusión de los tres sistemas a las tres concentraciones empleadas:

sistema-	I	II	III	
C_1	8.082	2.70	6.45	} $\times 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$
C_2	5.94	8.24	8.24	
C_3	6.73	7.19	7.16	

Se encuentra un valor promedio de $6.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. La determinación se hizo con un intervalo de ± 1.63 al 95% de confianza. La fuerza iónica de la disolución fué 0.1.

IV.2.2 Evaluación de $E = f [\log (i - i_{ox}/i_{red} - i)]$ para los sistemas I, II y III del Ru(III) salen PO_3Cl .

Se determinaron la pendiente, la ordenada al origen y el índice de correlación lineal de la recta $E = f [\log (i/i_{Ru} - i)]$ para los sistemas I y II del complejo y de la recta $E = f[\log(i_{Ru} - i/i)]$ para el sistema III.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos para tres concentraciones: $C_1 = 2.73 \times 10^{-4}$ F; $C_2 = 5.84 \times 10^{-4}$ F; $C_3 = 9.35 \times 10^{-4}$ F.

SISTEMA I:

conc. / velocidad de giro (rad/s)

		104	314	418	628	837	942
C_1	r =	0.9853	0.9812	0.9924	0.9823	0.9977	0.9977
	m =	0.0734	0.0535	0.0519	0.0730	0.0731	0.0647
	b =	0.3720	0.3770	0.3695	0.3719	0.3792	0.3880
C_2	r =	0.9948	0.9955	0.9954	0.9915		
	m =	0.0672	0.0625	0.0587	0.0663		
	b =	0.3821	0.3939	0.3893	0.4021		
C_3	r =	0.9902	0.9970		0.9981	0.9924	
	m =	0.0682	0.0682		0.0633	0.0572	
	b =	0.3855	0.3873		0.3934	0.3819	

$$\bar{m} = 0.064; \quad \bar{b} = 0.3840;$$

SISTEMA II:

		104	209	418	628	837
C_1	r =	0.9979	0.9863	0.9987	0.9992	0.9680
	m =	0.0587	0.0600	0.0632	0.0703	0.0599
	b =	0.5940	0.6003	0.6041	0.6139	0.6043

$$\bar{m} = 0.062; \quad \bar{b} = 0.6030;$$

SISTEMA III:

concen. / velocidad de giro (rad/s).

209

$$C_1 \quad r = 0.9993$$

$$m = -0.0970$$

$$b = -0.6790$$

IV.2.3 Curvas de Tafel para los sistemas II y III del Ru(III)salen PO_3Cl .

Se trazaron las curvas de Tafel para los sistemas II y III del complejo a diferentes velocidades de giro del electrodo para las tres concentraciones diferentes empleadas.

La siguiente tabla muestra los valores de pendiente, índice de correlación y ordenada al origen de estas rectas para el sistema de oxidación II:

Conc. /	velocidad de giro (rad/s)					
		209	418	628	837	
C_1	$r =$	0.9992	0.9979	0.9917		
	$m =$	11.918	10.783	11.456	$\bar{m} = 11.39$	
	$b =$	-7.032	-6.342	-6.573		
C_2	$r =$	0.9992	0.9917	0.9910	0.9975	
	$m =$	9.500	9.520	10.710	10.606	$\bar{m} = 10.28$
	$b =$	-5.377	-5.311	-6.093	-5.885	
C_3	$r =$	0.9938	0.9934	0.9972	0.9935	
	$m =$	10.520	9.5321	10.160	10.310	$\bar{m} = 10.00$
	$b =$	-5.807	-5.200	-5.530	-5.531	

$$C_1 = 2.73 \times 10^{-4} \text{ F}; \quad C_2 = 5.84 \times 10^{-4} \text{ F}; \quad C_3 = 9.35 \times 10^{-4} \text{ F}.$$

De la información anterior para el sistema II se puede evaluar la pendiente el valor de βn ya que:

$$\bar{m} = \beta n / 0.059 = 10.55$$

i.e.

$$\beta n = 0.63$$

La siguiente tabla muestra los valores de pendiente, índice de correlación y ordenada al origen de las curvas de Tafel para el sistema III de reducción del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$.

Conc. /	velocidad de giro (rad/s).					
		209	418	628	837	
C_1	r =	0.9974	0.9913	0.9934	0.9985	$\bar{m} = 10.335$
	m =	-0.894	-11.94	-10.00	-10.46	
	b =	-6.770	-7.640	-6.590	-6.790	
C_2	r =	0.9715	0.9968	0.9974	0.9949	$\bar{m} = 11.083$
	m =	-11.50	-9.830	-10.00	-13.00	
	b =	-7.260	-6.100	-6.140	-8.080	
C_3	r =	0.9934	0.9934	0.9992	0.9962	$\bar{m} = 11.725$
	m =	-10.70	-12.50	-10.70	-13.00	
	b =	-6.590	-7.660	-6.530	-7.990	

$$C_1 = 2.73 \times 10^{-4} \text{ F}; \quad C_2 = 5.84 \times 10^{-4} \text{ F}; \quad C_3 = 9.35 \times 10^{-4} \text{ F}.$$

De esta información se obtiene un valor de $\alpha n = 0.65$.

IV.2.4 Voltamperometría cíclica. Curvas $i_p = f(v^2)$.

La siguiente tabla muestra la pendiente, la ordenada al origen y el índice de correlación para los sistemas I, II y III del complejo de - rutenio $9.35 \times 10^{-4} \text{ F}$.

sistema /	$i_p = f(v^{1/2})^{**}$		
	anódico	catódico	
I	r =	0.9814	0.9604
	m =	1.39×10^{-5}	1.283×10^{-5}
	b =	5.54×10^{-7}	-0.15×10^{-7}
II	r =	0.9986	0.9636
	m =	2.20×10^{-5}	1.366×10^{-5}
	b =	5.58×10^{-7}	5.930×10^{-7}
III	r =	0.9717	0.9953
	m =	6.58×10^{-5}	1.440×10^{-5}
	b =	2.73×10^{-7}	3.080×10^{-7}

** la pendiente viene dada en $A v^{-1/2} s^{1/2}$.

IV.2.5 Evaluación de k^0 de los sistemas del Ru(III)salen PO_3Cl .

La constante heterogénea de transferencia de carga es función que depende de la diferencia de potenciales de pico, de la velocidad de barrido de potencial y del coeficiente de difusión:

$$k^0 = \psi (\pi nFAvD_0/RT)^{1/2}$$

donde ψ es una función que depende de ΔE_p y que se encuentra tabulada en la literatura (102).

Por medio de la función anterior se evalúa k^0 para cada velocidad de barrido de potencial y su correspondiente ΔE_p . Se ha considerado el valor de D_0 y de n ya encontrados por voltametría con el electrodo giratorio y la coulombimetría. Por ejemplo, para el sistema I si se considera el pico catódico I' se evalúa k^0 para una velocidad de $v = 0.062$ V/s, de la siguiente manera:

$$v = 0.062 \text{ V/s}$$

$$\psi = 20$$

$$(nFv/RT) = 2.42$$

$$n = 1 e^-$$

$$D_0 = 6.72 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k^0 = [(6.72 \times 10^{-8}) 2.42 (3.14)]^{1/2} 20$$

$$E_p^{\text{cat.}} = 0.350 \text{ V}$$

$$k^0 = 1.43 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

$$E_p^{\text{anod.}} = 0.410 \text{ V}$$

Tal procedimiento se repite para el resto de las velocidades y sus respectivos valores de ΔE_p . En todos los casos el valor de k° es constante lo que significa que en encuentra en una zona donde la transferencia de electrones es la etapa limitante de los procesos.

IV.2.6 Voltamperometría en régimen convectivo con el EGDA. Curvas $i_{lim} = f(w^2)$ para el disco y para el anillo.

Las figuras 33, 34 y 35 muestran las rectas obtenidas para los sistemas del Ru(III)salenP₃Cl así como la pendiente, la ordenada al origen y el índice de correlación de tales rectas. De estas gráficas la relación de las pendientes de las rectas obtenidas para el anillo y para el disco determinan el valor del factor geométrico del electrodo. La siguiente tabla muestra la relación de pendientes para el sistema II y III:

sistema	m_A/m_D
II	0.568
III	0.570

IV.2.7 Gráficas de $I_A = f(w^2)$ a E_D impuesto.

La siguiente tabla muestra la pendiente, la ordenada al origen y el índice de correlación de las rectas de Levich para el anillo a potencial impuesto para los sistemas I y II de complejo de Rutenio

Sistema	$I_A = f(w^2)$
I ($E_D = 0.65$ V)	$r = 0.9986; m = 0.0313; b = -0.14.$
II ($E_D = 0.85$ V)	$r = 0.9970; m = 0.0371; b = 0.250.$

De las pendientes de las ecuaciones de Levich para el disco mostradas en las figuras 33 y 34 para los sistemas I y II y de las pendientes de estos mismos sistemas para cada E_D impuesto respectivo, se puede obtener el valor de N_k para tales sistemas, i.e. :

sistema	$(m_A/m_D) = N_k$
I	0.1910
II	0.1468

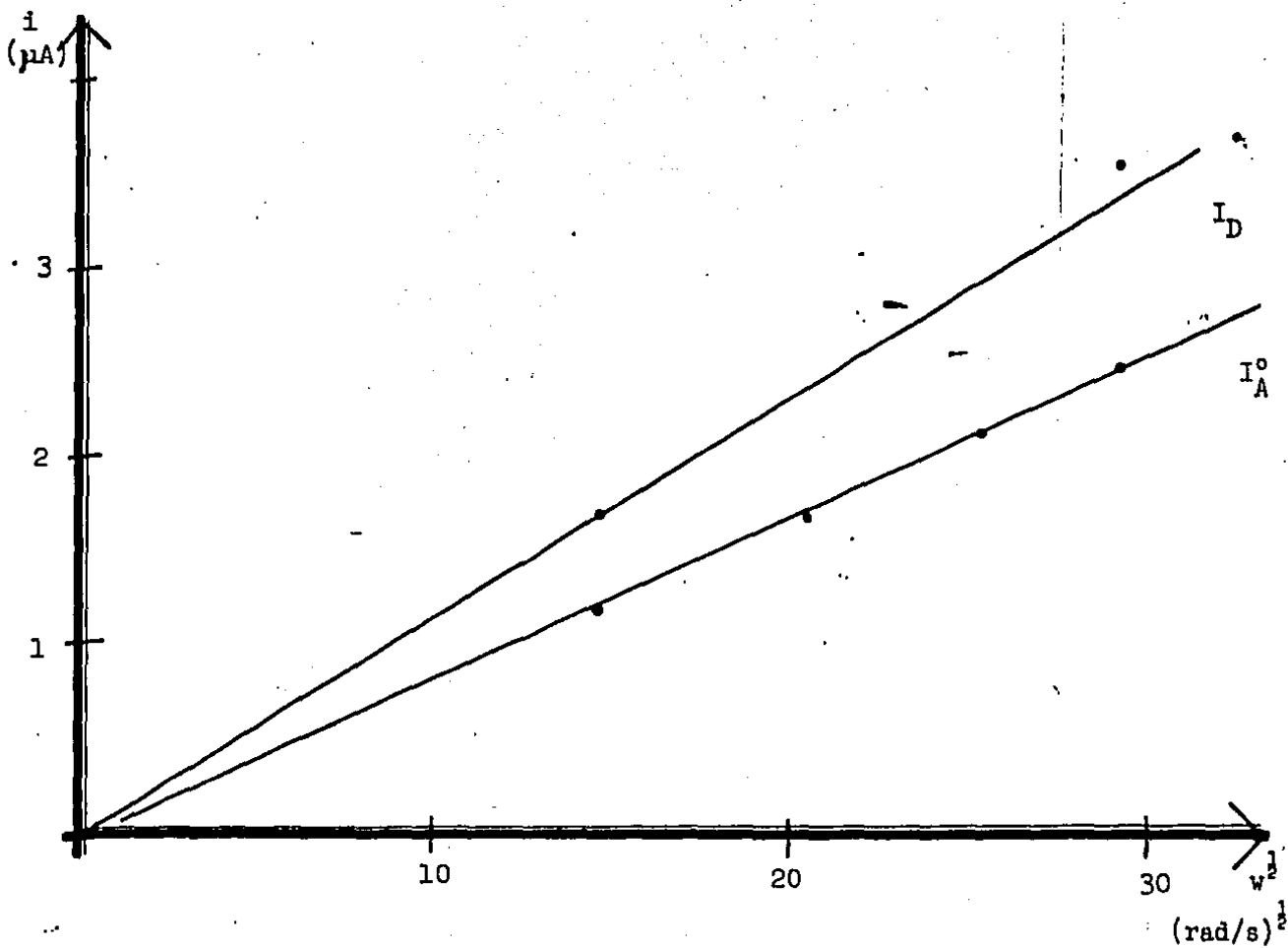


Fig. 33) $i = f(\omega^2)$ para el sistema I del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ con el EGDA para los electrodos independientes.

$$I_D : r = 0.9949; m = 0.1224; b = -0.08.$$

$$I_A : r = 0.9970; m = 0.0911; b = -0.15.$$

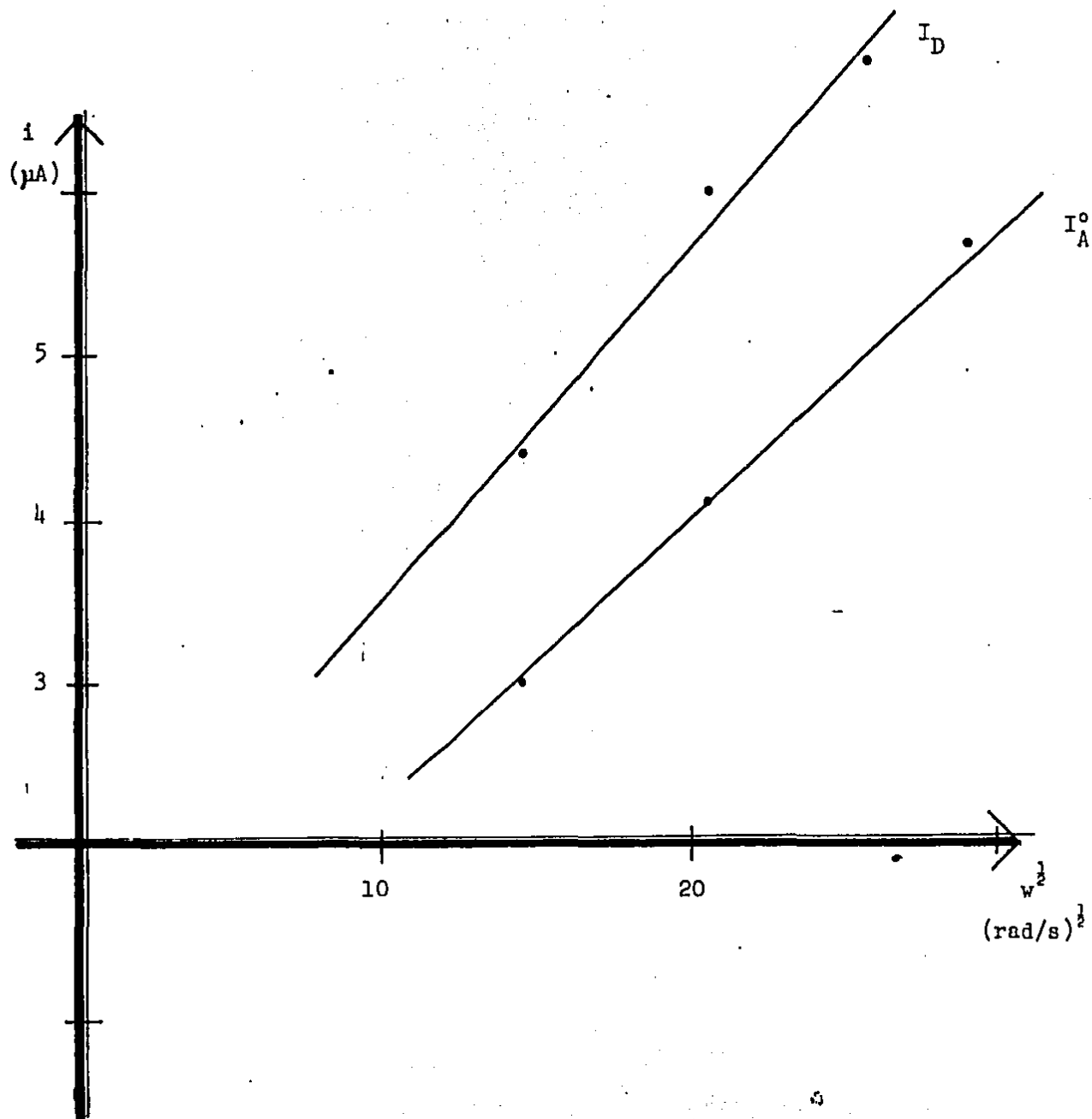


Fig. 34) $i_d = f(\omega^{1/2})$ para el sistema II del $\text{Ru(III)salenPO}_3\text{Cl}$
 4.1×10^{-4} F con el EGDA.

$$I_D : r = 0.9931; m = 0.2528; b = 0.72.$$

$$I_A^\circ : r = 0.9825; m = 0.1436; b = 0.98.$$

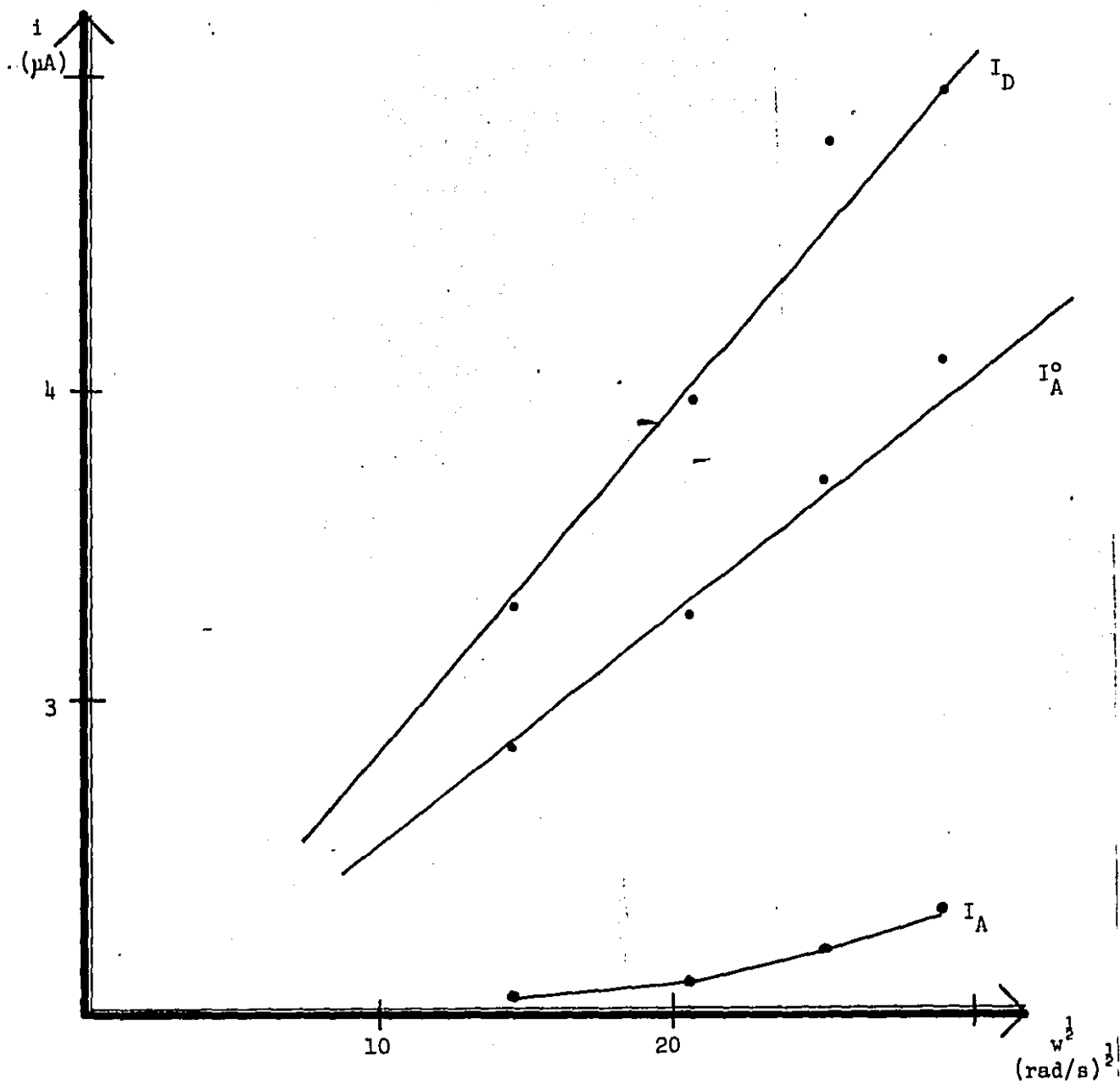


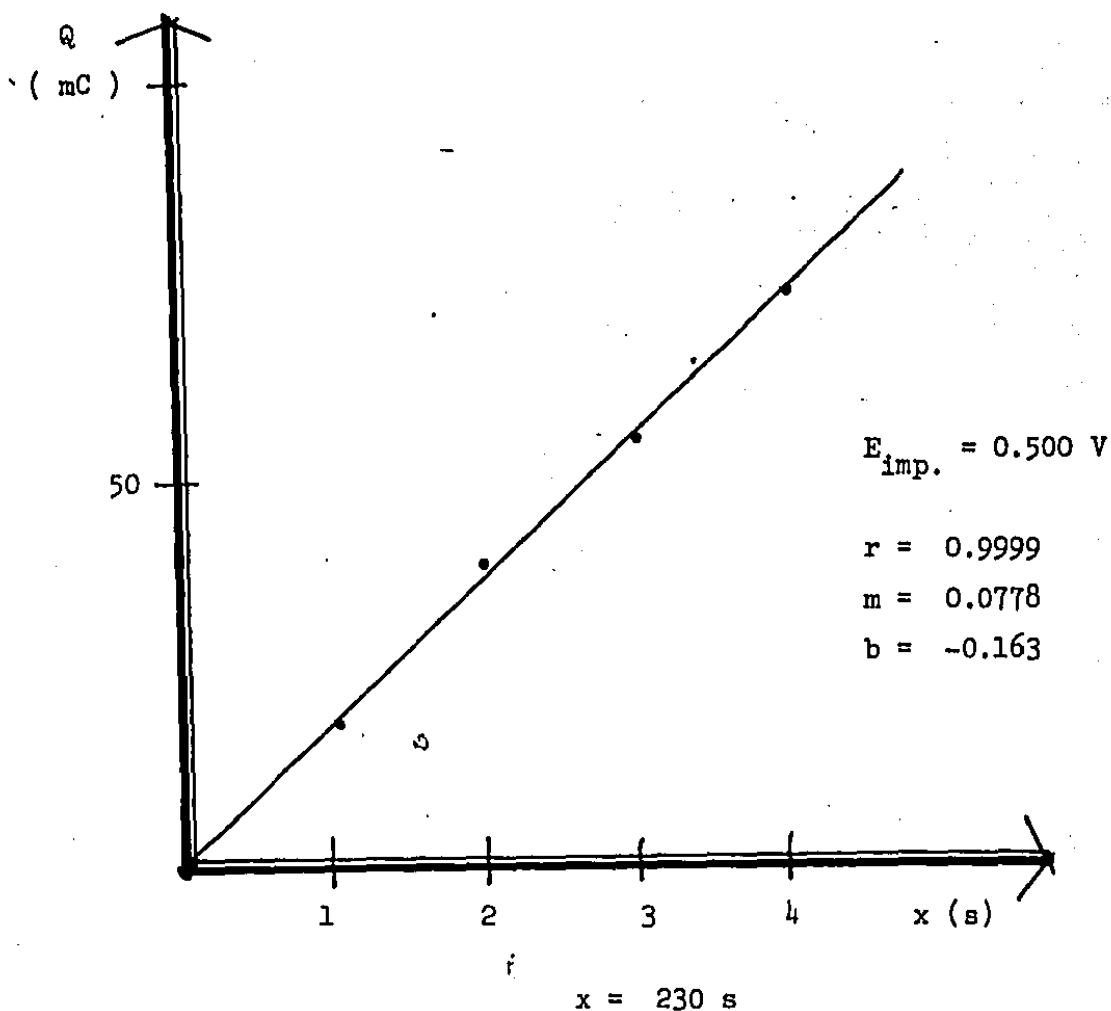
Fig. 35) $i = f(\omega^2)$ para el sistema III del $\text{Ru(III)salenP}\phi_3\text{Cl}$ con el disco, con el anillo y en el anillo para $E_D = -1.15$ V.

Para el sistema III dado que I_A varía con $w^{\frac{1}{2}}$, se hace necesario obtener N_k para cada punto de las funciones $I = f(w^{\frac{1}{2}})$. La figura 35 muestra las relaciones entre I_D , I_A^0 y de I_A para el sistema III.

Cabe hacer notar que I_A es el valor corregido de I_{leida} , i.e.
 $I_{leida} = I_A^0 - N_0 I_D$.

IV.2.8 Culombimetria a potencial impuesto.

Se determinó la cantidad de electricidad consumida por el medio reaccional. La siguiente figura muestra los resultados obtenidos



Para el cálculo del número de electrones intercambiados se registró la disminución de la corriente de electrólisis en cada intervalo de tiempo con respecto a la corriente inicial de electrólisis (i_0). La relación de esta corriente con respecto a la inicial arroja el número de mol remanente, por lo que la siguiente relación muestra el número de mol electrolizada cada intervalo de tiempo:

$$\left[1 - i/i_0 \right] N_0 = N_{\text{electrolizada}}$$

donde N_0 es el número de moles iniciales (6.96 μmol). Se encuentra una relación lineal entre la cantidad electrolizada y los culombios consumidos:

$$Q = f(N_{\text{electrolizada}})$$

$$r = 0.9966$$

$$m = 9.8 \times 10^4 \text{ mC/mmol}$$

$$b = 1.38 \times 10^{-5}$$

La pendiente de esta recta obtenida es igual a nF , donde F es el valor del Faraday e igual a 96486.7 culombios/mol, por lo que el número de electrones intercambiados es:

$$m = nF$$

$$n = [9.849 \times 10^4 / 96\,486.7] = 1.0207 \text{ e}^-$$

BIBLIOGRAFIA .

- 1) GUNTHER, L.E. "Inorganic Biochemistry" Vol. 2. Elsevier Scientific Public. Co. (1975).
- 2) BONNET, R. Chem. Rev. 63:573 (1963).
- 3) BARKER, H.A. Biochem. J. 105:226 (1968).
- 4) REYES, O. "Etude electrochimique de complexes de Cobalt a liaison metal-carbone dans le dimethylsulfoxyde". Tesis doctoral. Universidad de Paris VI. (1982).
- 5) SCHRAUZER, G.N., LEE, L.P., SIRBERT, J. W. J. of Am. Chem. Soc. 92-2997- (1970).
- 6) ANSELL, C.W., LEWIS, J., LIPROT, M.C. J.C.S. Dan. Trans. 1982. 1-9.
- 7) BISHOP, M.M., LEWIS, J., D'ONOGHUE, T., RASTBY, P. J.C.S. CHEM. Comm. 476-478 (1978).
- 8) O'DONOGUE, T., LEWIS, J. J.C.S. Dalton Trans. 736-742 (1980).
- 9) KUWANA, T. J. Electroanal. Chem. 88:299 (1978).
- 10) JASINSKY, R. Nature 201-1212 (1964).
- 11) ZAGAL, J. SEN, R., REAGER, E. J. Electroanal Chem. 83:207 (1977).
- 12) BETHELHEIM, A., CHAN R., KUWANA, T.J. Electroanal Chem. 99-391 (1979).
- 13) KAISHEVA, A., GAMBURSTSEV, S., Electrokhimiya 18:139 (1982).
- 14) TRUNOV, A., DOMNIKOV, A., Electrokhimiya 15:783 (1979).
- 15) MEYER, J. Am. Chem. Soc., 95:3939 (1973).
- 16) RUIZ, L. "Neutral, cationic and anionic complexes of Ru(II) and Ru(III)" Tesis doctoral. Universidad de Edinburgo. (1974).
- 17) NURHAN, E., BARD, A.J. J. Am. Chem. Soc. 95:6582 (1973).
- 18) SAJI, T. AOUAGUI, S. Electroanal. Chem. and Interf. Electroch. 58:401 (1975).
- 19) ELLIOT, M. J.C.S. Chem. Comm. p. 261 (1980)

- 20) THORNBACK, J.R., WILKINSON, G. Chem. Soc. Dalton 110 (1978).
- 21) GASQUE, S.L. "Compuestos de Ru con bases de Schiff tetradentadas"
Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM.
- 22) DODD, D., JOHNSON, M.D. Organometallic Chem. Rev. p. 521 (1973)
- 23) BOUCHER, L.J., Inorg. Nucl. Chem. 96:284 (1974).
- 24) FLORIANI, C., CALDERAZZO, F. J. Chem. Soc. 3665 (1971).
- 25) RUIZ, L. STEPHENSON, T.A. J. Chem. Soc. Dalton p. 1770 (1973).
- 26) SHRIVER, D.F., SMITH, D.E., SMITH, P. J. Amer. Chem. Soc. 86:5153 (1964)
- 27) SHRIVER, D.F. POSNER, J. J. Amer. Chem. Soc. 88-1672 (1966).
- 28) OLSEN, D.C., MAYWEG, V.P., SHRAUZER, G.N. J. Amer. Chem. Soc. 88-4876
(1966).
- 29) HALL, D.W., RUSSELL, C.D., J. Amer. Chem. Soc. 89-2316 (1967)
- 30) HENDRICKSON, A.R. KUBLIK, Z. Electrochimica Acta, 24:121 (1979).
- 31) DAS, K. KADISH, K.M., BEAR, J. L. Inorg. Chem. 17:930 (1978).
- 32) KUNZ, H.R., GRUVER, G.A., Electrochimica Acta 23:219 (1978).
- 33) STANIEWICZ, R.J., Sympson, R.F., DENDRICK, D. Inorg. Chem. 16:2166
(1977).
- 34) RADER, R.A., McMillin, D.R., Inorg. Chem. 18:545 (1979).
- 35) MARCHANT, J.A., MATSUBARA, T., FORD, P.C. Inorg. Chem. 16:2160 (1977).
- 36) COTTON, F.A., WILKINSON, G. "Química Inorgánica Avanzada" Edit. Limusa,
México. (1975).
- 37) GRIFFITH, W.P. "The Chemistry of the barer platinum metals" Interscience
Pub. (1967).
- 38) VALDES, M.J. "Catalizadores de Rutenio". Tesis Profesional. Fac. de
Química. UNAM. (1980).
- 39) NIEDRACH, L.W. TAEVEBAUGH, A.D. .. J. Amer. Chem. Soc. 73:2835 (1951).
- 40) PAGES, J.A., WILKINSON, G.J. Amer. Chem. Soc. 74:6149 (1952).
- 41) SIMPSON, R.B. EVANS, R.L. SAROFF, H.A.J. Am. Chem. Soc. 77:1438 (1955)
- 42) BRANICA, M., MESARIC, S. Croat. Chem. Acta. 30:89 (1958).
- 43) SAWYER, D.T., GEORGE, R.S., BAGGER, J.B. J. Amer. Chem. Soc. 81:5893
(1959).
- 44) WEHNER, P., HENDMAN, J.C.J. Am. Chem. Soc. 72:3911 (1950).
- 45) SILVERMAN, H.D., LEVY, H.A. J. Am. Chem. Soc. 76:3319 (1954)
- 46) GVEBELY, MA., HAISSINSKY, M. J. Chem. Phys. 51:290 (1954).
- 47) GVEBELY, M.A., Anal. Chim. Acta 15:580 (1956).

- 48) WAGNEROWA, D.A., Collect. Czech. Chemm Commun. 27:1130 (1962).
- 49) BUCKLEY, R.R. MERCER, E. E. J. Phys. Chem. 70:3103 (1966).
- 50) DESSY, R.E., WEISSMAN, P. POHL, R.L. J. of. the Am. Chem. Soc. 88:5117 (1966).
- 51) DESSY, R. E., POHL. R.L., KING, R.B. J. of the Am. Chem. Soc., 88-5121 (1966).
- 52) RICHNER, P. Bull, Soc. Chem. France 6:2051 (1967).
- 53) ITZKOVICH, J. L. , PAGE, J.A. Can. J. Chem. 47:2743 (1968).
- 54) GUBIN, S.P. SMIRNOVA, S.A., DENISOVICH, L. LUBOVICH, A. J. Of Orga-
nometalic Chem. 30:243 (1971).
- 55) TOKEL, N.E., BARD., A.J., of the Am. Chem. Soc. 94:2862 (1972).
- 56) VARDEN BORN, H.W., HARRIS, W.E. J. of the Electroanal. Chem. and
Interfatial electrochem. 42:151 (1973).
- 57) TOKEL, N.E., HEMINGWAY, R.E., BARD, A.J. J. of the Am. Chem. Soc. 95:6582 (1973).
- 58) BROWN, G.M. HOPF, F.R. , FERGUSON, J. A. MEYER, T.J., WHITLEN, D.G.
J. of the Am. Chem. Soc. 95:5939 (1973).
- 59) CHIAKI, I., HIRAO, K. Electrochimica Acta. 22:335 (1977).
- 60) JEZOWSKE, B., OSTEON, M., Electrochimica Acta. 24:47 (1977).
- 61) BROWN, G.M., SUTIN, N., J. Am. Chem. Soc. 101:883 (1979).
- 62) CLARKE, M.J., DOWLING, M. G. , GARAFALO, A.R., Brennan, T.P., J. Am.
Chem. Soc. 101-223 (1979).
- 63) KAHL, J.L., HANCK, K.W., DeARMOND, K., J. Phys. Chem: 83:2611 (1979).
- 64) WALLACE, W.L., BARD, J.A., J. Phys. Chem. 83:1350 (1979).
- 65) SULLIVAN, B.P. ABRUÑA, H., FINKLEA, H.O. SALMON D.J. NAGLE J.K. Chem.
Phys. Lett. 58:389. (1978).
- 66) JEFFREY, J.C., RAUCHFUSS, T.B., Inorg. Chem. 18:2658 (1979).
- 67) ABRUÑA, H.D. MEYER, T.J. MURRAY R.W., Inorg. Chem. 18:3233 (1979).
- 68) NOWAK, R. , SCHULTZ, F.A., UMAÑA, M. , ABRUÑA, H., MURRAY, R.W., J.
Electroanal. Chem. Interfacial Electroche. 94:219 (1978).
- 69) BURKE, L.D. MURPHY, O.J., J. Electroanal. Chem. Interf. Electroche.
101:351 (1979).

- 70) OHYOSHI, YOSHIKUNI, K. BULL., Chem. Soc. Jpn. 52:3105 (1979).
- 71) CONTRERAS, R., HEATH, G.A. LINDSAY, A.J. , STEPHENSON, T.A. J. Organomet. Chem. 179:C55 (1979).
- 72) LEHMAN, H. SCHENK, K.J. CHAPUIS, G., LUDI, A., J. Am. Chem. Soc. 101:6197 (1979).
- 73) TEMPLETON, J. L. A. Am. Chem. Soc. 101:4906 (1979).
- 74) SULLIVAN, B.P., SALMON, D.J., MEYER, T.J., PEEDIN, J. Inorg. Chem. 18:3369 (1979).
- 75) BOSCHI, T., BONTEMPELLI, G., MAZZOCCHIN, G. , Inorg. Chim. Acta. 37:155 (1979).
- 76) ARTHUR, T. , CONTRERAS, R., HEATH, G.A., HEFTER, G., LINDSAY, A.J., STEPHENSON, T.A. , J. Organomet. Chem. 179:C49. (1979).
- 77) BURKE, L.D., MURPHY, O.J., J. ELECTROANAL, CHEM. Interfacial Electrochem. 109:199 (1980).
- 78) MOYER, B.A., THOMPSON, M.S., MEYER, J.T., J. Am. Chem. Soc. 102:2310 (1980).
- 79) POON, C-K, CHE, C-M, KAN, Y-P., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 128 (1980).
- 80) KEENE, F.R., SALMON, D.J. , WALSH, J.L., ABRUÑA, H.D., MEYER, J.T. Inorg. Chem. 19:1896 (1980).
- 81) CLARKE, M.J., DOWLING, M.G., GARAPALO, A.R. , BRENNAN, T.F., J. Biol. Chem. 255:3472 (1980).
- 82) WALSH, J.L. , BULLOCK, R. M., MEYER, , T.J. Inorg. Chem. 19:865 (1980).
- 83) WEINER, M.A., BASU, A., Inorg. Chem. 19:2797 (1980).
- 84) DOLPHIN, D., JAMES, B.R. MURRAY, A.J., THORNBACK, J.R., Can. J. Chem. 58:1125 (1980).
- 85) CONTRERAS, R.A. "Synthetic and electrochemical studies on Ruthenium and Osmium complexes". Tesis doctoral. Univ. Edinburgo. (1981).
- 86) SCHAUWERS, J., MEURIS, F., HERRMAN, L., Electrochimica Acta 26:1065 (1982)
- 87) RUBINSTEIN, I., MARTIN, C., BARD, A.J., Anal. Chem. 55:1580 (1983).
- 88) SYNN, L., DeARMOND, M.K., J. Electroanal. Chem. 181:187 (1984).
- 89) HENDERSON, W., SHEPARD, R.E., Inorg. Chem. 24:2398 (1985).
- 90) HOANG, L. "Etude electrochimique des complexes bis (dimethylglyoximato) cobalt, a liaison cobalt-carbone dans le dimethylsulfoside". Tesis doctoral. Univ. Paris VI (1980).

- 91) ALBERY, W.J. , WITCHMAN, M.L., "Ring Disc Electrodes" . Oxford Science Research Papers. Caredond Press. Oxford. 1971.
- 92) BARD, A.J., FAULKNER, L.R. "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons. N.Y. 1980.
- 93) GALUS, Z. "Fundamentals of Electrochemical Analysis" John Wuley & Sons. N.Y. 1976.
- 94) LEVICH, V.G., Acta. Phys. Chim. URSS 17:257 (1942).
- 95) BUTLERR, J.A., Trans. Faraday Soc. 19:729 (1924)
- 96) AUDEBERT, R., J. Chim. Phys. 21:351 (1924).
- 97) ERDEY-CRUZ, T. , VOLMER, M. Z. Physik. Chem. 150A:203 (1930).
- 98) SEVICIK, A., Coll. Czechoslov. Chem. Communs. 13:349 (1948).
- 99) RANGLES, J.E.B. Trans. Faraday Soc. 44:327 (1948).
- 100) NICHOLSON, R.S., SHAIN, R.S., Anal. Chem. 36:704 (1964).
- 101) HABBOT, G.A., Jour. of Chem. Educ. 60:697 (1983).
- 102) NICHOLSON, R.S., Anal. Chem. 37:1351 (1965).
- 103) FRUMKLIN, A.N., NEKRASOV, L.I. Dokl. Akad. Nauk SSSR 126:115 (1959).
- 104) IVANOV, Y.B., LEVICH, V.G., Dokl, Akad. Nauk URSS 126:1029 (1959)'
- 105) ALBERY, W.J., Trans. Faraday Soc. 62:1915 (1966).
- 106) PLAMBECK, J.A. "Electroanalytical Chemistry" John Wiley 7 Sons. N.Y. 1982
- 107) CHANKASHVILI, M. DENISOVA, O., Elektrokimiya 18:318 (1982).
- 108) LE DEMEZET, M. "Contribution a l'etude des réactions en solution dans le diméthylsulfoxyde". Tesis doctoral. Univ. de Brest. 1970.
- 109) ADAMS, R. N., "Electrochemistry at solid electrodes" Maral Dekker, N.Y. 1969.
- 110) BUTLER, J.N., J. Electroanal. Chem. 14:89 (1967).
- 111) RUIZ, L. STEPHENSON, T. J. Chem. Soc. Dalton 2244 (1975).
- 112) RICOCH, M.N., et GAUDEMER, A., J. of Organomet. Chem., 67 (1974) 119-129.