

00572
2es.
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE
SISTEMAS MULTIDENTADOS DE RUTENIO

INFORME DE TRABAJO QUE PARA
OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (QUIMICA INORGANICA)

PRESENTA EL ALUMNO:

JOSE JAVIER SOSA RIVADENEYRA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CIUDAD UNIVERSITARIA MEXICO D.F.

ABRIL DE 1987



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).

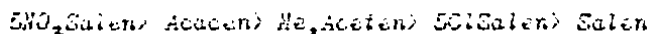
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

RESUMEN

Se lleva a cabo la síntesis de complejos del tipo $Ru(II)ES(P\overset{\vee}{\underset{\vee}{\text{R}}}_3)_2$, $Ru(III)ES(P\overset{\vee}{\underset{\vee}{\text{R}}}_3)Cl$ y $Ru(III)ES(As\overset{\vee}{\underset{\vee}{\text{R}}}_3)Cl$ a partir de la reacción de la sal sódica de la Base de Schiff (BS) con $RuCl_2(P\overset{\vee}{\underset{\vee}{\text{R}}}_3)_3$ o $RuCl_3(As\overset{\vee}{\underset{\vee}{\text{R}}}_3)_2 \cdot MeOH$. Las bases de Schiff utilizadas son Acacen, Me_2 Aceten, Salen, $5NO_2$ Salen, $5Cl$ Salen.

Los compuestos se caracterizaron a través de espectroscopías Infrarroja y U.V./Vis. Momento Magnético, Conductividad Eléctrica. Los sistemas $Ru(II)ES(P\overset{\vee}{\underset{\vee}{\text{R}}}_3)_2$ se preparan bajo atmósfera de Nitrógeno, son estables al aire pero descomponen en disolución cuando están en contacto con el aire.

A través de estudios por voltametría cíclica se encuentra que existe una tendencia general para favorecer la estabilización del estado de oxidación $Ru(II)$ frente a la oxidación a $Ru(III)$. Así se observó que el potencial de media onda sufre un desplazamiento catódico dependiendo del ligando. Este hecho muestra que se aumenta la dificultad de oxidación de las especies de $Ru(II)$ a $Ru(III)$ en el siguiente orden:



El estudio aquí presentado provee una nueva serie de complejos de $Ru(II)$ y $Ru(III)$, en los cuales la estabilización del estado de oxidación $Ru(II)$ ha sido estudiada para una serie de ligandos, utilizando voltametría cíclica como herramienta principal.

ABSTRAC

Complexes of the type $Ru(II)SB(P\phi_3)_2$, $Ru(III)SB(P\phi_3)Cl$ and $Ru(III)SB(As\phi_3)Cl$ have been prepared and characterized by Infrared and U.V./Vis spectroscopys, Electrical Conductivity and Magnetic Moment. The Schiff bases (SB) employed were Acacen, Me Aceten, Salen, $5NO_2$ Salen y $5Cl$ Salen. The synthesis was carried out usining the Sodium salts of Schiff bases which reacted with $RuCl_2(P\phi_3)_2$ or $RuCl_3(As\phi_3)_2$ MeOH.

The $Ru(II)SB(P\phi_3)_2$ complexes were prepared under Nitrogen and were stables in the solid state. However, they oxidized easily when their solutions are in contact with air.

Studies of Cyclic Voltametry indicated a general tendency for the stabilitation of the $Ru(II)$ compounds with respect to oxidation to $Ru(III)$.

The results obtained showed that the half wave potential of the compounds have a catodic displacement depending upon the ligand. These results have shown that the oxidation of the $Ru(II)$ compounds have the following order:



The study here presented provides a new set of $Ru(II)$ and $Ru(III)$ complexes, in which the stability of the oxidation state II has been studied for a series ligands using Cyclic Voltametry as a main tool.

Indice

	Pag.
Prefacio	1
I Antecedentes	3
1.1 Propiedades redox de los complejos metalicos con bases de Schiff	10
II Resultados y discusion	17
2.1 Ruta general de sintesis	17
2.2 Los sistemas Ru(BS)(P/3) ₂	33
2.3 Sobre la electroquimica de los sistemas de Ru(BS)(P/3) ₂	44
2.3.1 RuSalen(P/3) ₂	44
2.3.2 RuEClSalen(P/3) ₂	52
2.3.3 Ru5NO ₂ Salen(P/3) ₂	52
2.3.4 RuMe ₂ Aceten(P/3) ₂ y RuAcacen(P/3) ₂	52
2.4 Los sistemas Ru(BS)(P/3)Cl	65
2.5 Los sistemas Ru(BS)(As/3)Cl	73
III Conclusiones	85
IV Parte Exprimetal	87
4.1 Instrumentacion	87
4.2 Sintesis de las sales de sodio	90
4.2.1 Metodo general	90
4.3 Sintesis de Ru(BS)(P/3) ₂	91
4.3.1 Metodo general	91
4.4 Sintesis de Ru(BS)(P/3)Cl	91
4.4.1 Metodo general	91
4.5 Sintesis de Ru(BS)(As/3)Cl	92
4.5.1 Metodo general	92
Apéndice I Voltametría Ciclica	94
Apéndice II Estequiometrias usadas para la sintesis de los productos	103
Bibliografía	106

Figura No.1	Estructuras de los ligantes usados	2
Figura No.2	CoSalen	3
Figura No.3	(CoSalen) ₂	4
Figura No.4	(FeSalenCl) ₂	4
Figura No.5	(CoSalen) ₂ O ₂ (DMF) ₂ y (FeSalen) ₂ O	5/
Figura No.6	Complejos de M(Salen) con derivados halogenados o carbonílicos	6
Figura No.7	CoSalen(LB)	6
Figura No.8	Representaciones para la fijación de oxígeno	7
Figura No.9	Sistema π conjugado del CoAcacen	8
Figura No.10	Mecanismo modelo para la fijación de oxígeno para el sistema FeSalen co Piridina	9
Figura No.11	Complejos de Manganeso(III) con bases de Schiff pentadentadas	13
Figura No.12	Posiciones relativas de los picos de reducción Mn(III)/Mn(II) para Mn(ZSalopt)NCS en DMSO	14
Figura No.13	Mn(ZSalofen)NCS	15
Figura No.14	Ligantes frecuentes en la química del Rutenio	16
Figura No.15	Patrón de I.R. para los complejos de Ru(II)	34
Figura No.16	a) Voltamograma cíclico del RuSalen(PF ₃) ₂ en DMF/PTEA (0.1M) referido a Ag/AgCl (NaCl 3M). Los electrodos de trabajo y auxiliar son Platino b) Voltamograma de onda cuadrada para RuSalen(PF ₃) ₂	45
Figura No.17	Voltamograma cíclico de RuSalen(PF ₃) ₂ que muestra el efecto de acortar el intervalo de trabajo de	
Figura No.18	Gráfico de i contra v que muestra que el sistema RuSalen(PF ₃) ₂ forma un sistema reversible Ru(III)/Ru(II) potencial en la región anódica.	47 48
Figura No.19	a) Voltamograma cíclico de RuSalen(PF ₃) ₂ usando como electrolito soporte BF ₄ TEA (0.1M) en DMF b) Voltamograma de onda cuadrada para RuSalen(PF ₃) ₂ en DMF/BF ₄ TEA (0.1M) c) Voltamograma cíclico para RuSalen(PF ₃) ₂ a 100 mV/s	50
Figura No.20	Voltamograma cíclico y de onda cuadrada para el compuesto Ru5ClSalen(PF ₃) ₂ en DMF/PTEA (0.1 M) referido a Ag/AgCl (3M NaCl) usando como electrodos de trabajo y auxiliar Platino	53
Figura No.21	Voltamogramas Cíclicos para Ru5ClSalen(PF ₃) ₂ a diferentes velocidades de barrido a) 400 mV/s b) 100 mV/s	54
Figura No.22	Gráfico de i contra v que muestra que el sistema Ru5ClSalen(PF ₃) ₂ forma un sistema reversible	55
Figura No.23	Voltamograma cíclico y de onda cuadrada para el sistema Ru5NO ₂ Salen(PF ₃) ₂ en DMF/PTEA (0.1 M) referido a Ag/AgCl (3M NaCl), Pt y Pt como electrodos de trabajo y auxiliar	57
Figura No.24	Voltamograma cíclico de Ru5NO ₂ Salen(PF ₃) ₂ a 100 mV/s	58
Figura No.25	Gráfico de i contra v que muestra que el sistema Ru5NO ₂ Salen(PF ₃) ₂ forma un sistema reversible	59
Figura No.26	Voltamograma cíclico y de onda cuadrada para el sistema Ru5K ₂ Aceten(PF ₃) ₂ en DMF/PTEA (0.1 M) contra Ag/AgCl, Pt y Pt.	61

Figura No.27	a) Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para RuAcacen(Pf_3) ₂ referido a ECS, Pt, Pt usando como electrólito soporte FTEA (0.1 M) en DMF b) Voltamogramas cíclicos para RuAcacen(Pf_3) ₂ referido a Ag/AgCl, Pt, Pt en FTEA (0.1 M) en DMF	62
Figura No.28	Correlación del potencial de media onda con la estabilidad de los sistemas de Rutenio en estado de oxidación (II) (potenciales referidos a Ag/AgCl)	64
Figura No.29	Celda y electrodo usados para los estudios de Voltametría cíclica bajo atmósfera de nitrógeno.	88
Figura No.30	Sistema completo de la línea para el manejo de atmósfera controlada de nitrógeno	89
Figura No.31	Formas de barrido de potencial con respecto al tiempo, para el caso de voltametría lineal y cíclica	95
Figura No.32	Diagrama representativo de trabajo de la voltametría cíclica	96
Figura No.33	Celda electroquímica con tres electrodos para realizar trabajos cualitativos de voltametría cíclica	97
Figura No.34	Respuestas características de electrodo en voltametría cíclica.	99

Lista de tablas

Pag.

Tabla No. I	Potenciales de media onda del par redox Co(III)/Co(II) para CoSalen y CoAcacen	11
Tabla No. II	Variación del potencial de media onda en función del sustituyente, caso específico para derivados del Acacen con Cobalto	12
Tabla No. III	Frecuencias de vibración en infrarrojo para los ligantes protonados y sus sales sódicas	18
Tabla No. IV	Datos de RMN protónica para los ligantes protonados y sus sales sódicas	19
Tabla No. V	Frecuencias de vibración en infrarrojo para los complejos del tipo Ru(II)ES($P\text{V}_3$) ₂	35
Tabla No. VI	Datos de UV/Vis para los compuestos de Ru(II)ES($P\text{V}_3$) ₂	36
Tabla No. VII	Análisis elementales de los complejos de Ru(II)ES($P\text{V}_3$) ₂	36
Tabla No. VIII	Datos generales de los compuestos del tipo Ru(III)ES($P\text{V}_3$)Cl	67
Tabla No. IX	Análisis elementales de los complejos del tipo Ru(III)ES($P\text{V}_3$)Cl	67
Tabla No. X	Datos generales para los compuestos del tipo Ru(III)ES($As\text{V}_3$)Cl	75
Tabla No. XI	Análisis elementales de los complejos del tipo Ru(III)ES($As\text{V}_3$)Cl	75
Tabla No. XII	Datos generales de velocidad de barrido y corriente registrada para el sistema RuSalen($P\text{V}_3$) ₂	48
Tabla No. XIII	Datos generales de velocidad de barrido y corriente registrada para el sistema Ru5ClSalen($P\text{V}_3$) ₂	56
Tabla No. XIV	Datos generales de velocidad de barrido y corriente registrada para el sistema Ru5NO ₂ Salen($P\text{V}_3$) ₂	60
Tabla No. XV	Porcentajes de rendimiento para las reacciones de los complejos Ru(II)ES($P\text{V}_3$) ₂	91
Tabla No. XVI	Porcentajes de rendimiento para las reacciones de los complejos Ru(III)ES($P\text{V}_3$)Cl	92
Tabla No. XVII	Porcentajes de rendimiento para las reacciones de los complejos Ru(III)ES($As\text{V}_3$)Cl	93

Lista de espectros

	Pag.
Espectro No.1 Infrarrojo para "H ₂ Salen" en pastilla de KBr	21
Espectro No.2 Infrarrojo para "Na ₂ Salen" en pastilla de KBr	
Espectro No.3 RMN protónica en C ₃ D ₆ O para "H ₂ Salen"	22
Espectro No.4 RMN protónica en C ₃ D ₆ O para "Na ₂ Salen"	
Espectro No.5 Infrarrojo para "H ₂ 5NO ₂ Salen" en pastilla de KBr	23
Espectro No.6 Infrarrojo para "Na ₂ 5NO ₂ Salen" en pastilla de KBr	
Espectro No.7 RMN protónica en D ₂ O para "Na ₂ 5NO ₂ Salen"	24
Espectro No.8 Infrarrojo para "H ₂ 5ClSalen" en pastilla de KBr	25
Espectro No.9 Infrarrojo para "Na ₂ 5ClSalen" en pastilla de KBr	
Espectro No.10 RMN protónica en C ₃ D ₆ O para "H ₂ 5ClSalen"	26
Espectro No.11 RMN protónica en C ₃ D ₆ O para "Na ₂ 5ClSalen"	
Espectro No.12 Infrarrojo para "H ₂ Me ₂ Aceten" en pastilla de KBr	27
Espectro No.13 Infrarrojo para "Na ₂ Me ₂ Aceten" en pastilla de KBr	
Espectro No.14 RMN protónica en CDCl ₃ para "H ₂ Me ₂ Aceten"	28
Espectro No.15 RMN protónica en C ₃ D ₆ O para "Na ₂ Me ₂ Aceten"	
Espectro No.16 Infrarrojo para "H ₂ Saltm" en pastilla de KBr	29
Espectro No.17 Infrarrojo para "Na ₂ Saltm" en pastilla de KBr	
Espectro No.18 RMN protónica en CDCl ₃ para "H ₂ Saltm"	30
Espectro No.19 RMN protónica en C ₃ D ₆ O para "Na ₂ Saltm"	
Espectro No.20 Infrarrojo para "H ₂ Acacen" en pastilla de KBr	31
Espectro No.21 Infrarrojo para "Na ₂ Acacen" en pastilla de KBr	
Espectro No.22 RMN protónica en CDCl ₃ para "H ₂ Acacen"	32
Espectro No.23 RMN protónica en DMSO para "Na ₂ Acacen"	
Espectro No.24 Infrarrojo para "RuSalen(Pφ ₃) ₂ " en pastilla de KBr	37
Espectro No.25 Infrarrojo para "RuSalen(Pφ ₃) ₂ " en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	
Espectro No.26 Infrarrojo para "Ru5NO ₂ Salen(Pφ ₃) ₂ " en pastilla de KBr.	38
Espectro No.27 Infrarrojo para "Ru5NO ₂ Salen(Pφ ₃) ₂ " en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	

	Pag.
Espectro No.28 Infrarrojo para "Ru5ClSalen(PØ ₃) ₂ " en pastilla de KBr	39
Espectro No.29 Infrarrojo para "Ru5ClSalen(PØ ₃) ₂ " en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	
Espectro No.30 Infrarrojo para "RuMe ₂ Aceten(PØ ₃) ₂ " en pastilla de KBr y en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	40
Espectro No.31 Infrarrojo para "RuAcacen(PØ ₃) ₂ " en pastilla de KBr y en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	
Espectro No.32 U.V./Vis. de "RuSalen(PØ ₃) ₂ " en THF/N ₂ de 850 a 300 nm	41
Espectro No.33 U.V./Vis. de "Ru5NO ₂ Salen(PØ ₃) ₂ " en THF/N ₂ de 850 a 300 nm	
Espectro No.34 U.V./Vis. de "Ru5ClSalen(PØ ₃) ₂ " en THF/N ₂ de 850 a 300 nm	42
Espectro No.35 U.V./Vis. de "RuMe ₂ Aceten(PØ ₃) ₂ " en THF/N ₂ de 850 a 300 nm	
Espectro No.36 U.V./Vis. de "RuAcacen(PØ ₃) ₂ " en THF/N ₂ de 850 a 300 nm	43
Espectro No.37 Infrarrojo para "RuSalen(PØ ₃)Cl" en pastilla de KBr y en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	68
Espectro No.38 Infrarrojo para "RuSaltm(PØ ₃)Cl" en pastilla de KBr y en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	
Espectro No.39 Infrarrojo para "RuMe ₂ Aceten(PØ ₃)Cl" en pastilla de KBr y en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	69
Espectro No.40 Infrarrojo para "RuAcacen(PØ ₃)Cl" en pastilla de KBr	
Espectro No.41 Infrarrojo para "RuAcacen(PØ ₃)Cl" en vaselina (600 a 200 cm ⁻¹)	70
Espectro No.42 U.V./Vis. de "RuSalen(PØ ₃)Cl" en DMF en el intervalo de 850 a 325 nm	71
Espectro No.43 U.V./Vis. de "RuSaltm(PØ ₃)Cl" en DMF en el intervalo de 850 a 325 nm	
Espectro No.44 U.V./Vis de "RuMe ₂ Aceten(PØ ₃)Cl" en DMF en el intervalo de 850 a 325 nm	72

	Pag.
Espectro No.45 U.V./Vis. de "RuAcacen($As\phi_3$)Cl" en DMF en el intervalo de 850 a 325 nm	72
Espectro No.46 Infrarrojo para "RuSalen($As\phi_3$)Cl" en pastilla de KBr	76
Espectro No.47 Infrarrojo para "RuSalen($As\phi_3$)Cl" en vaselina (600 a 200 cm^{-1})	
Espectro No.48 Infrarrojo para "Ru5NO ₂ Salen($As\phi_3$)Cl" en pastilla de KBr y en vaselina (600 a 200 cm^{-1})	77
Espectro No.49 Infrarrojo para "Ru5ClSalen($As\phi_3$)Cl" en pastilla de KBr	78
Espectro No.50 Infrarrojo para "Ru5ClSalen($As\phi_3$)Cl" en vaselina (600 a 200 cm^{-1})	
Espectro No.51 Infrarrojo para "RuSaltm($As\phi_3$)Cl" en pastilla de KBr	79
Espectro No.52 Infrarrojo para "RuSaltm($As\phi_3$)Cl" en vaselina (600 a 200 cm^{-1})	
Espectro No.53 Infrarrojo para "RuMe ₂ Aceten($As\phi_3$)Cl" en pastilla de KBr	80
Espectro No.54 Infrarrojo para "RuMe ₂ Aceten($As\phi_3$)Cl" en vaselina (600 a 200 cm^{-1})	
Espectro No.55 Infrarrojo para "RuAcacen($As\phi_3$)Cl" en pastilla de KBr	81
Espectro No.56 Infrarrojo para "RuAcacen($As\phi_3$)Cl" en vaselina (600 a 200 cm^{-1})	
Espectro No.57 U.V./Vis. en DMF para "RuSalen($As\phi_3$)Cl" en el intervalo de 850 a 325 nm	82
Espectro No.58 U.V./Vis.en DMF para "Ru5NO ₂ Salen($As\phi_3$)Cl" en el intervalo de 850 a 325 nm	
Espectro No.59 U.V./Vis.en DMF para "Ru5ClSalen($As\phi_3$)Cl" en el intervalo de 850 a 325 nm	83
Espectro No.60 U.V./Vis.en DMF para "RuSaltm($As\phi_3$)Cl" en el intervalo de 850 a 325 nm	
Espectro No.61 U.V./Vis.en DMF para "RuMe ₂ Aceten($As\phi_3$)Cl" en el intervalo de 850 a 325 nm	84
Espectro No.62 U.V./Vis.en DMF para "RuAcacen($As\phi_3$)Cl" en el intervalo de 850 a 325 nm	

Lista de abreviaturas

BS	Base de Schiff
BST	Base de Schiff tetradentada
Na ₂ BS	Sal sódica de la base de Schiff
MeOH	Metanol
PO ₃	Trifenil Fosfina
AsO ₃	Trifenil Arsina
Salen	N, N' Etilenbis(Salicileniminato)
5NO ₂ Salen	N, N' Etilenbis(5NO ₂ Salicileniminato)
5ClSalen	N, N' Etilenbis(5ClSalicileniminato)
Me ₂ Aceten	N, N' Dimetilenbis(3, 5 Dimetilsalicileniminato)
Acacen	N, N' Etilenbis(Acetilacetoniminato)
FenAcacen	N, N' Etilenbis(3Fenilacetilacetoniminato)
MeAcacen	N, N' Etilenbis(3Metilacetilacetoniminato)
Benacen	N, N' Etilenbis(Benzoilacetoniminato)
Sacacen	N, N' Etilenbis(Monotioacetilacetoniminato)
ZSaldpt	N, N' BisN'' propilenbis(ZSalicileniminato) donde Z es un sustituyente en la posición aromática del Salicilaldehído v.gr. H, 3NO ₂ , 5NO ₂ , 5CH ₃ O, etc.
Salofen	N, N' Fenilenbis(Salicileniminato)
PTEA	Perclorato de tetraetilamonio
PTBA	Perclorato de tetrabutilamonio
BF ₄ TEA	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
Acac	Acetilacetonato
Bzac	Benzoilacetonato
Prac	Propionilacetonato
LB	Ligante bidentado
Py, C ₅ H ₅ N	Piridina
DMF	Dimetilformamida
THF	Terahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfoxido
C ₃ D ₆ O	Acetona deuterada
D ₂ O	Agua deuterada

CDCl_3	Cloroformo deuterado
MeNH_2	Metilamina
PrNH_2	Propilamina
PhNH_2	Anilina
	Momento magnético
I.R.	Infrarrojo, espectroscopía
U.V./Vis.	Ultravioleta/Visible, espectroscopía
RMN	Resonancia magnética nuclear, espectroscopía
	Conductividad eléctrica
R.P.E.	Resonancia paramagnética electrónica
A.E.	Análisis elemental
$E(1/2)$	Potencial de media onda
i	Corriente
E.C.S.	Electrodo de calomel saturado
Ag/AgCl	Electrodo de Plata/Cloruro de Plata
M	Molaridad
E_c	Potencial catódico
E_a	Potencial anódico
i_c	Corriente catódica
i_a	Corriente anódica
E	$E_c - E_a$
V	volt
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
s	segundo
N_2	Nitrógeno
v	Velocidad de barrido (mV/s)
A	Area de electrodo
D	Coefficiente de difusión
K	Constante de Randles y Sevcick
c	Concentración (Moles por litro)
Amp.	amper
K_s $\&K_f$	Constante de velocidad de transferencia de carga
	Coefficiente de polarizabilidad electrónica
F	faraday (96,484.5627 culombs/mol)

PREFACIO

Los objetivos de este trabajo son:

1) Síntesis de nuevos compuestos de Rutenio (II) y (III) con diferentes bases de Schiff tetradentadas (BST).

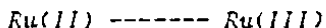
2) La realización de un estudio electroquímico que permitiera caracterizar las propiedades redox de los compuestos.

3) Explicar la reactividad de los sistemas $Ru(II)BS(F/3)_2$ en disolución.

Dentro del primer objetivo debe mencionarse que existen tres publicaciones internacionales que se avocan a este problema. La primera de ellas fue realizada por F. Calderazzo (7a) y reporta la reacción del dodecacarbonilo de Rutenio con el ligante Salen, para producir un compuesto formulado como $(RuSalenCO)_2$, sin embargo no descarta la posible existencia de un monómero dicarbonílico.

En 1978 G. Wilkinson (7b) y simultáneamente K. Murray (8) reportan la síntesis del compuesto $RuSalen(F/3)_2$. Dicho compuesto manifestó ser inestable en disolución cuando se encuentra al aire, observándose un cambio de coloración de la disolución de rojo púrpura a verde oscuro.

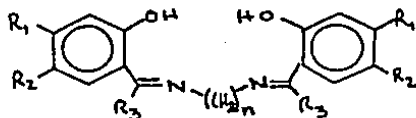
Este cambio en coloración es atribuido a la oxidación del ion metálico, teniendo el sistema redox:



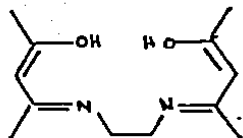
Esta situación es la que produjo el interés por realizar un estudio sistematizado de las propiedades de oxidoreducción de tales complejos y sus similares.

En México existen dos antecedentes de trabajo en este tipo de sistemas. En 1979 L. Gasque reporta la síntesis de compuestos de Rutenio (III) con bases de Schiff tetradentadas, obteniendo exclusivamente los compuestos del tipo $Ru(III)BSF/3_2Cl$ (9). Así mismo en 1986 A. Baeza (10) presenta un estudio electroquímico del sistema $RuSalenF/3_2Cl$. El mencionado autor trabaja con un electrodo de disco rotatorio, encontrando un sistema electroquímicamente activo. Sin embargo los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que las especies del tipo $Ru(III)BS(F/3)_2Cl$ son electroquímicamente inactivas en las condiciones de trabajo usadas.

Por tal motivo y con el afán de comprender la química del Rutenio con estos ligantes, se resolvió sintetizar los compuestos del tipo $Ru(II)BS(P/3)_2$, $Ru(III)BSP/3Cl$ y $Ru(III)BSAs/3Cl$ a partir de $RuCl_2(P/3)_3$ y $RuCl_3(As/3)_2 MeOH$ y las siguientes bases de Schiff tetradentadas H_2O_2 :



NOMBRE	R ₁	R ₂	R ₃	n
Salen	H	H	H	2
5NO ₂ Salen	NO ₂	H	H	2
SClSalen	Cl	H	H	2
Saltn	H	H	H	3
Me Aceten	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2



Acacen

Fig.No.1 Estructuras de los ligantes usados

I.- ANTECEDENTES

El interés del científico a través de la historia ha sido el encontrar la explicación de lo que sucede a su alrededor. Hoy en día el ser humano trata de ir más allá de sus sentidos, cuantifica, analiza sus resultados, los generaliza a través de un modelo, establece su relación matemática para establecer una ley que, después, someta a muchas pruebas con el fin de destruirla o consolidarla.

Así el hombre ha tratado de encontrar una explicación a la fijación de oxígeno en los seres vivos y, ha sintetizado miles de sustancias que le permitan modelar sus ideas. Entre estos complejos ha usado las bases de Schiff tetradentadas (EST).

El presente trabajo cubre una revisión bibliográfica desde el año de 1930 a 1986 para los ligantes del tipo del Acacen el Salen y sus derivados.

En 1933 P. Pfeiffer describe la composición del complejo de bis-Salicilendiethylendiminato de Cobalto (II), Fig.2, el cual posee la característica de cambiar de color rojo a negro, cuando es expuesto al aire por varios días. Sin embargo, es hasta 1938 cuando, junto con K. Tsunaki (1), dan los primeros reportes de sus resultados con este compuesto.



Figura No.2 CoSalen

Sus resultados sugieren que el cambio de coloración del compuesto es debido a que éste absorbe oxígeno del aire. Esta hipótesis fue confirmada posteriormente por M. Calvin y colaboradores. Así mismo estos autores extienden sus estudios con el fin de incluir otros compuestos que pudieran exhibir esta propiedad de "Acarreador de Oxígeno" (2, 3, 4, 5, 6).

A partir de las contribuciones de Pfeiffer, el interés por los complejos de bases de Schiff se incrementa significativamente. Así encontramos reportes de estos ligantes con metales de la primera, segunda y tercera serie de transición, principalmente Níquel, Hierro, Cobalto, Paladio y Platino (11).

A partir de 1956 empiezan a publicarse los primeros estudios de caracterización por espectroscopia infrarroja, por K. Ueno y colaboradores (12, 13) sobre los sistemas de Salen y Acacen con Niquel, Cobre, Cobalto, Zinc y Magnesio. Esta línea después fue ampliada por P. Teysiee (14) a otros ligantes similares.

El avance de las técnicas espectroscópicas hacen posible que, ya en 1960 D. Hall y K. Pachler (15, 16) obtengan estructuras de Rayos X del compuesto CuSalen, que mostró ser una unidad dimérica con los dos átomos de cobre en un ambiente esencialmente piramidal.

Sin embargo también se encuentran unidades monoatómicas del compuesto dependiendo de la ruta de síntesis.

Estructuras similares a las de CuSalen se han encontrado para complejos de Cobalto y Hierro v.gr. (CoSalen)₂ y (FeSalenCl)₂ (17, 18, 19, 20) ver figuras 3 y 4.

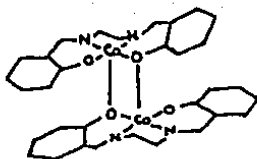


Figura No.3 (CoSalen)₂

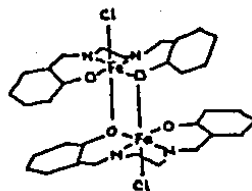


Figura No.4 (FeSalenCl)₂

Durante la época de 1955 a 1970 los estudios de estructuras y reactividad de los compuestos aumenta bruscamente, produciéndose alrededor de 250 artículos concernientes exclusivamente al ligante Salen. Una excelente revisión bibliográfica fue realizada por M.D. Hobday (21), abarcando el trabajo realizado con el Salen hasta el año de 1971.

Hasta este entonces, los compuestos de Salen más estudiados fueron el de Cobalto y Hierro, dada su habilidad para fijar oxígeno reversiblemente, formando una estructura como la de la Figura 5 (21).

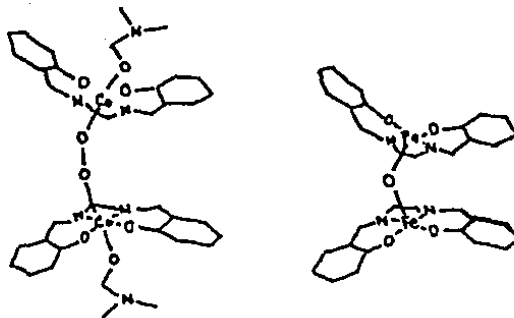


Figura No.5 $(\text{CoSalen})_2\text{O}_2(\text{DMF})_2$ y $(\text{FeSalen})_2\text{O}$

En ambos sistemas se ha observado que, además de fijar oxígeno, hay cambio en el estado de oxidación en el átomo metálico. Debe hacerse notar que la característica primordial que tienen los sistemas "Acarreadores de Oxígeno" de este tipo, es su facilidad a la oxidación del metal para fijar el oxígeno. En otras palabras, la estructura que adopta el complejo con este tipo de ligandos crea un ambiente tal, que se establece el potencial redox adecuado para que se lleve a cabo la fijación de oxígeno.

En el año de 1968 S.J. Gruber y posteriormente M.D. Hobday en 1971 (24, 25) observan la reactividad de los complejos "MSalen" (M= Co, Ni, Cu) encontrando que los compuestos reaccionan frente a reactivos tales como SbCl , SbBr , SbCl , $\text{W}(\text{CO})$, $\text{Mo}(\text{CO})$, CuCl , etc., formando compuestos que se caracterizan por mantener la planaridad del ligante tetradentado, debido a su reacción con los oxígenos del ligante. Los compuestos formados fueron caracterizados por Rayos X mostrando estructuras del siguiente tipo:

$M = \text{Co, Ni, Cu}$
 $M = \text{Sb, W, Mo}$
 $R = \text{Cl, CO}$
 $n = 2, 3, 5, 6$

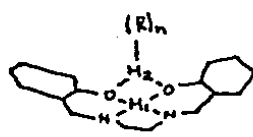


Figura No.6 Complejos de $M(\text{Salen})$ con derivados halogenados o carbonílicos.

Sin embargo, en 1969 S.N. Poddar (26) presenta la formación de complejos mixtos de Cobalto (III) con el Salen y tres diferentes ligantes bidentados, a partir de Co(II)Salen , obteniendo estructuras como la de CoSalen(Acac) , CoSalen(Bzac) y CoSalen(Prac) (ver Figura No.7)

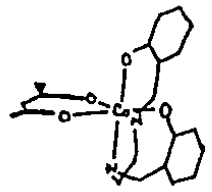


Figura No.7 CoSalen(LB)

Este hecho indudablemente muestra la flexibilidad del ligante, que, hasta entonces, se creía rígido. Debe hacerse notar que durante la síntesis el estado de oxidación del metal cambia de Co(II) ----- Co(III) .

Resultados similares se han obtenido con FeSalen y FeAcacen (28, 29).

A partir de 1970 los "Acarreadoras de Oxígeno" del tipo CoAcacen , CoSalen y derivados sustituidos, son objeto de estudios teóricos, para emplearlos como modelos para la fijación de oxígeno. Así se postulan tres maneras de fijar el oxígeno (véase la Fig.No.8) :

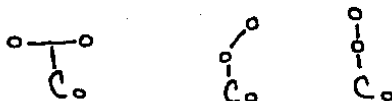


Figura No.8 Representaciones para la fijación de oxígeno

La gran mayoría de estos estudios concluyen que la fijación ocurre en forma angular (29, 30), ya que las estructuras lineal y perpendicular están desfavorecidas energéticamente. Este resultado está en total acuerdo con los datos cristalográficos de los aductos de oxígeno de Hierro y Cobalto.

Además de estos hechos, se observan otras características determinantes en la fijación de oxígeno (31, 32, 33) las cuales son:

1) La planaridad del ligante coordinado con el metal no es casual, ya que esta disposición crea un sistema altamente conjugado que cruza a través del ion (véase la Fig.No.9).

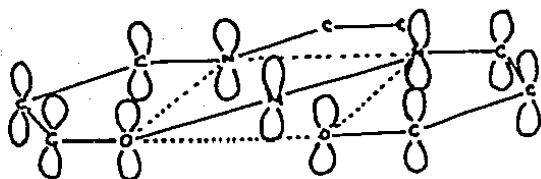


Figura No.9 Sistema π conjugado del CoAcacen (11)

2) Dada la condición anterior, es de gran importancia para la fijación del O_2 , el tipo de ligante que ocupe la quinta o sexta posición durante el proceso, ya que dependiendo de su basicidad se vera afectada la efectividad del compuesto para fijar el oxígeno (v.gr. Py, aminas aromáticas o alifáticas). La formación de un aducto estable no es posible en ausencia de éste (29). Así se observa que entre mayor sea su carácter básico se facilita la oxidación del metal. En otras palabras, la entrada del ligante en la quinta posición tiene dos funciones

a) aumentar la deslocalización electrónica del sistema, provocando un estado energético tal, que favorese la oxidación del ion metálico,

b) incrementar la nucleofilia del átomo metálico (32).

A continuación se presenta el modelo específico de fijación para el FeSalen con Piridina:

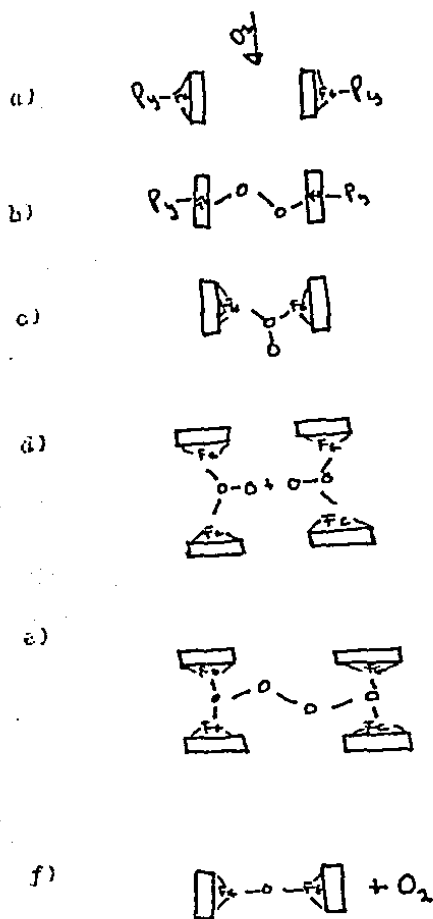


Figura No. 10 Mecanismo Modelo para la fijación de Oxígeno para el sistema FeSalen con Piridina

Experimentalmente se han llevado a cabo una gran cantidad de trabajos que apoyan estas hipótesis (34-44).

1.1 PROPIEDADES REDOX DE LOS COMPLEJOS METALICOS CON BASES DE SCHIFF

A pesar del gran desarrollo que ha tenido la síntesis de estos sistemas, la mayoría de los estudios tienden a concentrarse en dos aspectos principales :

1) Síntesis, diversificando el tipo de ligante. Así encontramos complejos metálicos con bases de Schiff (BS) bi, tri, tetra y pentadentadas con sus posibles derivados sustituidos (ver Figura No.11 (56)).

2) Obtención de estructuras de Rayos X y caracterización por Infrarrojo (I.R.), Resonancia Paramagnética (R.P.E), Análisis elemental (A.E.) y Momento Magnético (μ) fundamentalmente.

Existen en este sentido, muy pocos estudios sistematizados que esten orientados a determinar el efecto del disolvente y de los posibles cambios en la estructura del ligante (tanto axial como ecuatorial) en el potencial de media onda de los sistemas.

Los primeros estudios realizados sobre sistemas tetradentados, en particular, del tipo Salen y Acacen, fueron iniciados en 1970 por G. Costa, que reporta los potenciales de media onda para CoSalen y CoAcacen, obteniendo estos a través de técnicas polarográficas (70, 72, 73).

En estos estudios se observa la influencia de los ligantes axial y ecuatorial (vease las Tablas No.1 y 11), encontrándose que los potenciales de media onda para el par Co(III)/Co(II) con diferentes ligantes ecuatoriales son un reflejo directo de la influencia de la estructura electrónica del agente quelatante tetradentado (recuérdese que los sistemas poseen una deslocalización electrónica muy grande, pero es diferente para cada uno) y por otro lado que los ligantes axiales más electrodonadores producen mayores cambios en los valores de los $E(1/2)$, aumentando la densidad electrónica sobre el ligante ecuatorial y por tanto favoreciendo el estado de oxidación (III). En otras palabras, existe un desplazamiento catódico hacia valores más negativos conforme aumenta el poder donador del ligante axial (vease la tabla No.1).

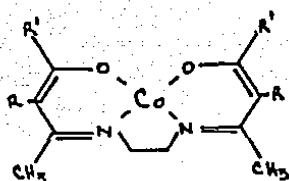
Tabla No.1 Potenciales de media-onda del par redox Co(III)/Co(II) contra E.C.S. en Etanol al 95% con Nitrato de Litio 0.25M, en presencia de un exceso de ligante (0.5M) en DMF (71, 73).

LIGANTE AXIAL	E(1/2)Acacen	E(1/2) Salen	pKa
MeNH ₂	-0.76	-0.64	10.62
PrNH ₂	-0.69	-0.59	10.53
PhCH ₂ NH ₂	-0.63	-0.53	9.34
MeC ₆ H ₄ N		-0.32	6.02
C ₆ H ₅ N	-0.47	-0.30	5.23
PNMeC ₆ H ₄ NH ₂	-0.40	-0.29	5.12
PhNH ₂	-0.38	-0.26	4.58

Debe mencionarse que en todos los casos se presentaron sistemas reversibles para los cuales $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$, $\Delta E = 60-100mV$ y los potenciales de oxido-reducción son independientes de la velocidad de barrido entre 0.0015 y 40 V/s (Apéndice I).

Resultados similares fueron encontrados por M.J. Carter sin embargo, este autor observa el efecto de los sustituyentes en el ligante, en particular, CoAcacen, encontrando que existe una relación lineal entre el tipo de sustituyente y la estabilidad del estado de oxidación del ion metálico (Co(II)---Co(III)). Así, los sustituyentes que aportan mayor densidad electrónica, conducen a la desestabilización del Co(II). Esta propiedad también está relacionada con la facilidad de los sistemas para fijar el oxígeno (véase la tabla No.11).

Tabla No. II Variación del potencial de media onda en función del sustituyente, caso específico para derivados del Acacen.



NOMBRE	R'	R	E(1/2) (69, 71)
CoAcacen	CH ₃	H	-0.59
CoPhacacen	CH ₃	C ₆ H ₅	-0.55
CoMeacacen	CH ₃	CH ₃	-0.54
CoBenacacen	C ₆ H ₅	H	-0.50
CoSacacen	CH ₃	H y O=S	-0.33

Así pues, un aumento de la deslocalización electrónica en el complejo facilita la oxidación del metal y lo habilita para la fijación de oxígeno. Por lo tanto sería de esperar que una disminución en la electronegatividad de los átomos del ligante, incrementa este efecto, sin embargo, esta hipótesis está en contradicción con lo que se observa en la Tabla No. II (el azufre facilita la salida de densidad electrónica del Cobalto en el plano, a través de la retrodonación d-πp, (69), provocando con ello que el potencial de media onda del complejo sufra un desplazamiento catódico).

Así en general, se ha observado que: Aceptores de la densidad electrónica del ligante, que pueden ser sustituyentes o átomos de coordinación, estabilizan los estados de oxidación bajos y provocan la formación de un "Acarreador de Oxígeno" poco efectivo, llegandose al caso extremo de inhibir esta propiedad.

En 1973 D.F. Averil, a través de estudios polarográficos en complejos del tipo $(Co(III)ES(C_5H_5 N)) ClO_4$ encuentra que la presencia de grupos en posición axial en la parte etileno de la base de Schiff, interactúan con la molécula de piridina unida al sitio axial del ion metálico, causando un desplazamiento positivo en los potenciales de media onda, mostrando con ello que existe una relación lineal entre la habilidad de los complejos de Cobalto (II) para ser oxidados y su facilidad para formar aductos de oxígeno (62).

Estudios similares han sido realizados por otros autores llegando a las mismas conclusiones generales (47, 49, 53, 57, 61, 65).

Sin embargo, los estudios más extensos han sido realizados a partir de 1979 por el grupo de trabajo de L.T. Taylor (48, 51, 52, 60).

Este autor examina las propiedades redox, de una serie de complejos de Manganeso (III), incorporando Bases de Schiff pentadentadas dianiónicas como ligantes, usando voltametría cíclica.

A continuación se muestran los tipos de ligantes usados por dicho autor:

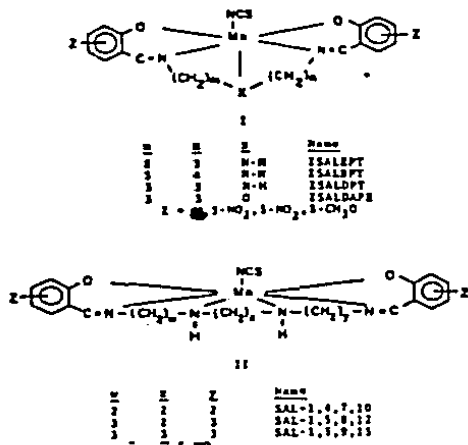


Figura No.11 Complejos de Mn(III) con BS pentadentadas (60, 51)

Dentro de este estudio se muestra que, si se cambian los sustituyentes que están en el anillo del ligante (5NO₂, 3NO₂, 5Cl, 3Cl, etc.) y/o sobre el átomo central donador X (vease la Figura No.11), se producen cambios en los potenciales de reducción del ion Mn(III). Así, sustituyentes aceptores de densidad electrónica en la posición aromática del ligante, provocan una disminución en el potencial de reducción relativo a los complejos que poseen ligantes electrodonadores.

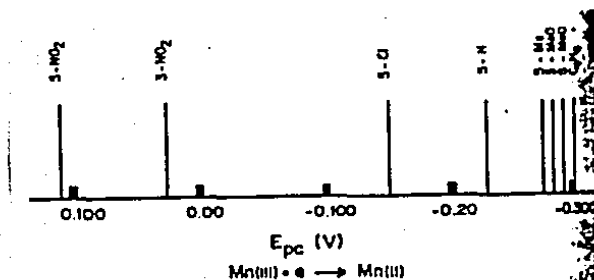


Figura No.12 Posiciones relativas de los picos de reducción Mn(III) ---- Mn(II) para Mn(ZSalDpt)NCS en DMSO (60)

Las propiedades electroquímicas de los complejos corresponden a pares redox quasireversibles, ya que existe una dependencia de E_{pc} y E_{pa} con la velocidad de barrido y E excede al valor Nernstiano de 58mV y se incrementa con la velocidad de barrido, así mismo, la relación de corriente i_{pc}/i_{pa} es mayor que uno.

En términos generales se pueden resumir las tendencias de comportamiento de los sistemas que contienen BS tetra y pentadentadas análogas al Salen y el Acacen como sigue:

1) Efecto del sustituyente en el ligante ecuatorial

a) Grupos "electroaceptores" favorecen la reducción del Mn(III), mientras que, grupos electrodonadores requieren de un potencial más negativo para hacer posible su reducción.

Esta tendencia se observa si se considera la reacción electroquímica, como una adición de densidad electrónica al ion metálico, la cual se disminuye por el poder "electroaceptor" de un grupo *v.g.* NO₂. Este efecto ha sido verificado para ligantes tetradentados del tipo:

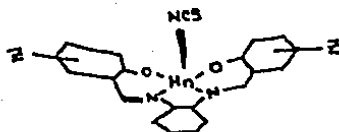


Figura No. 13 Mn(ZSalophen)NCS (51b)

b) En este sentido también se ha encontrado que la oxidación o reducción del ion metálico depende de la posición que ocupe el sustituyente en el anillo aromático. Así se ha observado que es mayor el efecto que ejerce el sustituyente en la posición aromática 5Z que en 3Z.

c) Por otro lado, se ha encontrado que el aumento en la cadena del grupo etilénico de la base de Schiff produce sistemas con el metal en estado de oxidación (III) es decir, conforme "n" aumenta los potenciales de reducción se hacen más catódicos (más negativos) y las especies se comportan como sistemas electroquímicos irreversibles con respecto a la oxidación.

2) Efecto de los ligandos axiales

a) Cuando el ligante tiene mayor poder donador sigma y menor capacidad aceptora pi, la estabilidad de los sistemas M(II) se ve desfavorecida, estabilizándose preferentemente el sistema M(III).

Cabe señalar que se han obtenido conclusiones similares para los sistemas de porfirinas metálicas (45, 46, 50, 54-59, 63-68).

En lo referente a trabajos electroquímicos de Rutenio con sistemas multidentados, existen muy pocos trabajos realizados (75-81) y ninguno de ellos ha sido realizado para la química particular de Ru(II) & (III) con bases de Schiff Tetradentadas (a excepción de lo reportado por A. Baeza (10)).

En 1973 G.M. Brown describe las propiedades redox de una serie de Metaaloproteínas de Rutenio, y observa, el efecto de los ligantes axiales sobre el sitio de oxidación, sus resultados concuerdan, en general, con las propiedades definidas anteriormente.

Por lo regular, la mayoría de los estudios electroquímicos, sobre sistemas de Rutenio, han sido a partir de ligantes como: Bipyridinas, Fenantrolinas, Tetraazo o tioriclotetradecanos y derivados, así se encuentran por ejemplo:

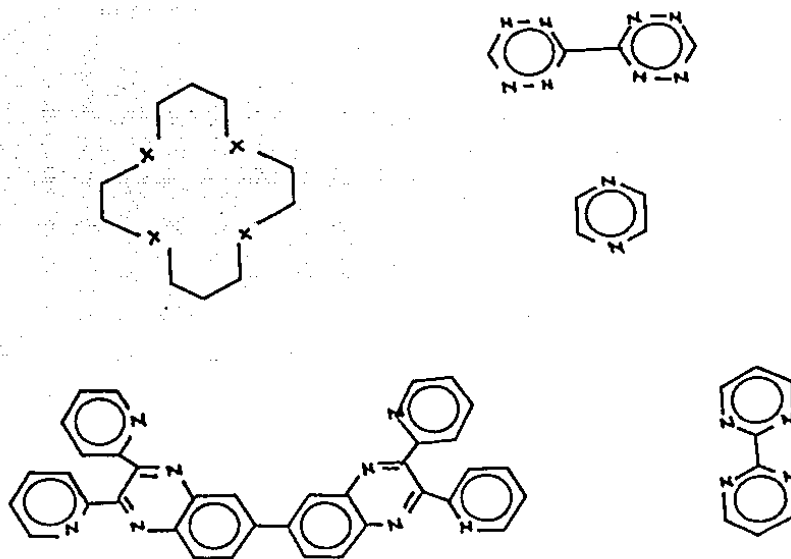


Figura No.14 Ligantes frecuentes en la electroquímica del Rutenio (82 a 104)

II.- RESULTADOS Y DISCUSION

2.1. Ruta general de síntesis

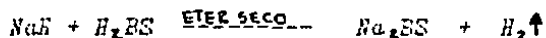
La síntesis de los complejos se realizó a través de la reacción de la sal sódica de la base de Schiff (Na_2BS) con $\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{O}}_3)_2$ (104) para obtener compuestos del tipo $\text{Ru(II)BS}(\text{P}^{\text{O}}_3)_2$ y $\text{Ru(III)BS}(\text{P}^{\text{O}}_3)\text{Cl}$.

Los compuestos con el estado de oxidación Ru(II) se obtienen en atmósfera controlada de Nitrógeno, mientras que los complejos de Ru(III) se obtienen en sistemas abiertos al aire.

La reacción de la sal sódica de la base de Schiff con $\text{RuCl}_2(\text{As}^{\text{O}}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (104), produce complejos de Ru(III) de la forma $\text{RuBSAs}^{\text{O}}_3\text{Cl}$. Las reacciones son llevadas a cabo en atmósfera de Nitrógeno.

La síntesis de los complejos se intentó primero, a partir de la Base de Schiff protonada activandola en presencia de CaH_2 . Sin embargo, la síntesis esta acompañada de la aparición de subproductos que son muy difíciles de separar del producto de interés.

Por ello se opto por efectuar la síntesis a partir de las sales sódicas de los ligantes. Estas fueron realizadas por medio de la reacción general siguiente :



De esta manera se obtuvieron las sales siguientes:

Na_2Salen
 $\text{Na}_2\text{5NO}_2\text{Salen}$
 $\text{Na}_2\text{5ClSalen}$
 Na_2Salin
 $\text{Na}_2\text{Me}_2\text{Aceten}$
 Na_2Acacen

Los productos son blancos y descomponen arriba de 280°C sin fundir, así mismo, son ligeramente solubles en Acetona y DMSO pero son muy solubles, como era de esperar, en agua. Las sales fueron caracterizadas por espectroscopia IR, RMN protónica y punto de fusión (ver tablas III y IV).

Las pruebas demostrativas de que se obtuvieron los productos deseados fueron: el notable aumento en el punto de fusión y la desaparición de la señal del protón de la parte OH de los sistemas en RMN protónica (los espectros fueron barridos hasta 19 ppm), sin embargo no encontré reportados los datos generales de los compuestos que permitieran tener un punto de comparación (104).



Tabla No. III. Frecuencias de vibración en Infrarrojo para los ligantes protonados y sus sales sódicas

Salen		5NO ₂ Salen		5Cl Salen		Saltn		Me ₂ Aceten		Asignacion
H ₂	Na ₂	H ₂	Na ₂	H ₂	Na ₂	H ₂	Na ₂	H ₂	Na ₂	
1872	1354	1234	1234	1243	1234	1234	1234	1234	1234	
1640	1635	1645	1650	1640	1640	1635	1630	1615	1615	C-H ESTIRAMIENTO
1610	1660	1615	1600	1580	1600	1610				
1580	1600	1545	1550	1530	1580	1595	1595	1570		C=C
1500	1545	1480	1500	1490	1465	1495	1535	1500	1500	AROMATICO
1460	1475	1450	1430	1455	1420	1455	1465	1455		
1370	1395	1380		1435		1445	1440	1370	1365	CH DEFORMACION
				1365		1380				
1420	1400	1400	1390	1400	1380	1415	1390	1400		=CH EN EL PLANO
1320	1345			1310	1340	1310	1340	1340	1345	C-D ESTIRAMIENTO
1285				1280		1275		1280		OH DOBLAMIENTO
				1290						
1250	1250			1210	1250		1250	1240	1255	
1220		1220	1245	1200	1210	1210	1180	1200	1200	
1200	1190	1170	1180	1185	1175	1150	1150	1140	1135	
1150	1150	1130	1130	1120	1155		1120	1075	1080	DEFORMACION AROMATICA
1115	1120	1090	1100	1085	1130	1100	1090	1050	1035	EN EL PLANO
1040	1050				1050	1080				
1020	1030	1030	1045	1040		1050	1030	1025	1030	
980	950	940		980	980	1030	975	1010	990	
970	935			920		1000	925	950	940	
940						970	900			
900	910	900	905	920	940	875	875	890	875	C-C LONGITUDINAL
860	850	840	830	830	825	850	850	860	810	=CH FUERA DEL PLANO
775	750	750	760	780	780	775	755	800	735	C-H AROMATICO
760	740	730	730	710	710	745	735	780		FUERA DEL PLANO
750						730		725		
740										
		1325	1325							NO ₂

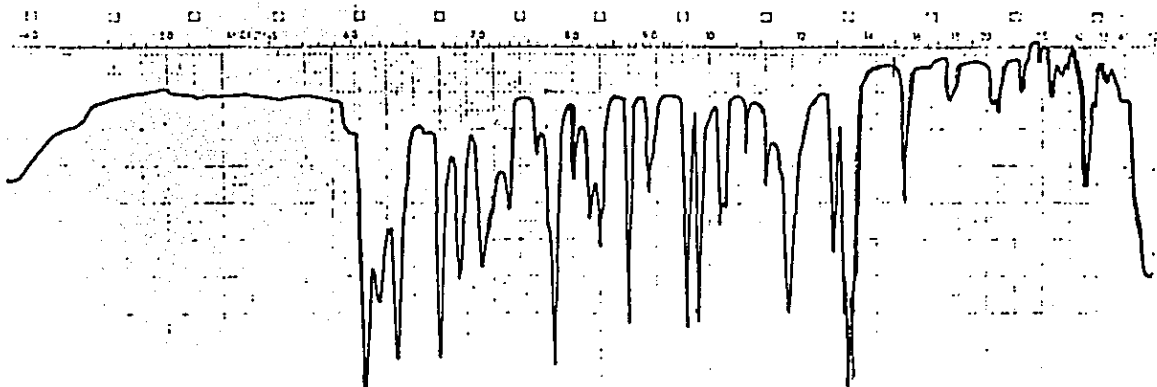
Tabla No. III Continuación

Acacac		Asignación
H ₂	Nu ₂	
1610	1610	C-H ESTIRAMIENTO
1600	1580	C=C
1520	1520	
1380	1370	CH DEFORMACION
1450	1450	=CH EN EL PLANO
1350	1350	C-O ESTIRAMIENTO
1290	1290	OH
1250	1220	CH-CH EN EL PLANO
1220	1200	
1200	1140	
1140	1085	
1085	1015	
1020	975	
980	940	
940	925	
930		
850	880	=CH FUERA DEL PLANO
	850	
790	765	CH FUERA DEL PLANO
760	740	
740		

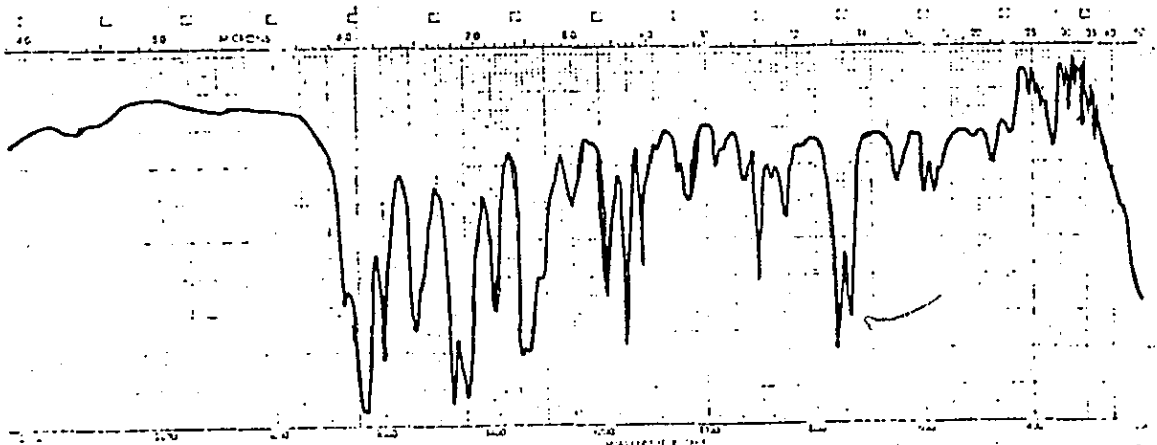
Tabla No. IV. Datos de RMN ¹H para los ligantes protonados y sus sales sódicas

Compuesto	-CH ₂ -			OH	CH ₃	Disolvente
H ₂ Salen	3.9(s)	8.5(s)	6.7-7.5(m)	10.9(s)		C ₃ D ₆ O
Na ₂ Salen	3.5(s)	8.1(s)	6.0-7.0(m)	----		C ₃ D ₆ O
H ₂ 5NO ₂ Salen						insoluble
Na ₂ 5NO ₂ Salen	6.4-6.6(m)	10.0(s)	7.8-9.8(m)	----		D ₂ O
H ₂ 5ClSalen	3.3,3.9(s)	9.7(s)	6.8-7.8(m)	13.2(s)		C ₃ D ₆ O
Na ₂ 5ClSalen	3.5,3.7(s)	8.0(s)	6.2-7.0(m)	----		C ₃ D ₆ O
H ₂ Salta	3.7(t),2.0(q)	8.3(s)	6.7-7.5(m)	10.5(s)		CDCl ₃
Na ₂ Salta	3.5(t),op.	8.0(s)	6.2-7.2(m)	----		C ₃ D ₆ O
H ₂ Me ₂ Aceten	3.9(s)	op.	6.7(s),7.2(s)	10.5(s)	2.3(s),2	CDCl ₃
Na ₂ Me ₂ Aceten	3.5(s)	7.1(s)	6.3(d),6.8(d)	----	2(m)	C ₃ D ₆ O
H ₂ Acacen	3.5(t)	5.0(s)		10.6(s)	2.0(d)	CDCl ₃
Na ₂ Acacen	El compuesto es insoluble, excepto en DMSO y agua protonandose rápidamente.					

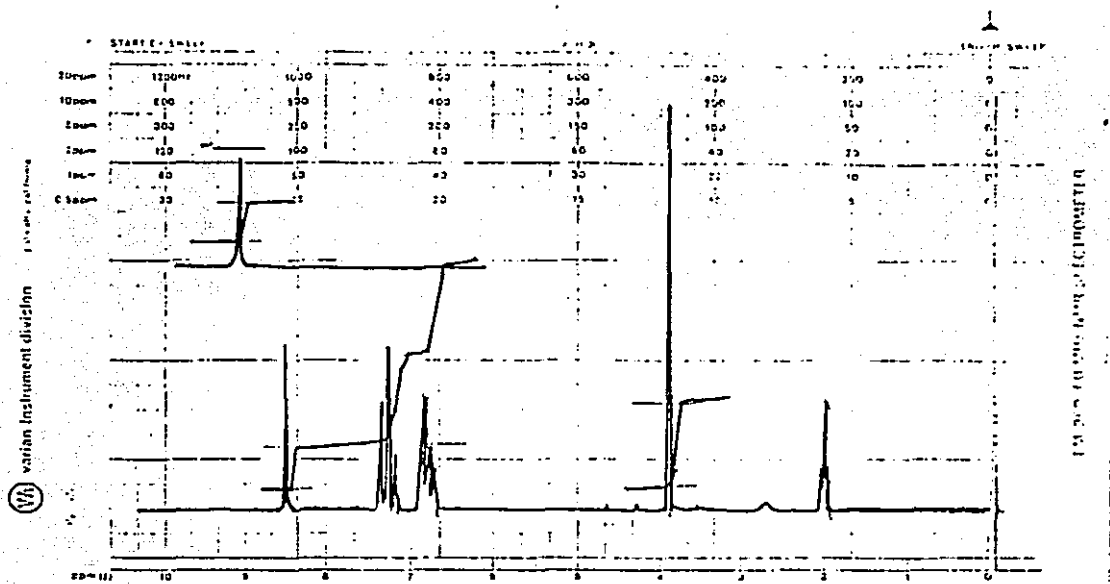
donde s = singulete
 d = doblete
 t = triplete
 q = quintuplete
 m = multiplete
 op = opacada por el disolvente



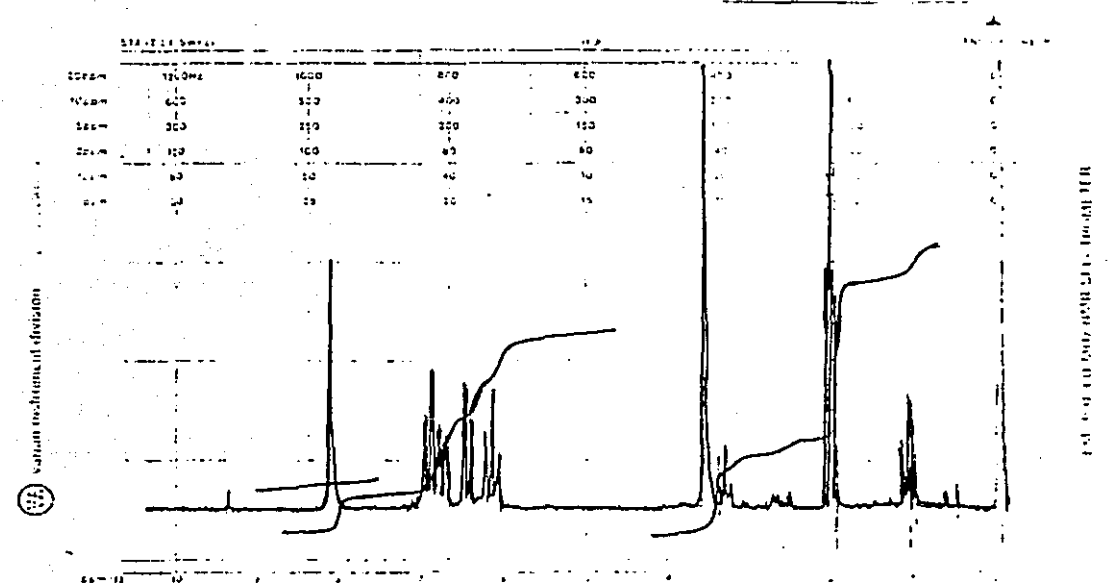
Espectro No.1 infrarrojo para "H₂Salen" en pastilla de KBr



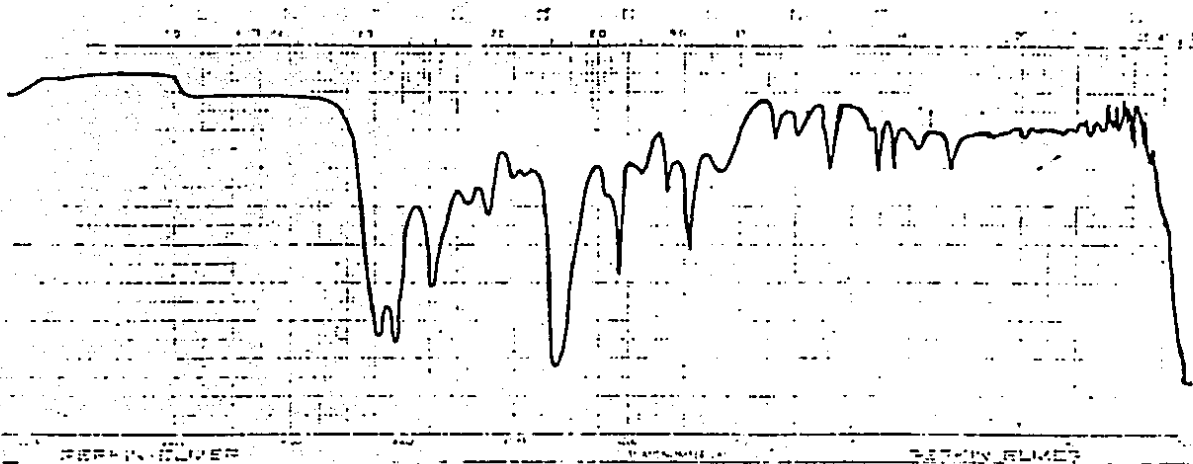
Espectro No.2 infrarrojo para "Na₂Salen" en pastilla de KBr



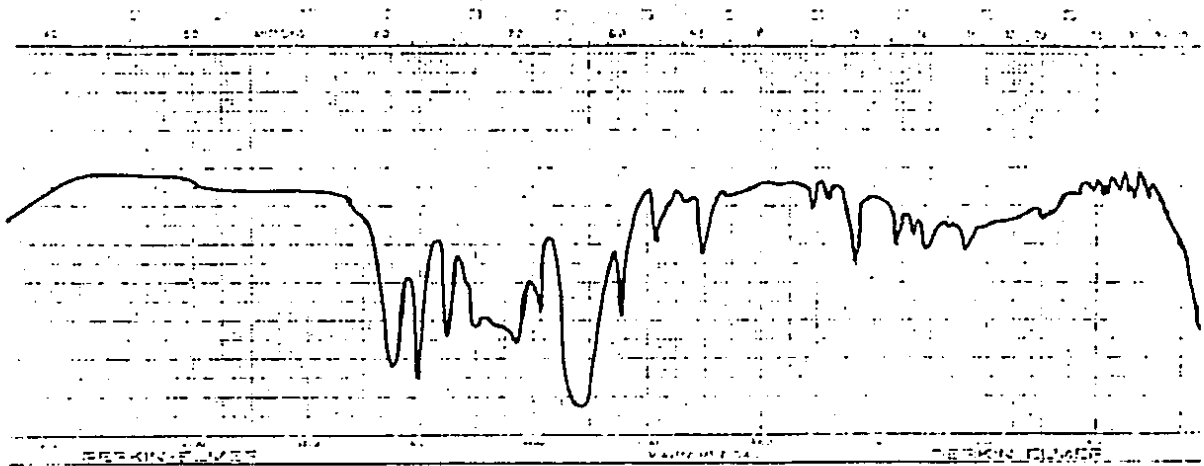
Espectro No.3 RMN protónica en C_3D_6O para " H_2Salen "



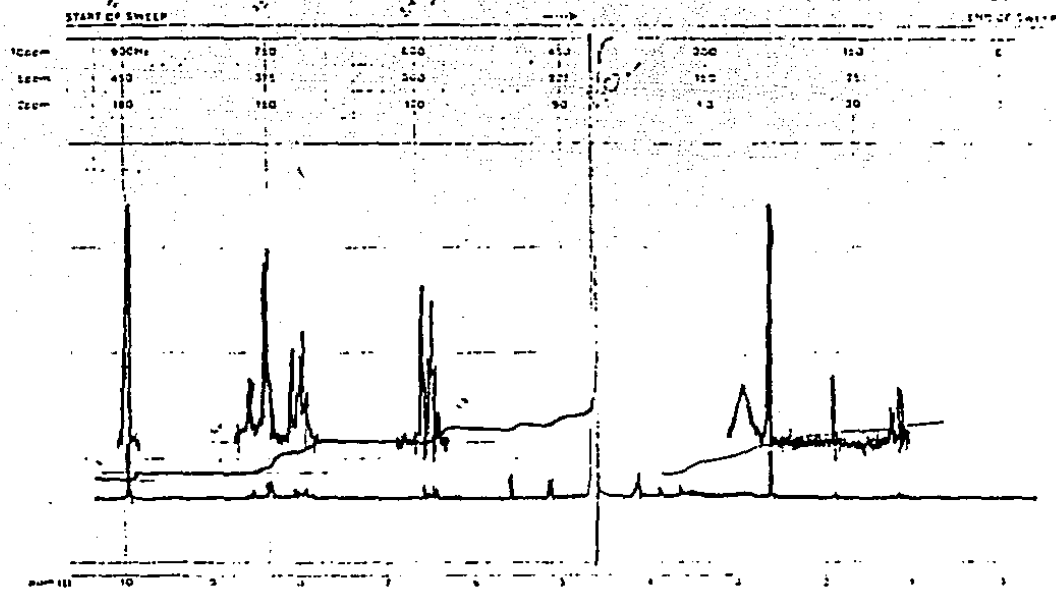
Espectro No.4 RMN protónica en C_3D_6O para " Na_2Salen "



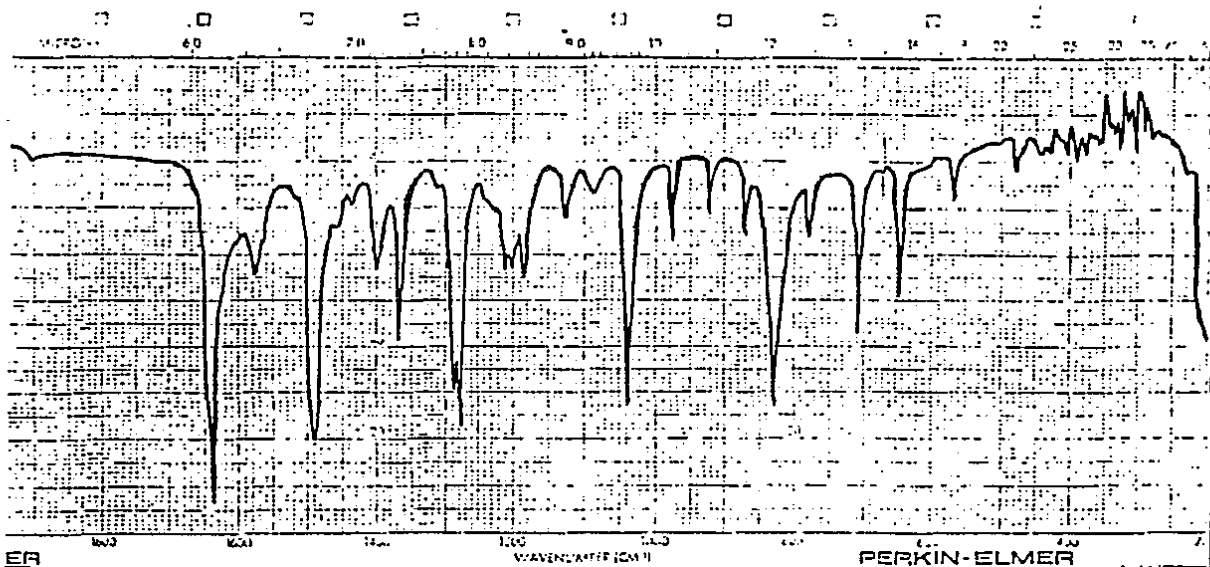
Espectro No.5 infrarrojo para " $\text{H}_2\text{5NO}_2\text{Salen}$ " en pastilla de KBr



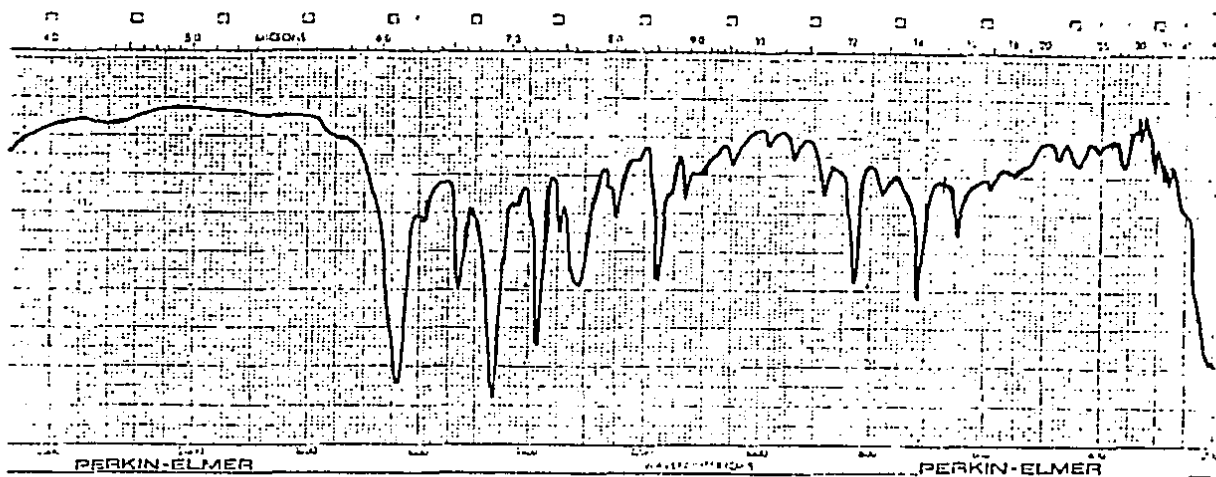
Espectro No.6 infrarrojo para " $\text{Na}_2\text{5NO}_2\text{Salen}$ " en pastilla de KBr



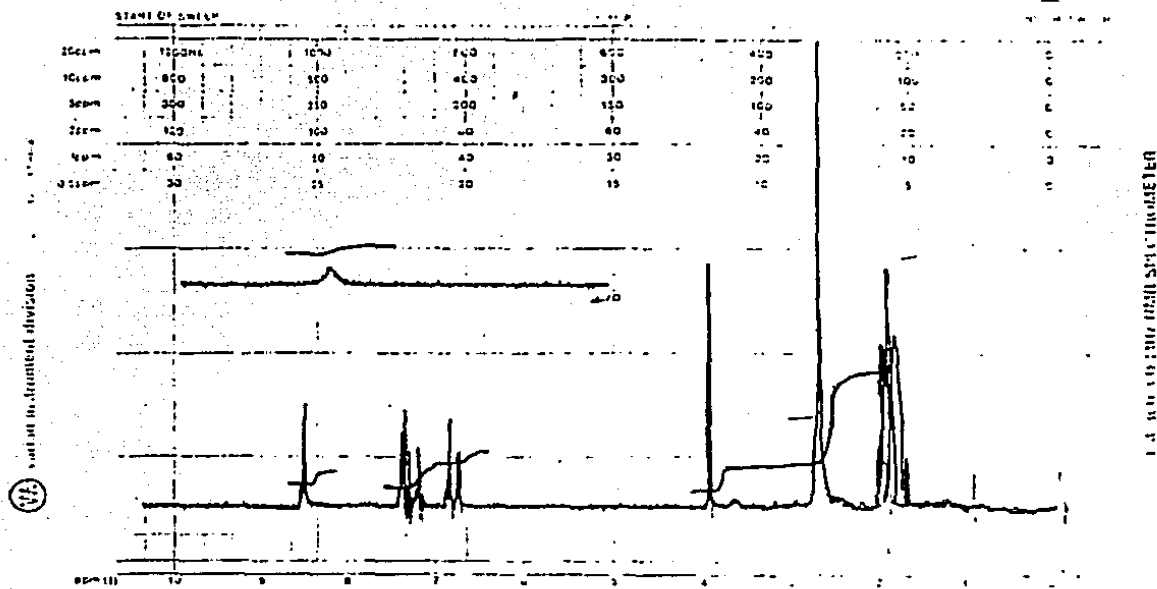
Espectro No.7 RMN protónica en D_2O para " Na_2SNO_2 Salen"



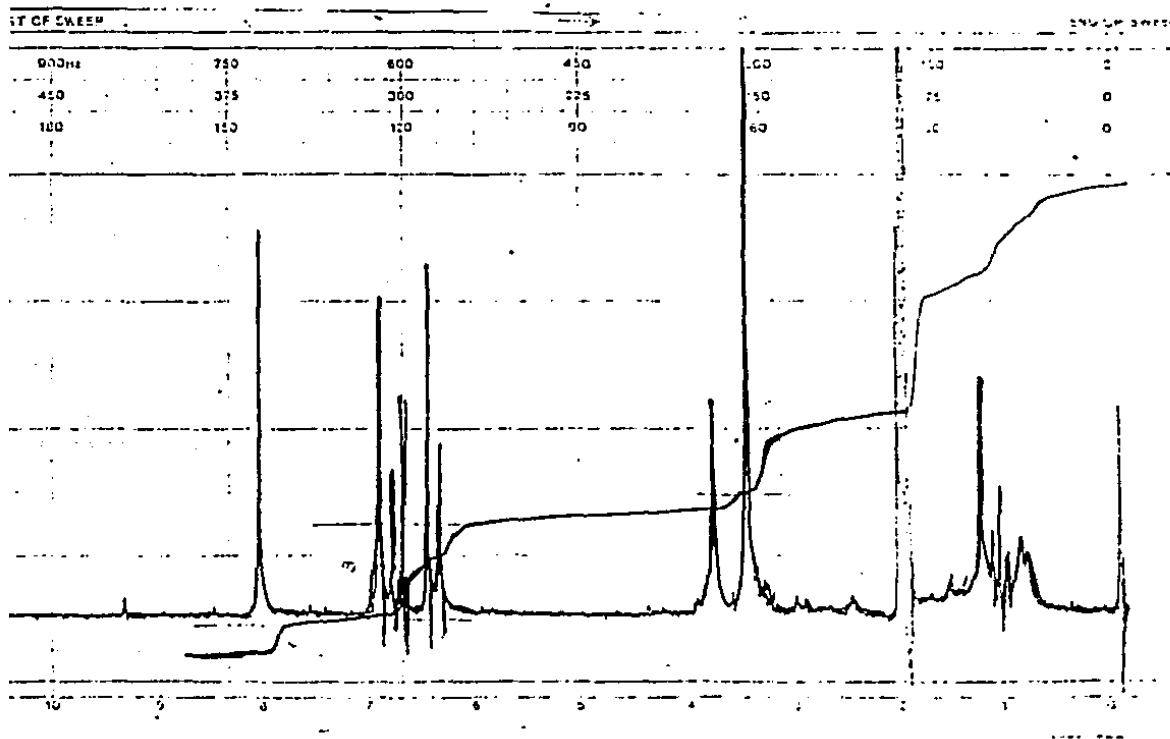
Espectro No.8 infrarrojo para " $H_25ClSalen$ " en pastilla de KBr



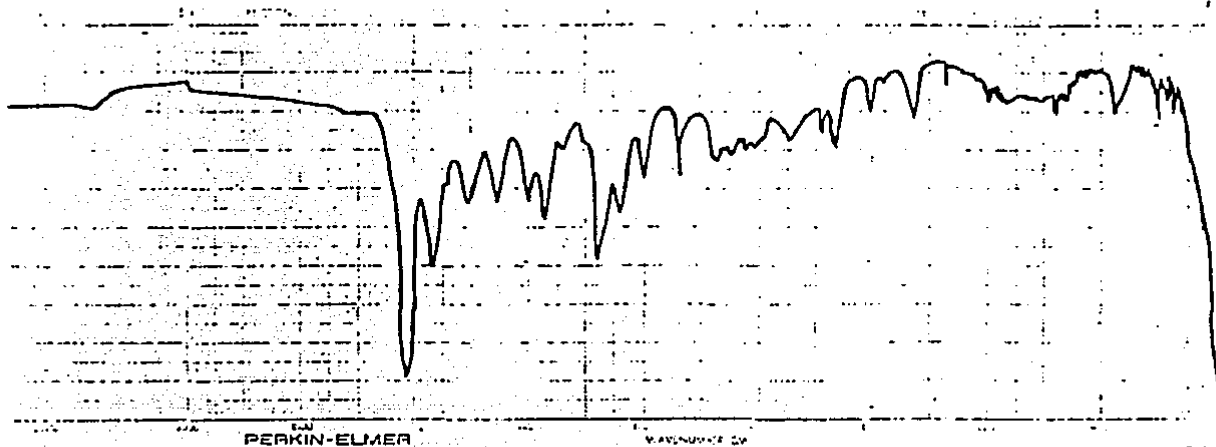
Espectro No.9 infrarrojo para " $Na_25ClSalen$ " en pastilla de KBr



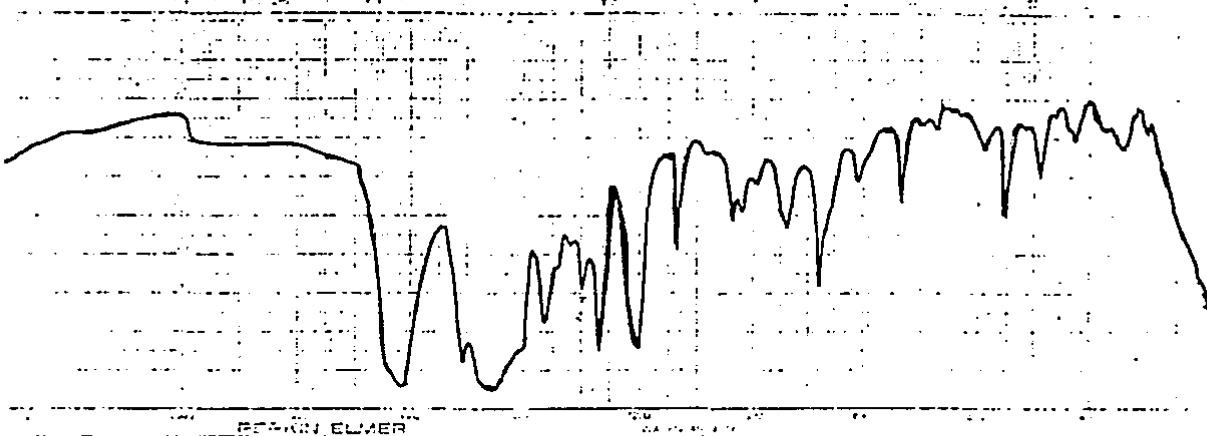
Espectro No.10 RMN protónica en C_3D_6O para " $H_2 5ClSalen$ "



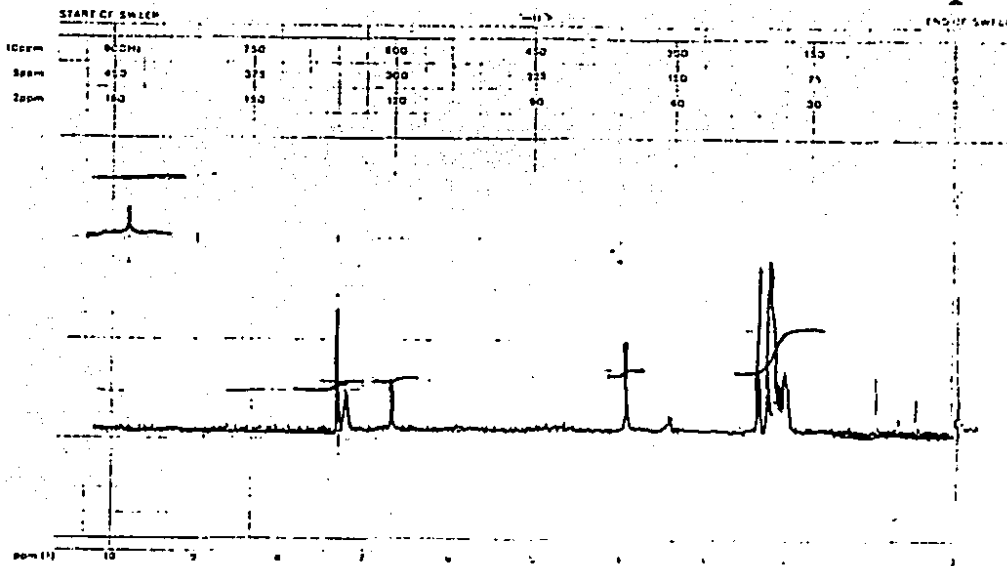
Espectro No.11 RMN protónica en C_3D_6O para " $Na_2 5ClSalen$ "



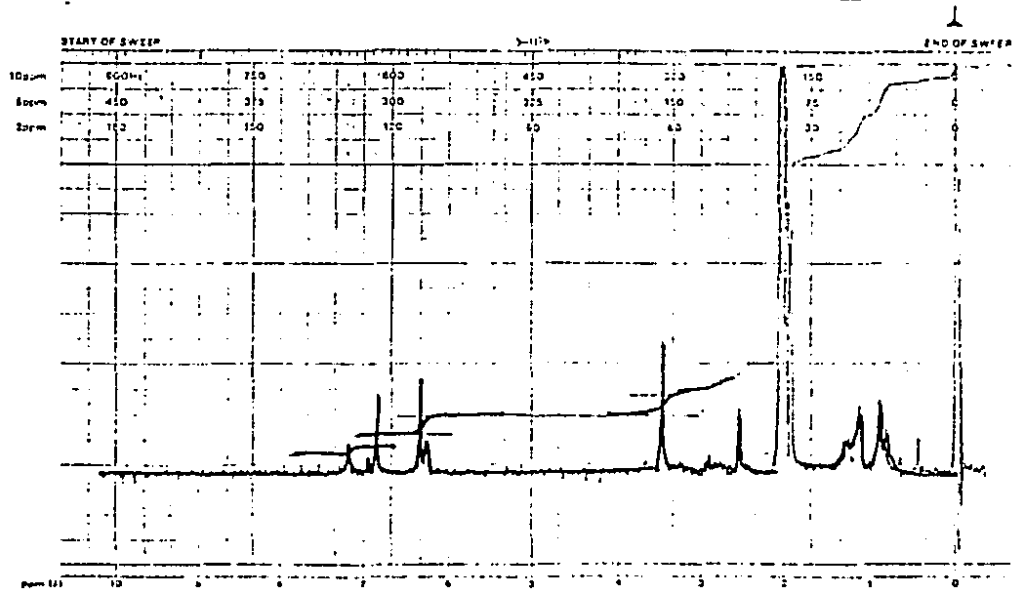
Espectro No.12 infrarrojo para " $H_2 Me_2$ Aceten" en pastilla de KBr



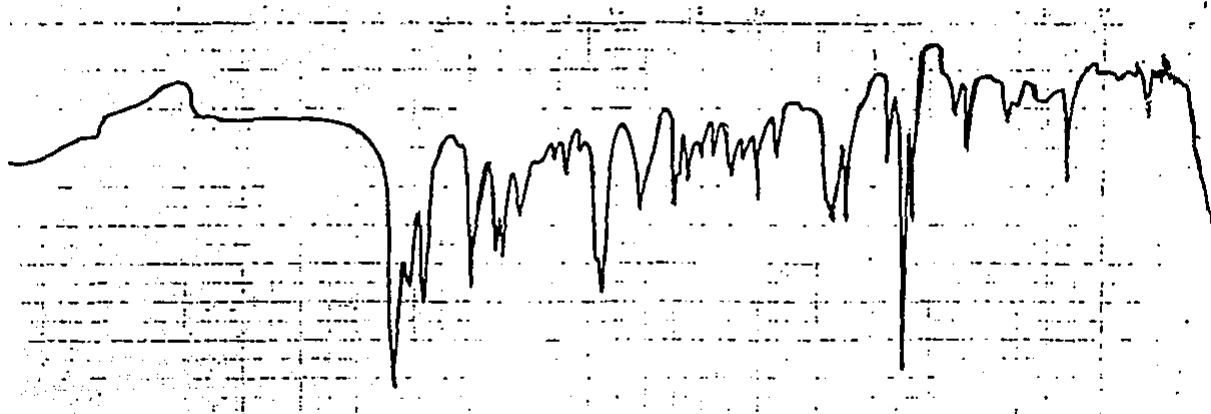
Espectro No13 infrarrojo para " $Na_2 Me_2$ Aceten" en pastilla de KBr



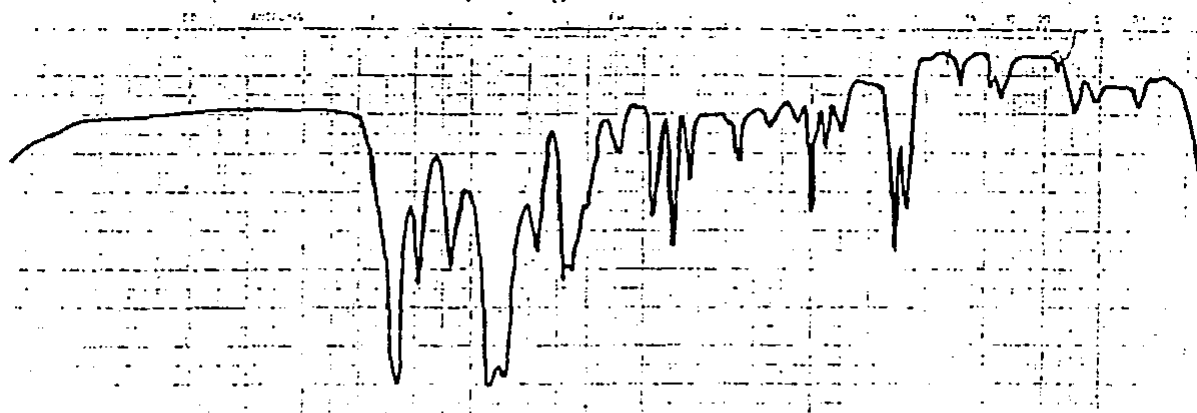
Espectro No.14 RMN protónica en CDCl_3 para " $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Aceten}$ "



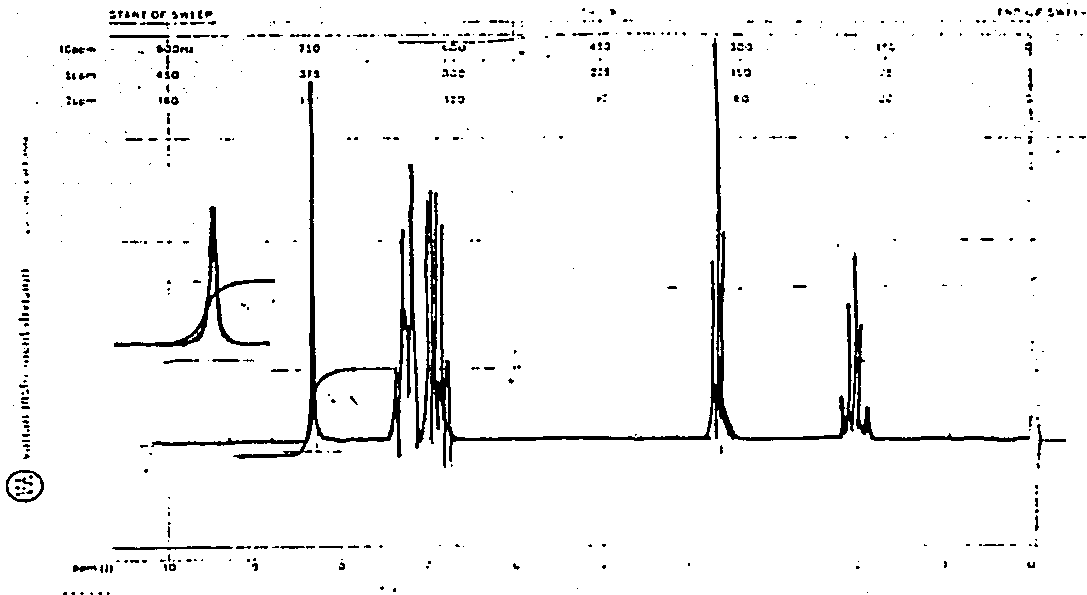
Espectro No.15 RMN protónica en $\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$ para " $\text{Na}_2\text{Me}_2\text{Aceten}$ "



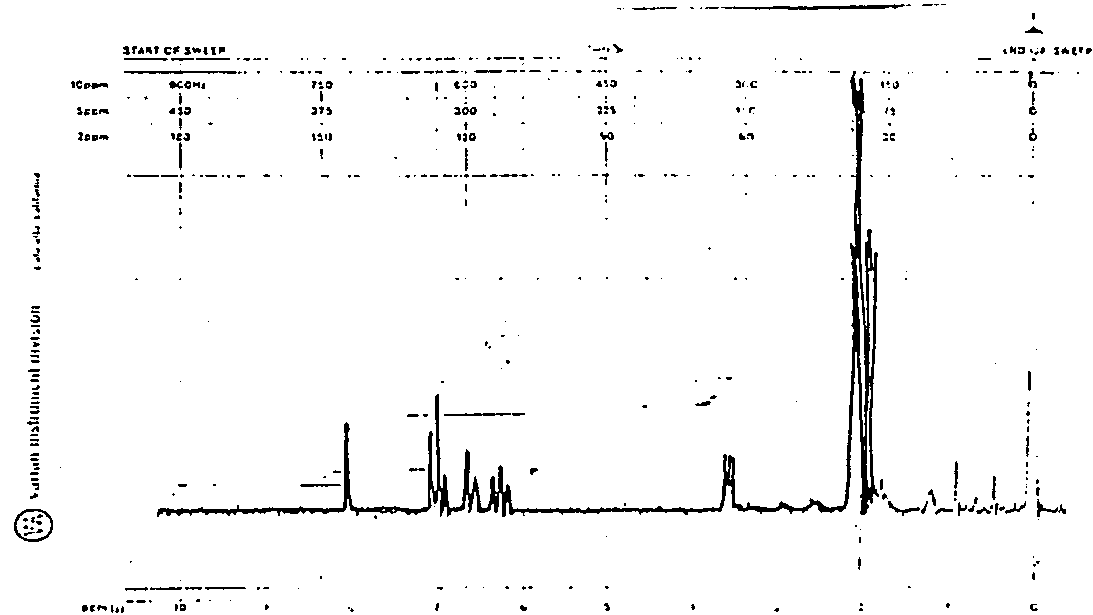
Espectro No.16 infrarrojo para " H_2 Saltm" en pastilla de KBr



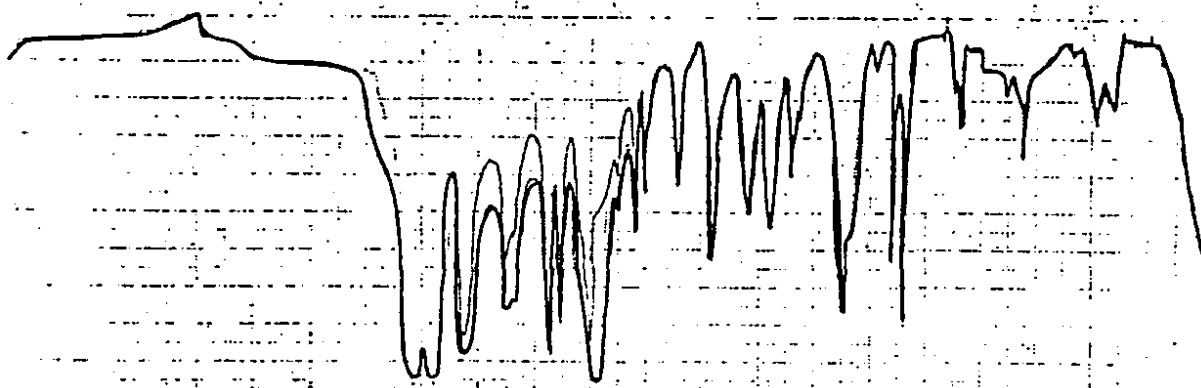
Espectro No.17 infrarrojo para " Na_2 Saltm" en pastilla de KBr



Espectro No.13 RMN protónica en CDCl_3 para " H_2 Saltm"

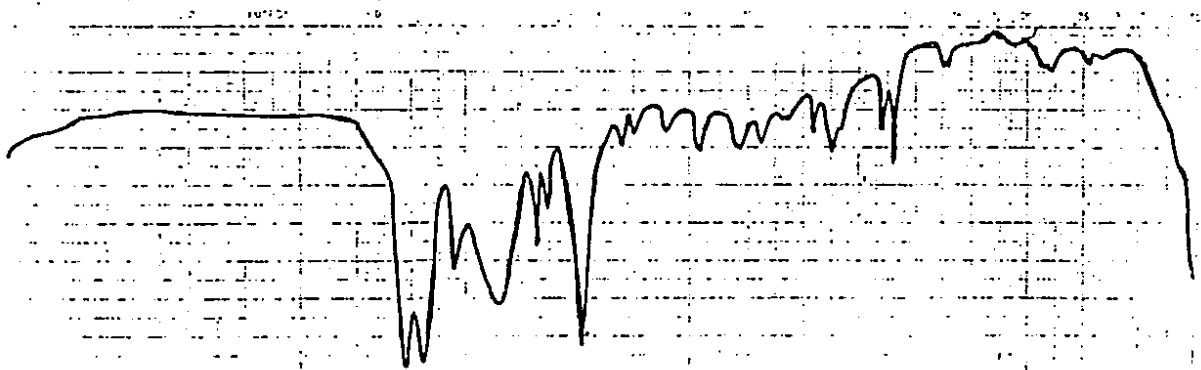


Espectro No.19 RMN protónica en $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ para " Na_2 Saltm"



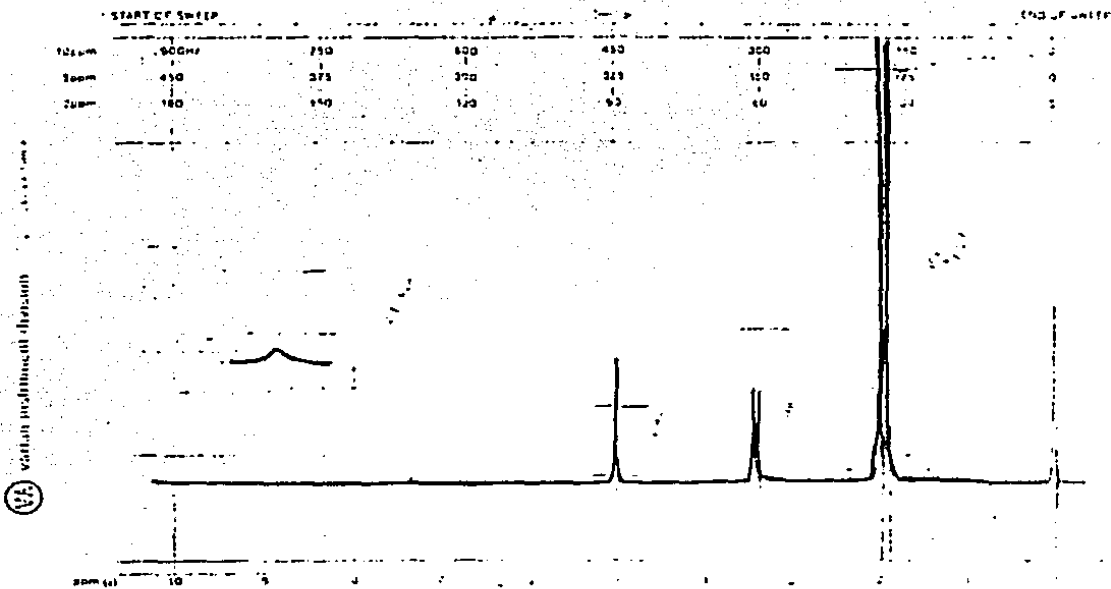
PERKIN-ELMER

Espectro No.20 infrarrojo para " $H_2Acacen$ " en pastilla de KBr

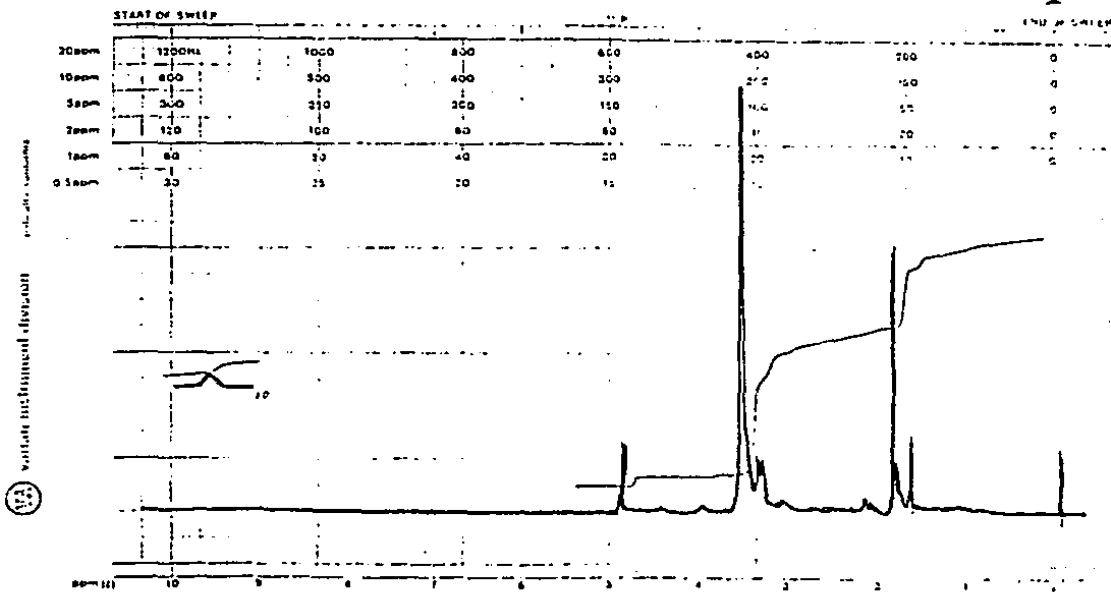


PERKIN-ELMER

Espectro No.21 infrarrojo para " $Na_2Acacen$ " en pastilla de KBr



Espectro No.22 RMN protónica en CDCl_3 para " H_2Acacen "



Espectro No.23 RMN protónica en DMSO para " Na_2Acacen "

2.2. Los sistemas de $\text{RuBS}(\text{P}^i\text{O}_3)_2$

La reacción entre $\text{RuCl}_2(\text{P}^i\text{O}_3)_2$ y Na_2BS en disolución de THF da como resultado la formación de productos rojo púrpura que son estables al aire en estado sólido, pero que, cuando sus disoluciones están en ausencia de atmósfera de nitrógeno, se descomponen.

Los productos obtenidos son:

- I) $\text{RuSalen}(\text{P}^i\text{O}_3)_2$
- II) $\text{RuNO}_2\text{Salen}(\text{P}^i\text{O}_3)_2$
- III) $\text{Ru5ClSalen}(\text{P}^i\text{O}_3)_2$
- IV) $\text{RuH}_2\text{Aceten}(\text{P}^i\text{O}_3)_2$
- V) $\text{RuAcacen}(\text{P}^i\text{O}_3)_2$

Debe mencionarse que la obtención del producto $\text{RuSalen}(\text{PO}_3)_2$ fue intentada, observándose la formación de una disolución rojo púrpura, pero los intentos por aislar el producto, fracasaron.

Los productos fueron caracterizados por espectroscopia I.R., U.V., Susceptibilidad Magnética y Análisis Elemental (Tablas V, VI y VII). Para poder explicar el hecho de que los complejos de Ru(II) se oxidan fácilmente en disolución, cuando están al aire, se usó la técnica Voltametría Cíclica.

De la caracterización por I.R., se puede observar que las bandas de los grupos funcionales coordinados al metal, muestran desplazamientos. Así la banda de Estiramiento, debida al grupo $\text{C}=\text{N}$ se encuentra desplazada a mayor energía entre 40 y 50 cm^{-1} , lo mismo ocurre con la banda de Estiramiento para $\text{C}=\text{O}$, aunque en menor grado (20 cm^{-1}).

En todos los compuestos; la presencia de Fosfinas en posición Trans se caracteriza por la existencia de tres picos en la región de 450-550 cm^{-1} , encontrándose un patrón similar en todos los sistemas, a excepción del compuesto con Acacen para el cual, el pico que aparece a 500 cm^{-1} , en este sistema se presenta a 460 cm^{-1} (vease la Fig.No.15).

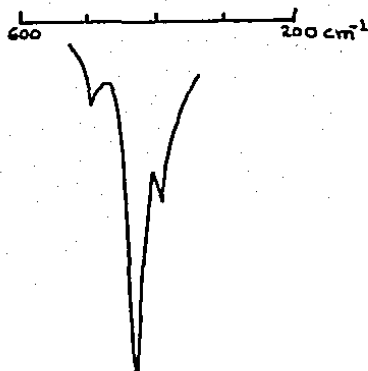
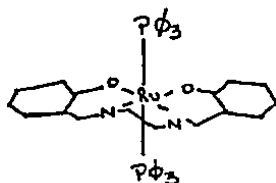


Figura No.15 Patrón de I.R. para los complejos de Ru(II) en la región de 600 a 200 cm^{-1} que se asigna a las vibraciones del grupo $\text{P}\phi_3$.

Todos los compuestos mostraron ser diamagnéticos, por lo cual, se asigna una configuración electrónica d^6 bajo espín para Ru(II) en los complejos. Con base a estos resultados se puede proponer la estructura siguiente:



(A)

La estructura "A" ha sido apoyada por los resultados de análisis elemental y por los estudios de RMN de Fósforo realizados por J.R. Thonback y G. Wilkinson (76) para el compuesto $\text{RuSalen}(\text{P}\phi_3)_2$ y $\text{RuAcacen}(\text{P}\phi_3)_2$ se puede considerar válida la extrapolación para los demás compuestos, en virtud de que el patrón de I.R., en la región de 450-550 cm^{-1} se mantiene constante (siempre aparecen tres picos) y solo es variado, como se verá posteriormente, cuando se forman sistemas de $\text{Ru(III)ES}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}$.

Otra prueba que apoya la estructura "A" fue aportada por los estudios de Voltametría Cíclica que a continuación se presentan.

Tabla No.V Frecuencias de Vibración en Infrarrojo para los complejos del tipo Ru(II)(BS)(Pz₃)₂

Salen	5NO ₂ Salen	5ClSalen	Me ₂ Aceten	Acacen	Asignación
1600	1557	1600	1620	1600	C=N ESTIRAMIENTO
1535 1465	1545	1510	1570		C=C AROMATICO
1490 1350	1481 1380	1480 1370	1495 1385	1482	CH DEFORMACION
1440	1436	1450	1445	1435	=CH EN EL PLANO
1290	OP.	1300	1300	1314	C-O ESTIRAMIENTO
1195	1245	1170	1260	1288	
1150	1186	1120	1225	1190	
1125	1161	1095	1200	1161	DEFORMACION
1095	1131	1070	1190	1120	AROMATICA EN
1050	1103	1044	1155	1092	EL PLANO Y
1030	1029	1029	1140	1027	-CH , -CH
1000	1000	1000	1090	1000	
905	950	950	1040	947	
	857	912	1030	854	
		851	1000		
			860		
790	831	821	820	802	C-C LONGITUDINAL
750	748	745	740	747	=CH FUERA DEL PLANO
725	726	696	695	723	
700	698	660		698	=CH
		620		619	AROMATICO
		592			FUERA DEL PLANO
550	575	543	540	543	
525	518	518	525	520	Pz ₃
500	500	496	505	460	
410	400	412	415		Ru-O
370			350		Ru-N
	1291				NO ₂

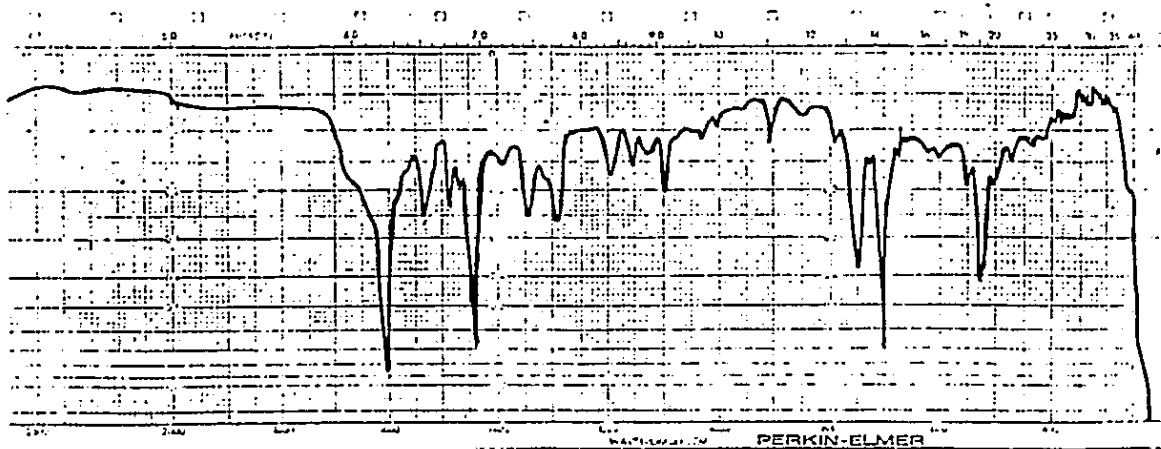
Tabla No.VI Datos de U.V./Vis para los compuestos de $Ru(II)BS(P\text{O}_3)_2$
Espectros obtenidos en atmósfera de Nitrógeno en disolución de THF

Base de Schiff	λ (nm)
Salen	798, 690, 465, 400, 340
5NO ₂ Salen	500, 403, 340
5ClSalen	510, 410, 357, 325
Me ₂ Aceten	475, 345
Acacen	475, 343

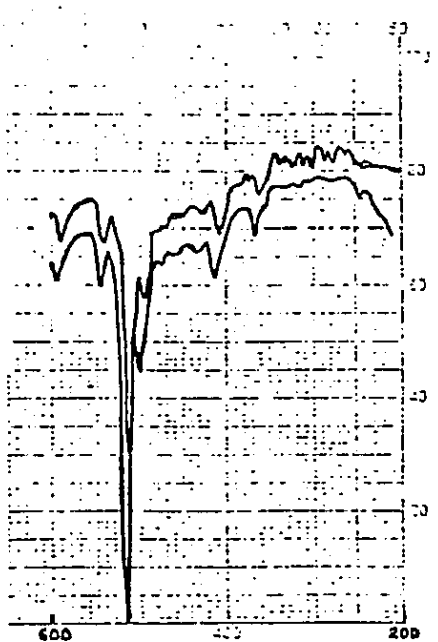
Tabla No.VII Analisis Elemental de los complejos de $Ru(II)BS(P\text{O}_3)_2$

Compuesto	% Calculado			% Encontrado		
	C	H	N	C	H	N
RuSalen(PO)	70.0	3.1	5.0	69.99	3.04	5.11
Ru5NO Salen(PO)	61.93	4.17	5.55			
Ru5ClSalen(PO)	64.82	4.36	2.91			
RuMe ₂ Aceten(PO)	71.34	5.74	2.87			
RuAcacen(PO)	68.11	5.68	3.31			

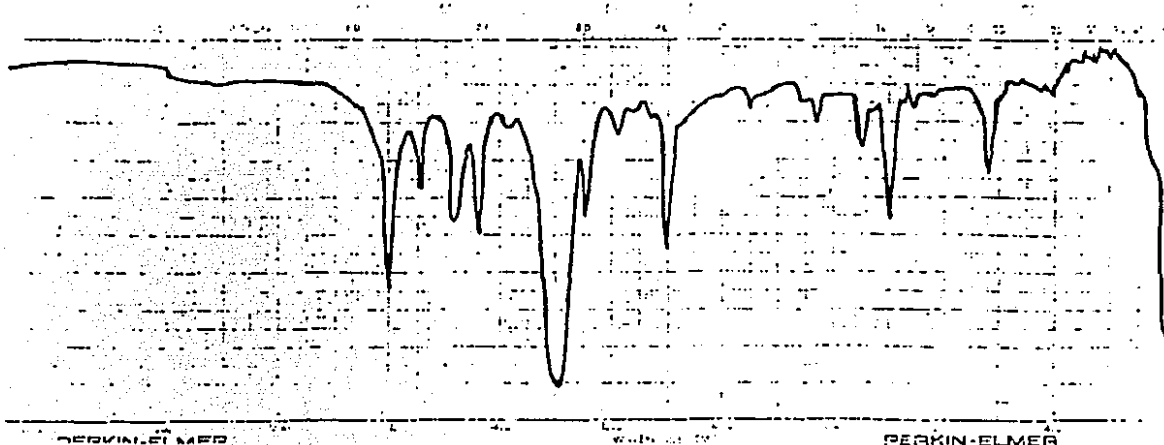
Los analisis elementales no han sido realizados debido a fallas en el instrumento de medición, y serán realizados en cuanto sea posible.



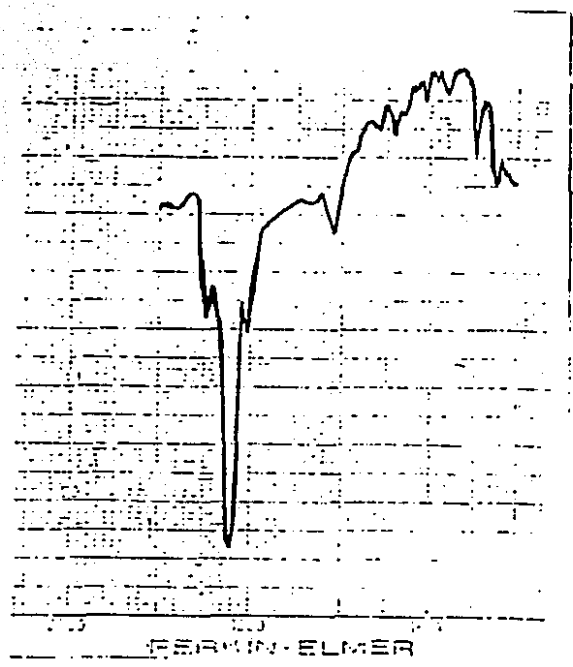
Espectro No.24 infrarrojo para "RuSalen($P\phi_3$)₂" en pastilla de KBr



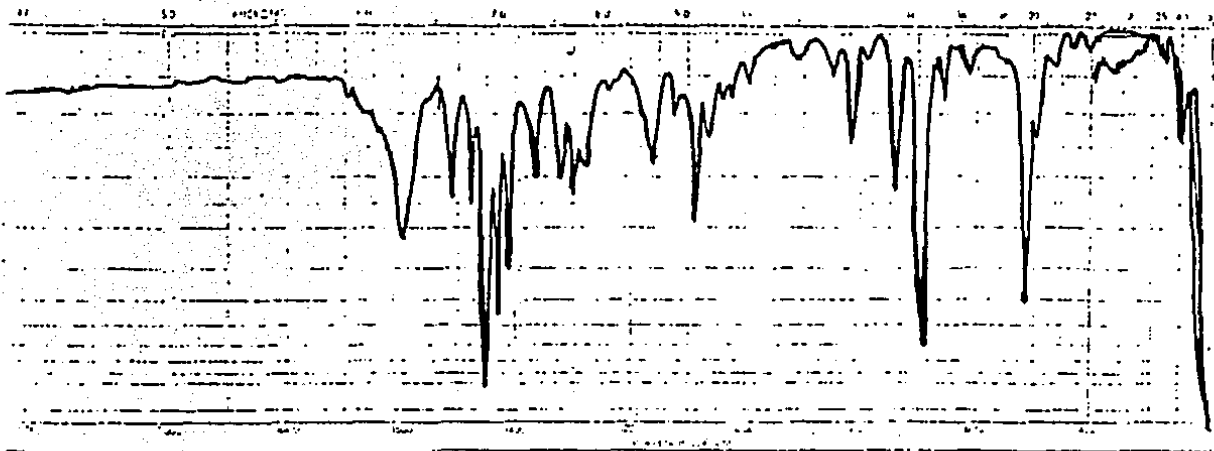
Espectro No.25 Infrarrojo para "RuSalen($P\phi_3$)₂" en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



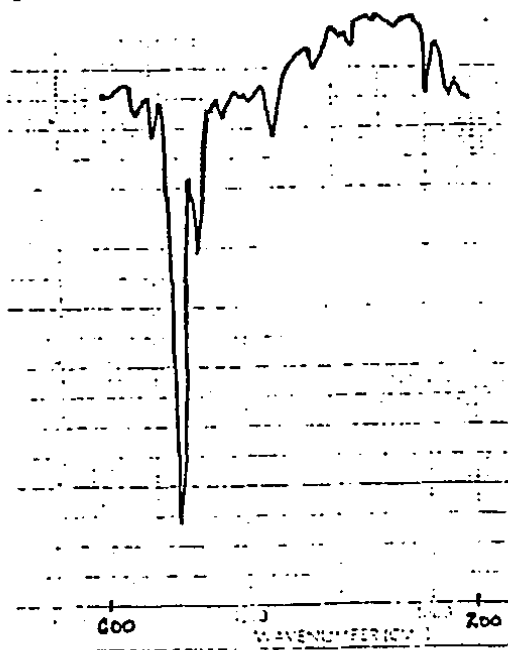
Espectro No.26 infrarrojo para " $\text{Ru5NO}_2\text{Salen}(\text{P}\phi_3)_2$ " en pastilla de KBr



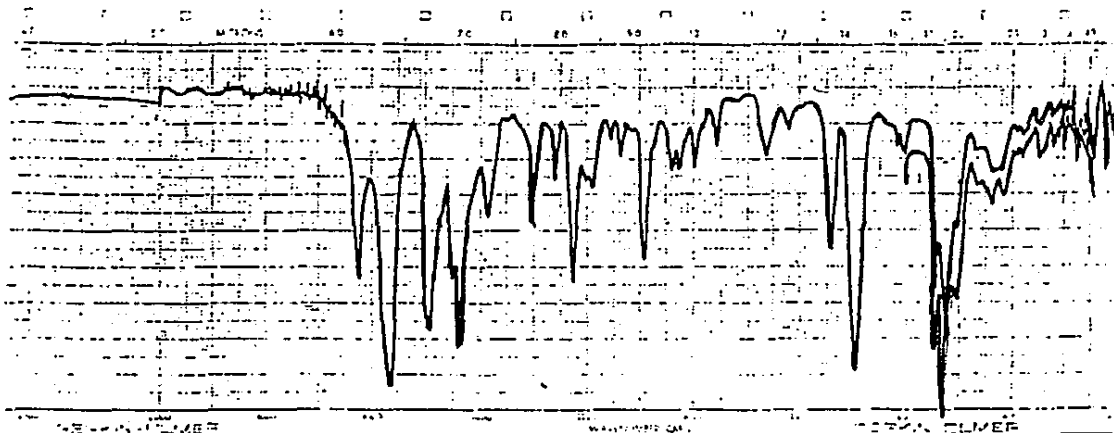
Espectro No.27 infrarrojo para " $\text{Ru5NO}_2\text{Salen}(\text{P}\phi_3)_2$ " en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



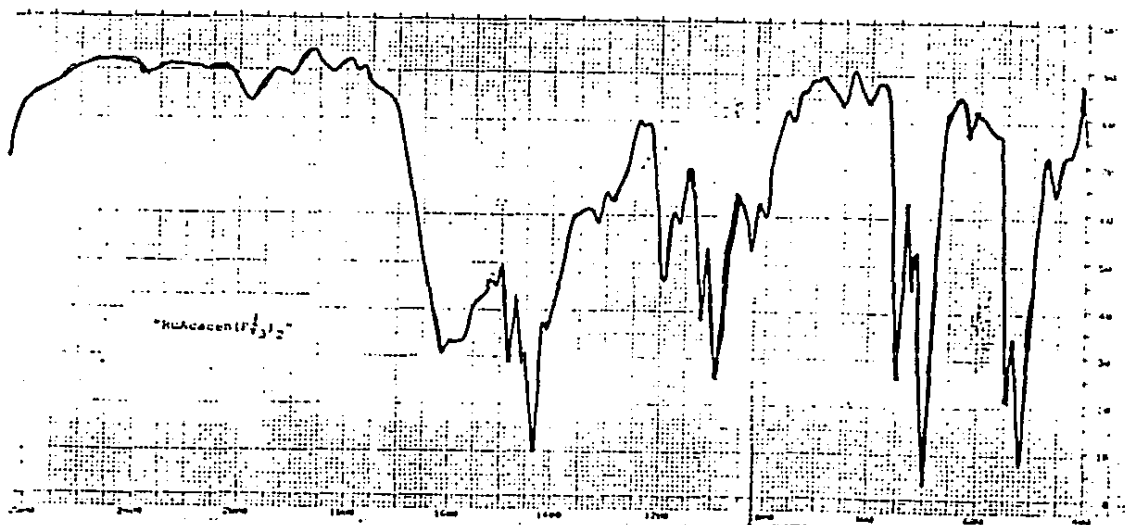
Espectro No.28 infrarrojo para " $\text{Ru5ClSalen}(\text{P}\phi_3)_2$ " en pastilla de
KBr



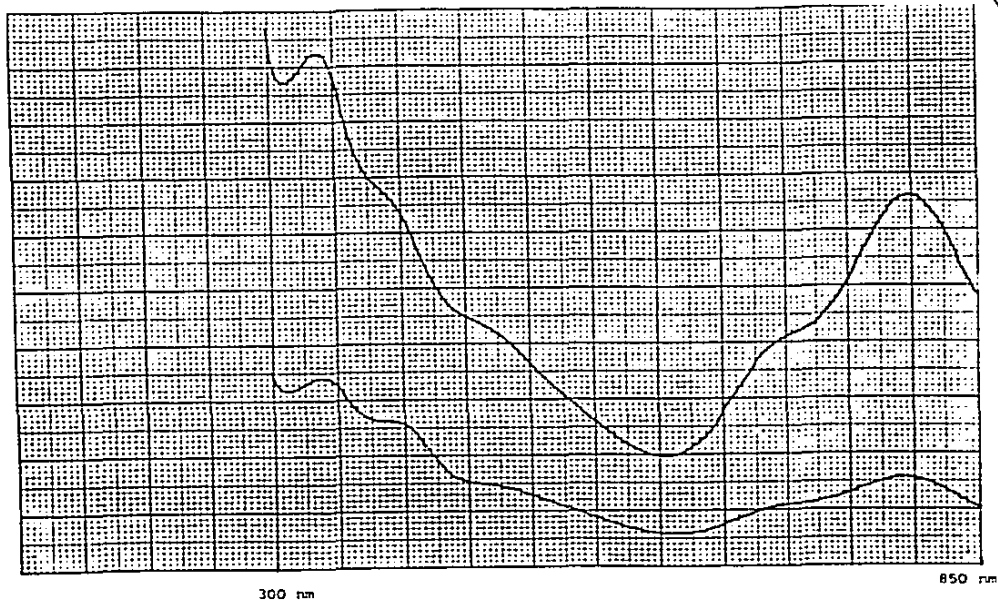
Espectro No.29 infrarrojo para " $\text{Ru5ClSalen}(\text{P}\phi_3)_2$ " en Vaselina (600
a 200 cm^{-1})



Espectro No.30 infrarrojo para " $\text{RuMe}_2\text{Aceten}(\text{P}\phi_3)_2$ " en pastilla de KBr, y en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



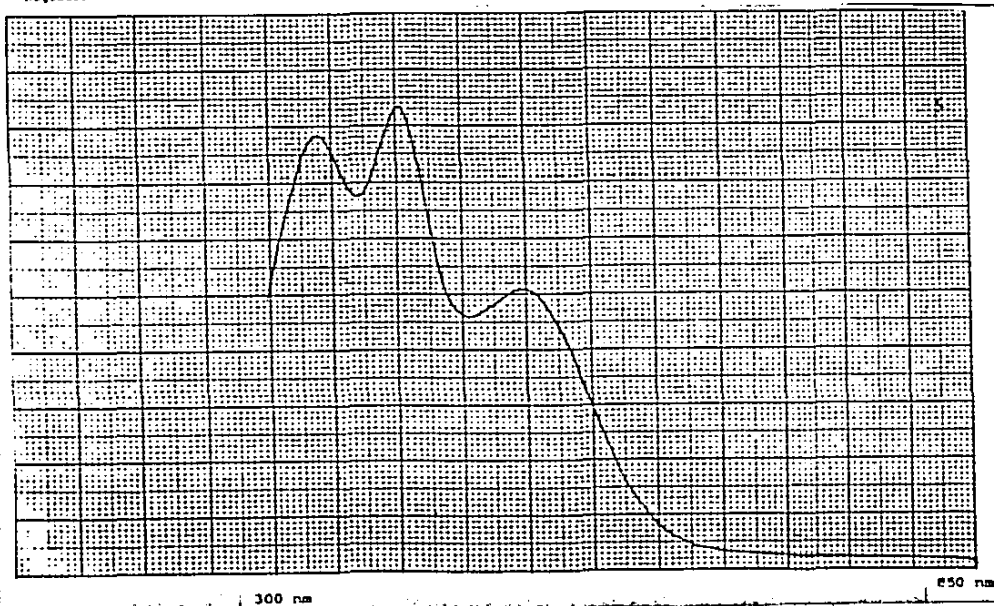
Espectro No.31 infrarrojo para " $\text{RuAcacen}(\text{P}\phi_3)_2$ " en pastilla de KBr y en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



- 1) 0-3.000 A (100 nm/min)
2) 0-1.000 A

Espectro No.32 U.V./Vis de RuSalen(Py₃)₂ en THF/N₂
de 850 a 300 nm.

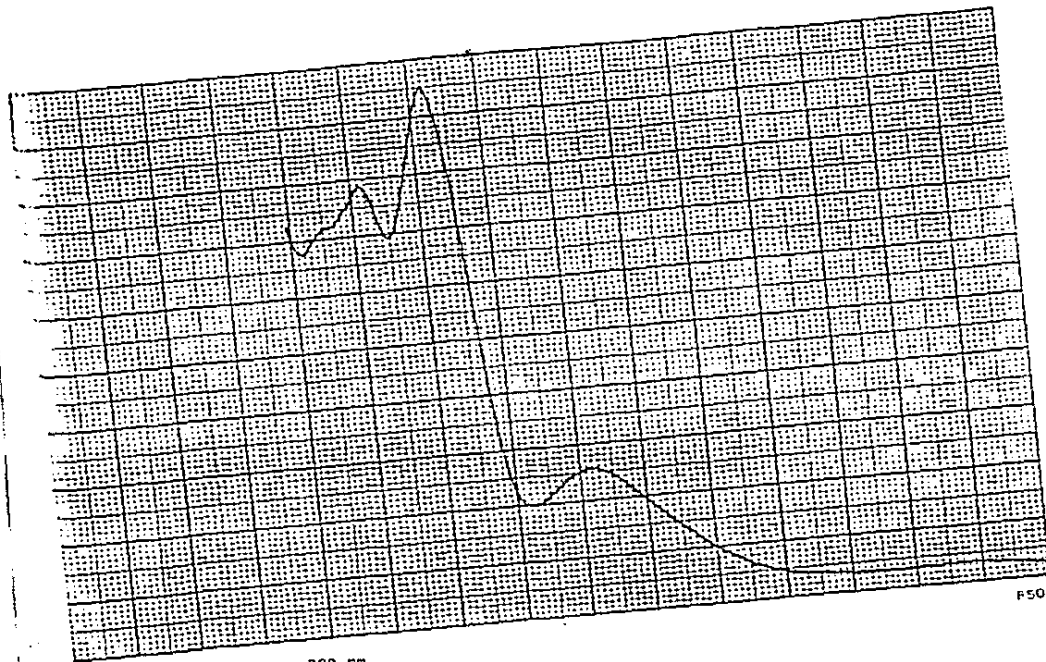
Registro de 850nm a 300nm (50 nm/div)



Ru5NO₂Salen(Py₃)₂ en THF (N₂)

Espectro No.33 U.V./Vis de Ru5NO₂Salen(Py₃)₂ en THF/N₂
de 850 a 300 nm.

-1.5000 A , 100 nm/min. 50 nm/div
Registro de 850 nm a 300 nm

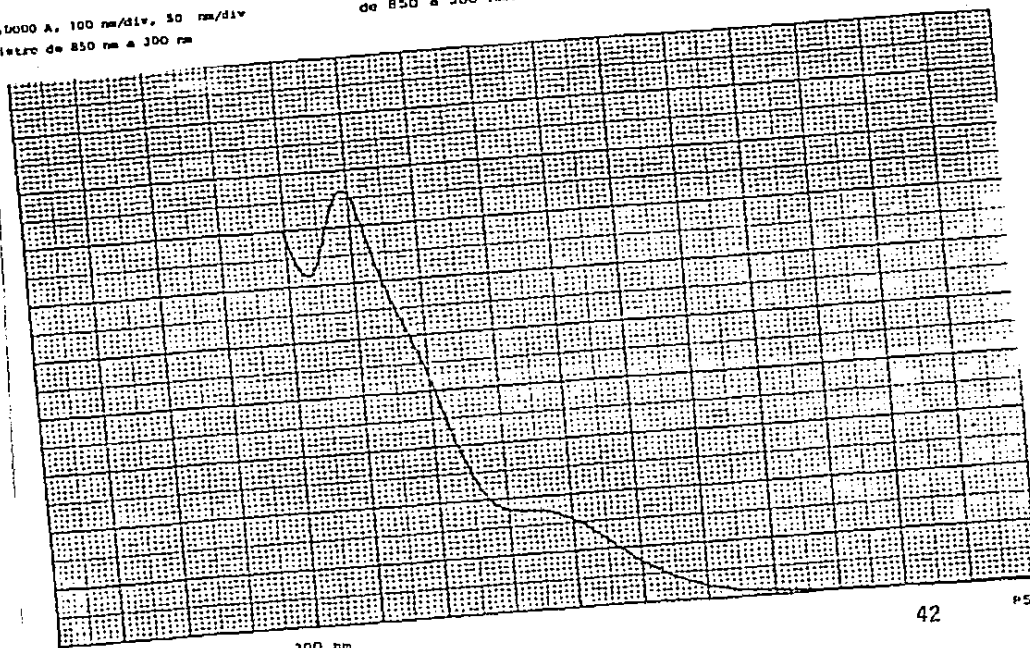


P50

"RuCl₂Salen(PEt₃)₂" en THF (N₂)

Espectro No.34 U.V./Vis de RuCl₂Salen(PEt₃)₂ en THF/N₂
de 850 a 300 nm.

0-1,0000 A, 100 nm/div, 50 nm/div
Registro de 850 nm a 300 nm



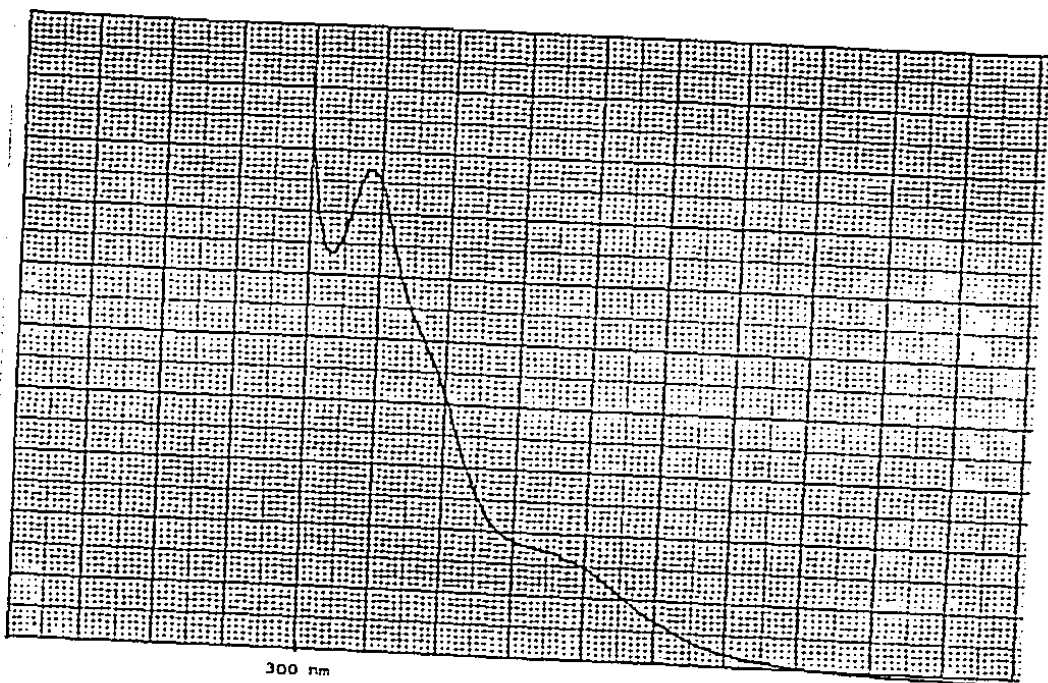
42

P51

"RuMe₂Aceten(PEt₃)₂" en THF (N₂)

Espectro No.35 U.V./Vis de RuMe₂Aceten(PEt₃)₂ en THF/N₂
de 850 a 300 nm.

0-1,0000 A, 100 nm/div, 50 nm/div
Registro de 850 nm a 300 nm



RuAcacen(Pf₃)₂ en THF (N₂)

0-1.5000 A, 100 nm/min, 50 nm/div

registro de 850 nm a 300 nm

Espectro No.36 U.V./Vis de RuAcacen(Pf₃)₂ en THF/N₂
de 850 a 300 nm.

2.3. Sobre la electroquímica de los sistemas $RuB_3(Pf_3)_2$

Durante los inicios del presente trabajo, se observó que los compuestos, en disolución, cuando están en contacto con la atmósfera o en disolventes no destilados en presencia de N_2 , cambian de color rojo a un verde oscuro, este hecho se atribuye a un cambio en el estado de oxidación del ion metálico.

Para poder explicar este fenómeno se planeó investigar, principalmente, el efecto del ligante ecuatorial sobre este fenómeno, manteniendo constantes los ligandos en posición axial, Fosfinas o Arsinas que son conocidos como buenos ligandos donadores σ y aceptores π , que estabilizan los bajos estados de oxidación, así que se enfocó el trabajo de síntesis a este aspecto.

Para poder obtener un panorama completo de los resultados que se encontraron al realizar el estudio por voltametría cíclica, se presentan los resultados individuales para, posteriormente, conjuntarlos. Todos los voltanogramas están referidos al electrodo $Ag/AgCl$.

2.3.1 $RuSalen(Pf_3)_2$

El complejo presenta un sistema reversible (1) que corresponde al par redox $Ru(III)/Ru(II)$ a un potencial de media onda ($E(1/2)$) de -303 mV, donde i_{pc}/i_{pa} está en el intervalo de 0.95 a 1 considerando barridos de potencial desde 10 mV/s hasta 1500 mV/s. El valor de $\Delta E = 70$ mV y una gráfica de i contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido da una línea recta que pasa por el origen, lo cual indica, que el proceso es controlado por difusión y que por lo tanto, se rige por la ecuación de Randles y Sevcik para un proceso reversible (ver figuras 16, 17, 18 y tabla XII) :

$$i = K n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2}$$

donde:

- i = corriente (ampers)
- A = área del electrodo (cm^2)
- v = velocidad de barrido (volt/segundo)
- K = constante de Randles y Sevcik (2.687×10^5)
- D = coeficiente de difusión (cm^2/s)
- c = concentración (moles/litro)
- n = número de Avogadro

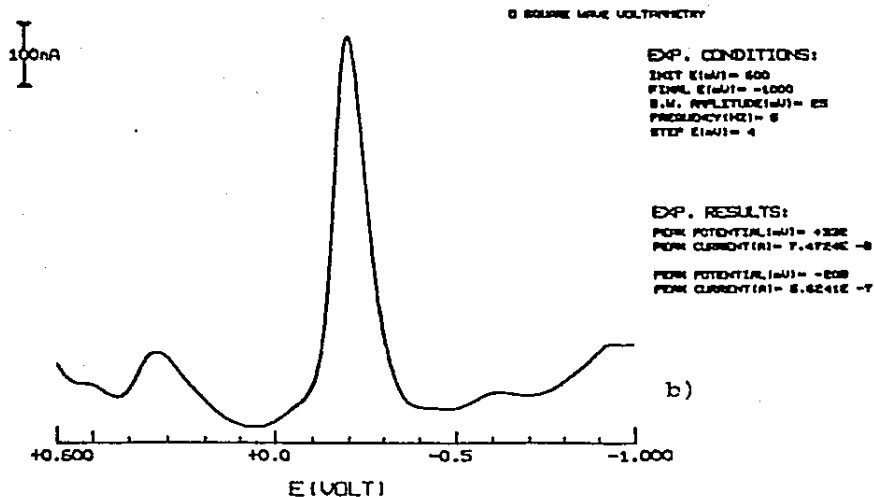
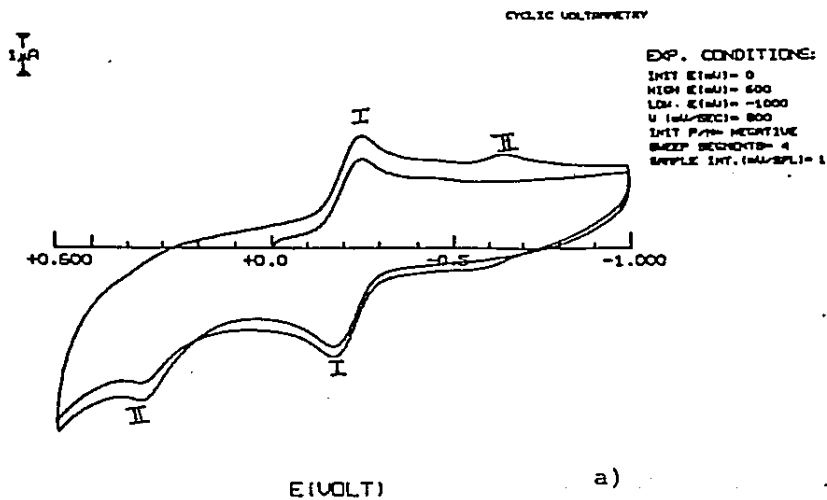


Figura No.16 a) Voltamograma ciclico de RuSalen($P\phi_3$)₂ en DMF/PTBA (0.1M) referido a Ag/AgCl (NaCl 3M) Los electrodos de trabajo y auxiliar usados son Platino.

b) Voltamograma de onda cuadrada para RuSalen($P\phi_3$)₂

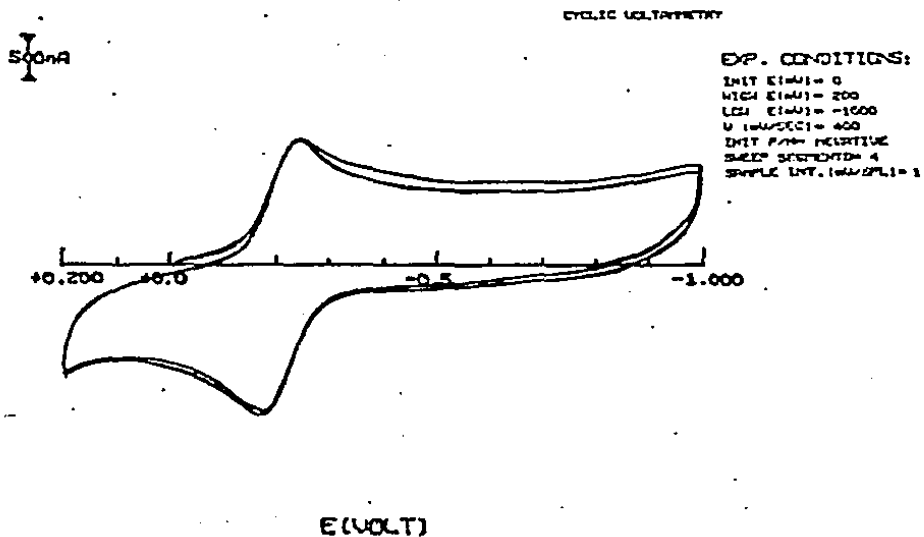


Figura No.17 Voltamograma ciclico de RuSalen($P\phi_3$)₂ que muestra el efecto de acortar el intervalo de trabajo en la region anodica.

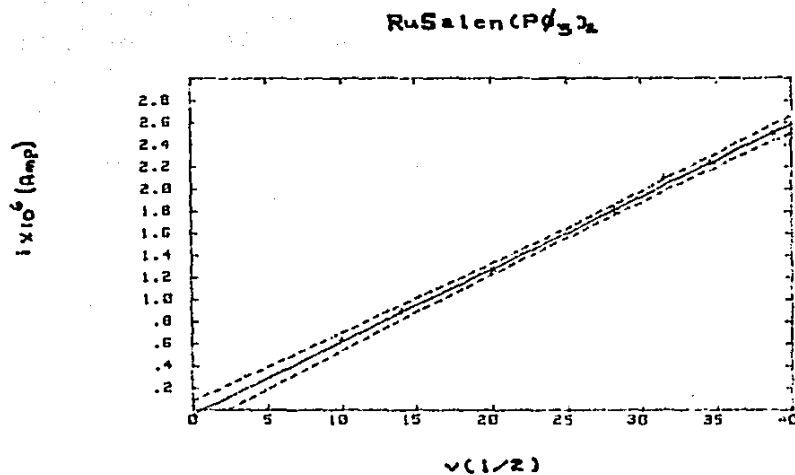


Figura No.18 Grafico de i contra $v^{1/2}$ que muestra que el sistema RuSalen($\text{P}\phi_3$)₂ forma un sistema reversible Ru(III)/Ru(II)

Tabla XII Datos de Veleocidad de Barrido y Corriente registrada para el sistema RuSalen(P₀₃)₂

v	$v^{1/2}$	i	$i(\text{corregida})$
100	10	0.621	0.6176834
200	14.142	0.891	0.8890708
400	20	1.25	1.2728920
800	28.284	1.81	1.8156670
1000	31.623	2.09	2.0344210
1200	34.641	2.22	2.2321873
1500	38.729	2.48	2.5000084

La desviación estandar obtenida fue = 4.588947×10^{-2} y

el Coeficiente de Correlación = 0.9993029

Del voltamograma que aparece en la figura No.16, se puede observar que el sistema esta acompañado de otro sistema redox (una onda de reducción y otra de oxidación sistema II). Con el fin de verificar si estas ondas son provocadas por una transferencia de electrones del ion metálico, o bien, por una reacción acoplada (que provoque un rearrreglo geométrico) se realizaron dos experimentos:

1) Se recortó el intervalo de potencial de la ventana de trabajo del lado anódico y/o catódico.

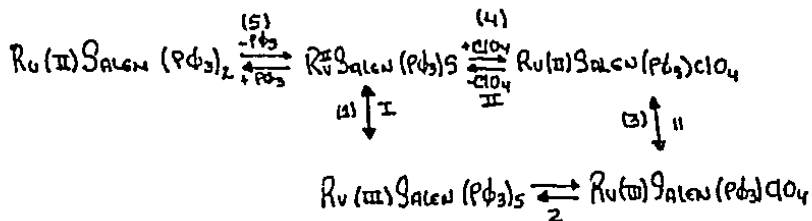
2) Se realizó un voltamograma usando como electrolito soporte BF_4TEA (0.1 M)

Estos experimentos permitieron observar que:

a) La onda catódica desaparece cuando el potencial anódico se recorta, por lo cual, se deduce, que la onda catódica proviene de la anódica, pero no por una transferencia de electrones en el ion metálico, sino por un rearrreglo estructural. Esto es claro en el voltamograma que se presenta en la figura No.19.

b) Que al potencial adecuado, se favorece un rearrreglo estructural, ya que el voltamograma en BF_4TEA , muestra una clara disminución en la magnitud de la corriente, lo que indica la participación del electrolito en el proceso redox.

Dados los hechos anteriores se propone el siguiente mecanismo de oxido-reducción para el sistema:



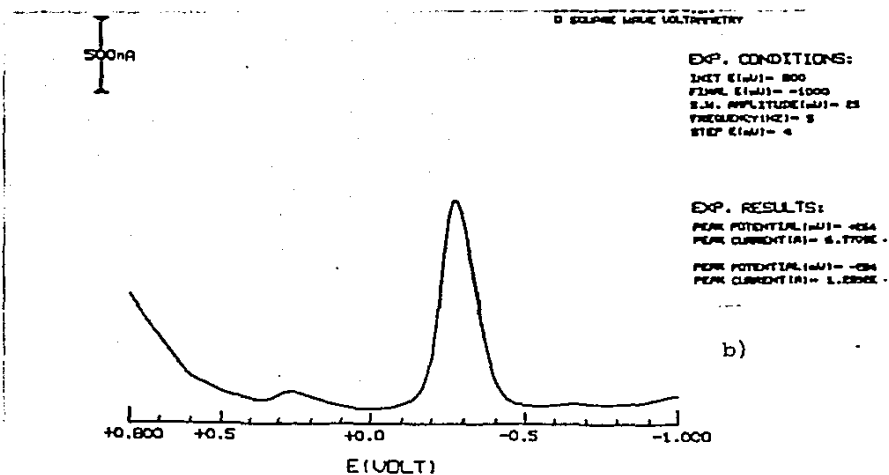
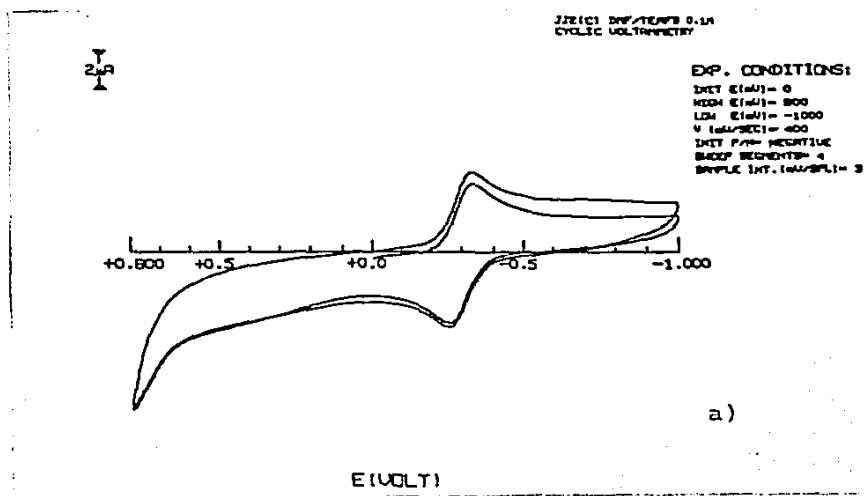


Figura No.19 a) Voltamograma ciclico de RuSalen($P\phi_3$)₂ usando como electrolito soporte BF_4^-TEA (0.1M) en DMF
 b) Voltamograma de onda cuadrada para RuSalen($P\phi_3$)₂ en DMF/ BF_4^-TEA (0.1M)
 c) Voltamograma ciclico para RuSalen($P\phi_3$)₂ a 100 mV/s

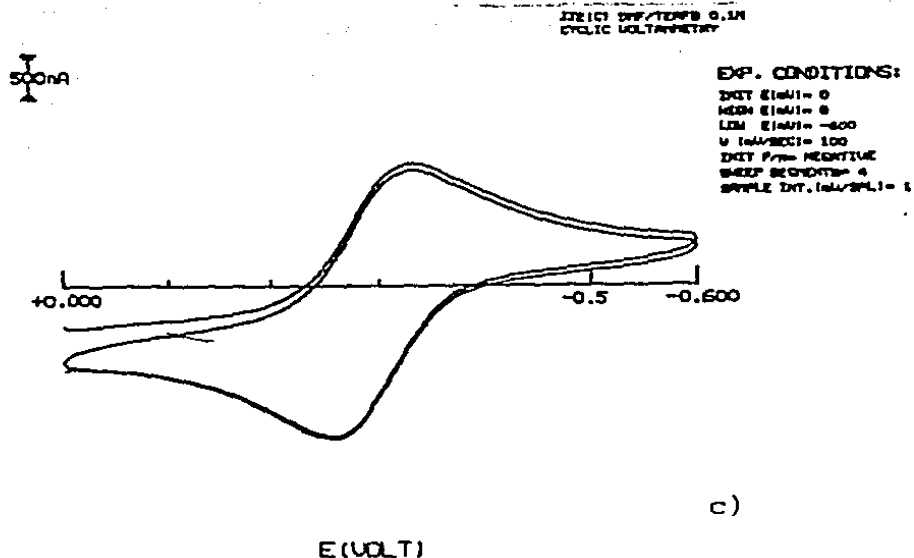


Figura No.19 a) Voltamograma ciclico de RuSalen($P\phi_3$)₂ usando como electrolito soporte BF_4TEA (0.1M) en DMF
 b) Voltamograma de onda cuadrada para RuSalen($P\phi_3$)₂ en DMF/ BF_4TEA (0.1M)
 c) Voltamograma ciclico para RuSalen($P\phi_3$)₂ a 100 mV/s

El paso 1 se propone como resultado de la presencia del complejo en los dos estados de oxidación, ya que el sistema (I) se mantiene constante y solo se afecta la región donde aparece la respuesta de la reacción acoplada (ver Figura No. 17). El paso 2 involucra la participación del electrolito soporte en la formación de una especie neutra de Ru(III) con la salida del disolvente a un potencial de 350 mV. La reducción de la especie de Ru(III) a Ru(II) involucra necesariamente el paso 3 que da como resultado la reacción acoplada del paso 4 (aparece alrededor de -550 mV) donde se mantiene en equilibrio la especie de Ru(II) con la entrada y salida del disolvente (paso 5).

2.3.2. RuSClSalen(Pf_3)₂

Presenta un sistema reversible correspondiente al par Ru(III)/Ru(II) a un $E(1/2) = -108$ mV, la relación de picos va i_{pa}/i_{pc} de 0.93 a 1 y se observa un ΔE de 74 mV. Un gráfico de i contra $v^{1/2}$ da una línea recta. Ver figuras 20, 21, 22 y tabla XIII.

2.3.3. RuSHO₂Salen(Ff_3)₂

Al igual que RuSClSalen(Pf_3)₂ se observa un sistema reversible para el par redox Ru(III)/Ru(II) con un potencial de media onda de +172 mV, i_{pa}/i_{pc} de 0.95 a 1, $\Delta E = 76$ mV y el gráfico de i contra $v^{1/2}$ da una línea recta. Ver figuras 23, 24 25 y tabla XIV.

2.3.4. RuMe₂Aceten(Pf_3)₂ y RuAcacen(Pf_3)₂

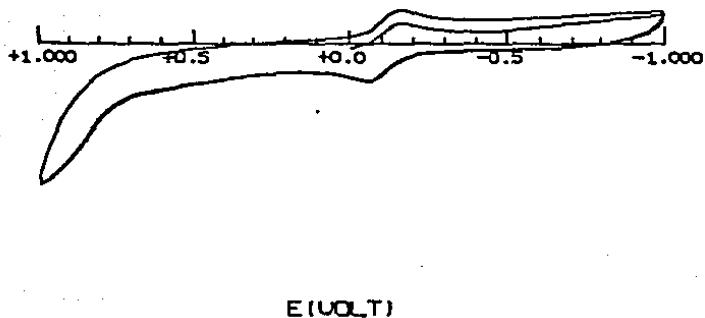
Ambos complejos presentan sistemas quasireversibles con potenciales de media onda de +44 y -94 mV respectivamente. De sus voltanogramas, se puede observar que existe una gran estabilidad de los complejos en su estado de oxidación (II), ya que su oxidación es muy lenta y no es detectada reversiblemente aún a velocidades de barrido de 10 mV/s. Ver figuras 26 y 27.

CYCLIC VOLTAMMETRY

1 μ A

EXP. CONDITIONS:

INIT E(mV) = 0
 HIGH E(mV) = 1000
 LOW E(mV) = -1000
 V (mV/SEC) = 100
 INIT FREQ = NEGATIVE
 SLEEP SEC = 20
 SWEEP INT. (mV/SP) = 3



SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

200 nA

EXP. CONDITIONS:

INIT E(mV) = 600
 FINAL E(mV) = -1000
 S.W. AMPLITUDE(mV) = 25
 FREQUENCY(HZ) = 15
 STEP E(mV) = 4

EXP. RESULTS:

PEAK POTENTIAL(mV) = -100
 PEAK CURRENT(A) = 9.7630E -7

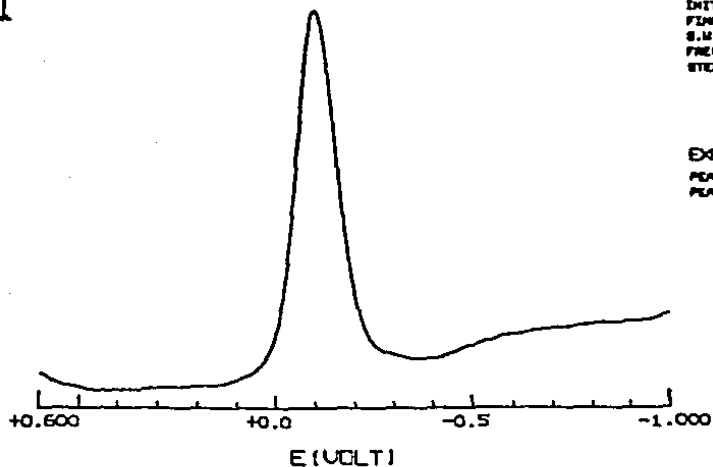


Figura No.20 Voltamograma ciclico y de onda cuadrada para el compuesto $\text{Ru5ClSalen}(\text{P}\phi_3)_2$ en DMF/PTBA (0.1M) referido a Ag/AgCl (3M de NaCl) usando como electrodos de trabajo y auxiliar Platino

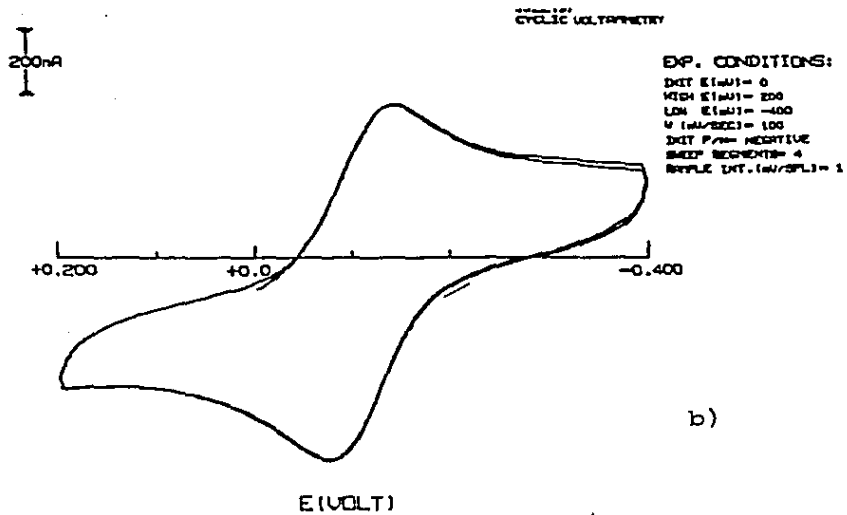
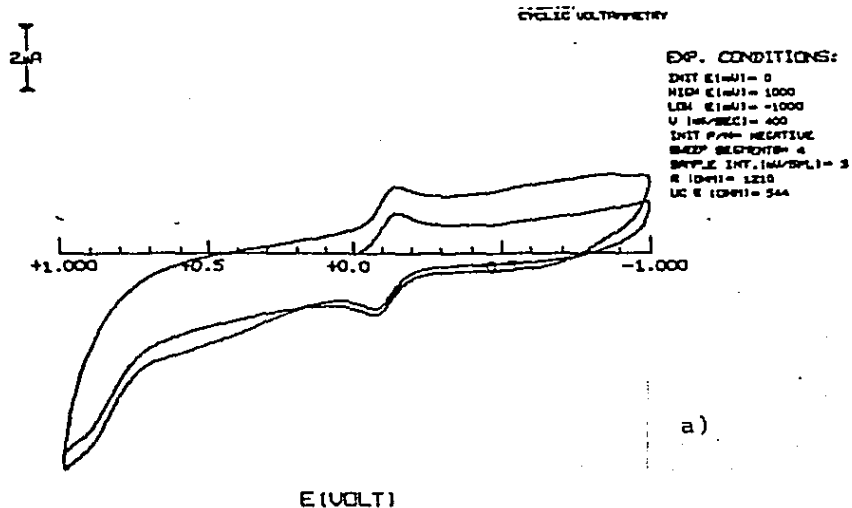


Figura No.21 Voltamogramas ciclicos para $\text{Ru5C1Salen}(\text{P}\phi_3)_2$ a diferentes velocidades de barrido a)400 mV/s b)100 mV/s

Ru5ClSalen($P\phi_3$)₂

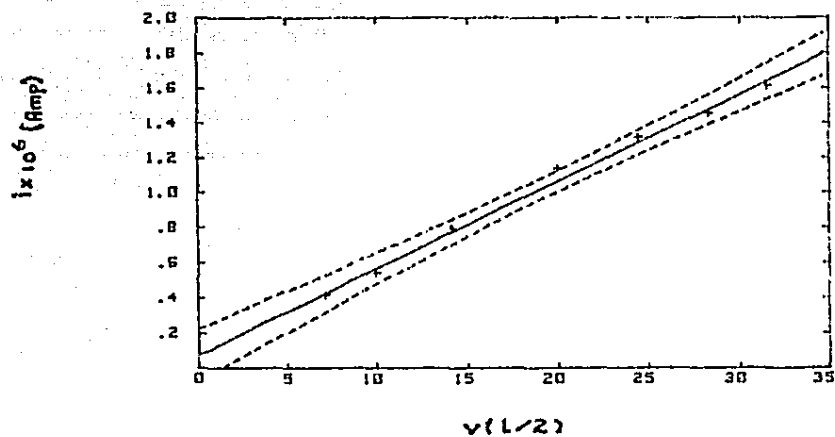


Figura No.22 Grafico de i contra $v^{1/2}$ que muestra que el sistema Ru5ClSalen($P\phi_3$)₂ forma un sistema reversible Ru(III)/Ru(II) Ru(III)/Ru(II).

Tabla XIII Datos de Velocidad de Barrido y Corriente
obtenida para el sistema Ru5ClSalen(Pf_3)₂

v	v^2	i	i (corregida)
50	7.071	0.409	0.4479331
100	10	0.536	0.5847057
200	14.142	0.788	0.7781135
400	20	1.130	1.0516490
600	24.495	1.310	1.2615350
800	28.284	1.45	1.4384473
1000	31.622	1.61	1.5943620
1500	38.7289	1.85	1.9662220

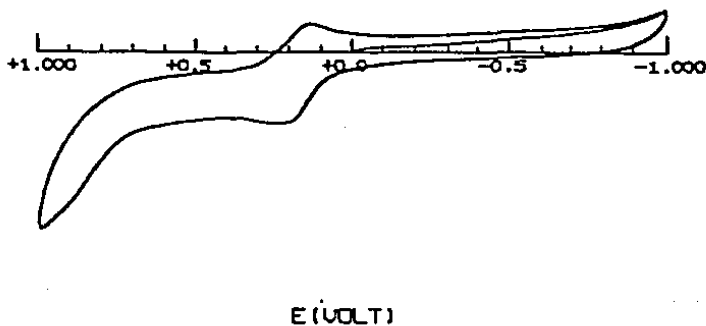
La desviación estandar obtenida para estos datos fue
de 9.659549×10^{-2} y el Coeficiente de Correlación es
0.9950059.

CYCLIC VOLTAMMETRY

1 μA

EXP. CONDITIONS:

INIT E(mV) = 0
 HIGH E(mV) = 1000
 LOW E(mV) = -1000
 V (mV/SEC) = 100
 INIT P/4 = NEGATIVE
 SWEEP SEGMENTS = 5
 SAMPLE INT. (mV/PTL) = 3

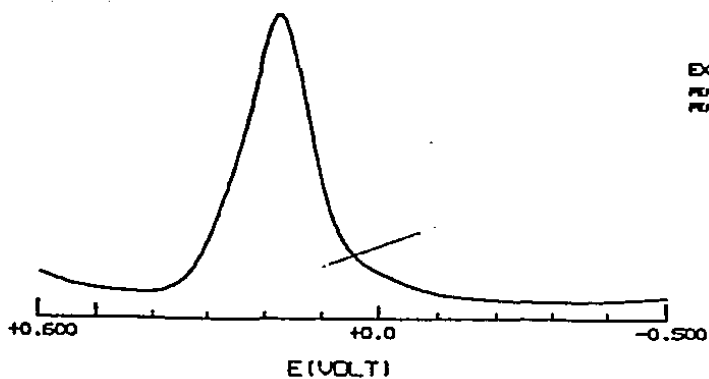


□ SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

200 nA

EXP. CONDITIONS:

INIT E(mV) = 600
 FINAL E(mV) = -800
 S.W. AMPLITUDE(mV) = 25
 FREQUENCY(HZ) = 5
 STEP E(mV) = 4



EXP. RESULTS:

PEAK POTENTIAL(mV) = +172
 PEAK CURRENT(A) = 8.9661E -7

Figura No.23 Voltamograma ciclico y de onda cuadrada para el sistema $\text{Ru5NO}_2\text{Salen}(\text{P}\text{O}_3)_2$ en DMF/PTBA (0.1M) referido a Ag/AgCl (NaCl 3M). Se uso Pt y Pt como electrodos de trabajo y auxiliar.

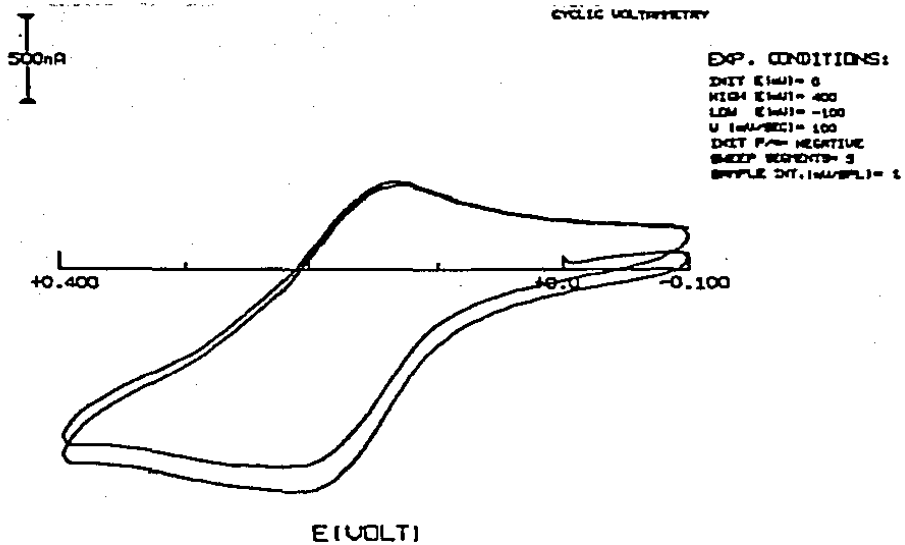


Figura No.24 Voltamograma ciclico de $\text{Ru}_5\text{NO}_2\text{Salen}(\text{P}\phi_3)_2$ a 100 mV/s

$\text{Ru5NO}_2\text{Salen}(\text{PO}_3)_2$

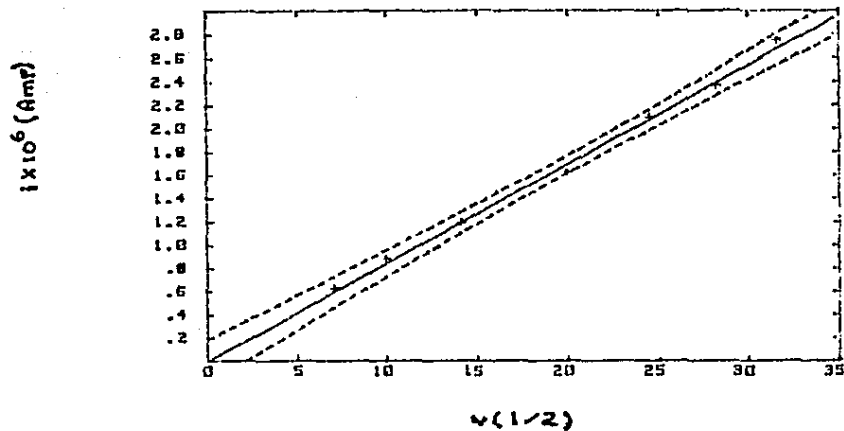


Figura No.25 Grafico de i contra $v^{1/2}$ que muestra que el sistema $\text{Ru5NO}_2\text{Salen}(\text{PO}_3)_2$ forma un sistema reversible $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$.

Tabla XIV Datos de Velocidad de Barrido i Corriente
obtenida para el sistema $Ru5NO_2Salen(P\bar{A}_5)_2$

v	v _{1/2}	i	i (corregida)
50	7.071	0.611	0.5860119
100	10	0.8204	0.8377297
200	14.142	1.182	1.1936930
400	20	1.6149	1.6971280
600	24.495	2.085	2.0834190
800	28.284	2.361	2.4090710
1000	31.6227	2.74	2.6959810
1500	38.729	3.337	3.3067650

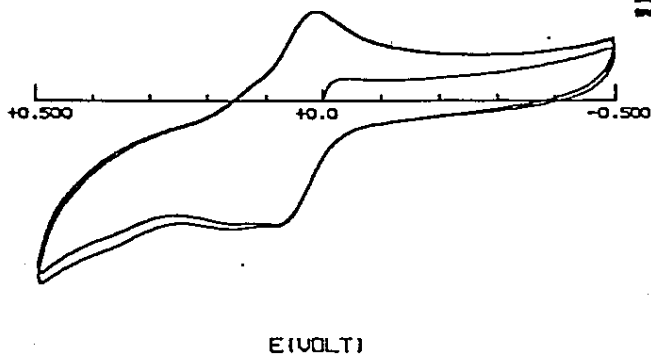
El Coeficiente de Correlación para estos datos es
de 0.998867 y su desviación estandar es de 8.442
 13×10^{-2}

CYCLIC VOLTAMMETRY

500nA

EXP. CONDITIONS:

INIT E(mV) = 0
 HIGH E(mV) = 500
 LOW E(mV) = -500
 V (mV/SEC) = 100
 INIT P/P = NEGATIVE
 SWEEP SEGMENTS = 3
 SAMPLE INT. (mV/SP) = 1

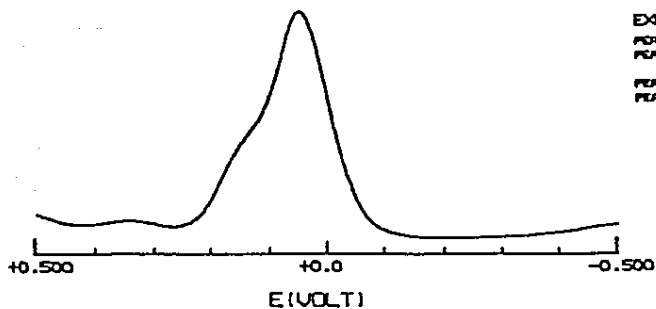


S SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

500nA

EXP. CONDITIONS:

INIT E(mV) = 500
 FINAL E(mV) = -500
 S.W. AMPLITUDE(mV) = 25
 FREQUENCY(HZ) = 15
 STEP E(mV) = 4



EXP. RESULTS:

PEAK POTENTIAL(mV) = +248
 PEAK CURRENT(A) = 3.20E-6
 PEAK POTENTIAL(mV) = -44
 PEAK CURRENT(A) = 1.20E-6

Figura No.26 Voltamograma ciclico y de onda cuadrada para el sistema $\text{RuMe}_2\text{Aceten}(\text{P}\phi_3)_2$ en DMF/PTBA (0.1M) contra Ag/AgCl (NaCl 3M) usando como electrodos de trabajo y auxiliar Platino.

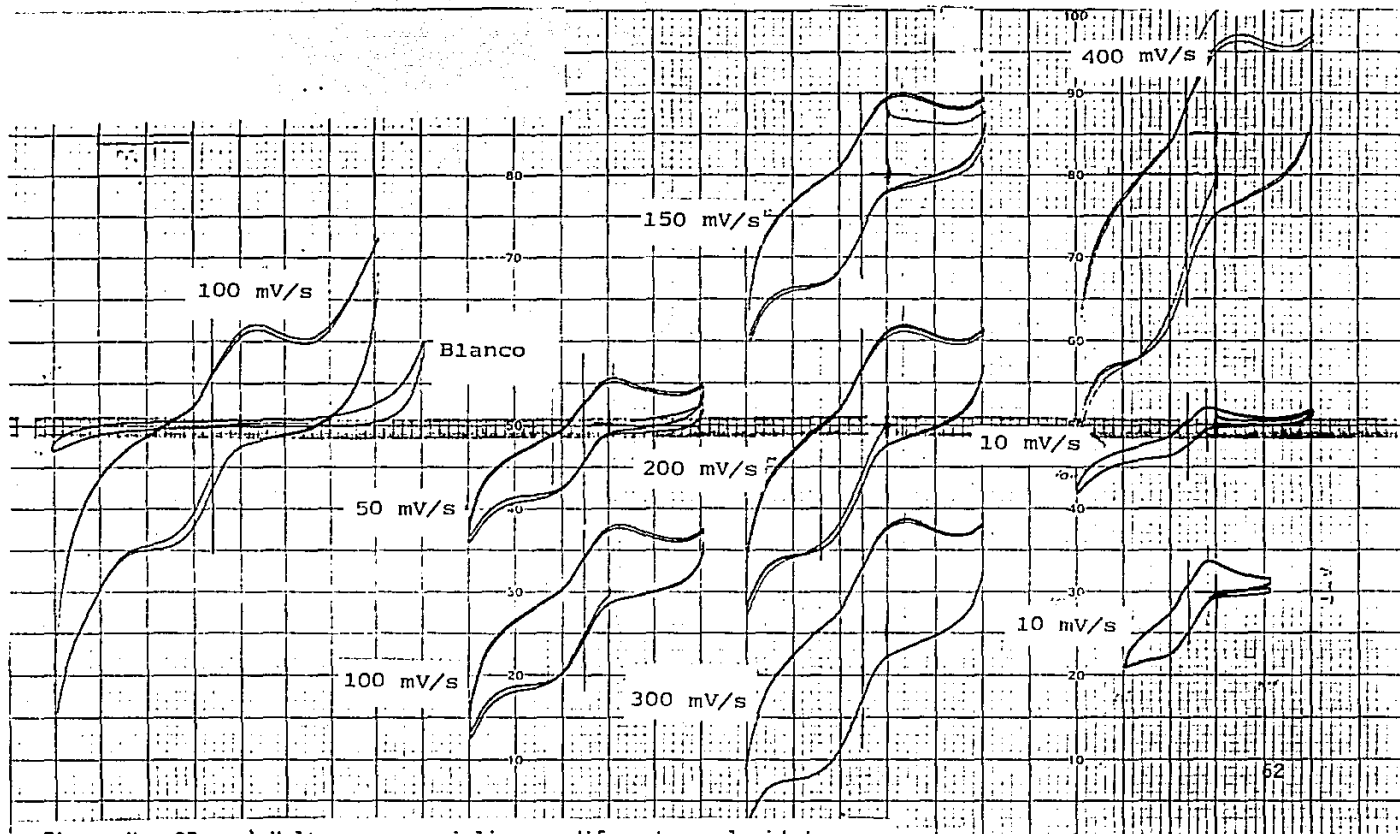


Figura No. 27. a) Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para RuAcacacn ($P0_3$)₂ referido a E.C.S usando como electrolito soporte PTEA (0.1M) en -DMF. El electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar fueron Platino.

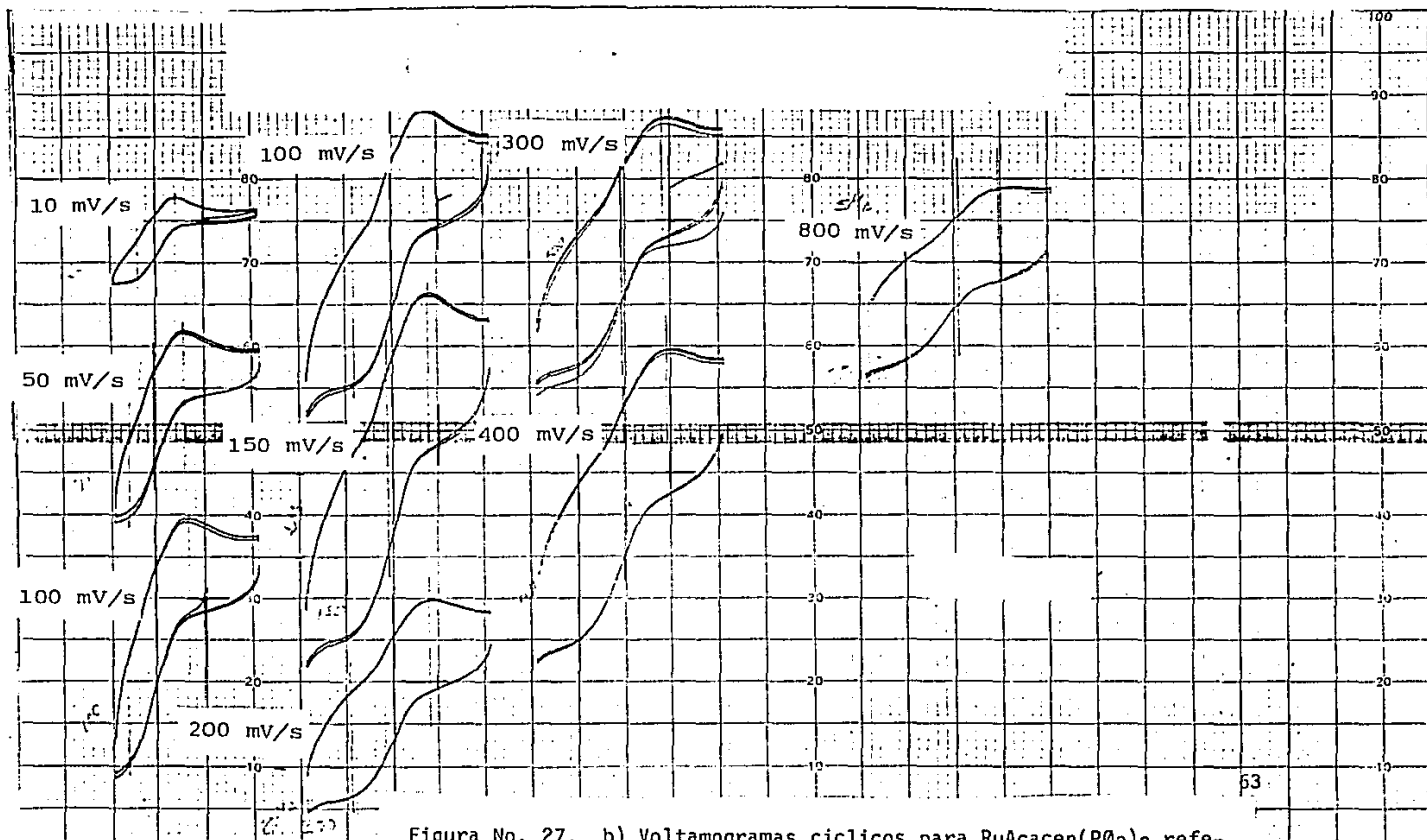


Figura No. 27. b) Voltamogramas cíclicos para $\text{RuAcac(en)(PPh}_3)_2$ referidos a Ag/AgCl (NaCl 3M) , Pt y Pt como electrodos de trabajo y auxiliar. Como electrolito soporte se uso PTEA (0.1M) en DMF.

De los resultados anteriores, se observa que existe una tendencia general para favorecer el estado de oxidación (II) en los complejos, observándose que el hecho de romper el sistema conjugado, bien sea, por la introducción de metilos en las posiciones 5 y 3, o por la pérdida de la aromaticidad da como resultado, la estabilización de los sistemas de Ru(II). Esto se deduce a raíz de que el potencial de media onda se desplaza hacia valores más positivos provocando con ello que la oxidación de las especies sea más difícil. Por esta misma razón se explica que los voltamogramas cíclicos sean muy sencillos.

Esto se comprueba por el hecho de que una disminución de la conjugación del sistema π a través del cambio de sustituyentes electroaceptores en la posición 5 del anillo aromático, provoca un desplazamiento anódico del potencial de media onda, favoreciendo con ello el estado de oxidación (II).

Una tendencia similar es encontrada por espectroscopia U.V., observando un desplazamiento en la longitud de onda a mayores energías.

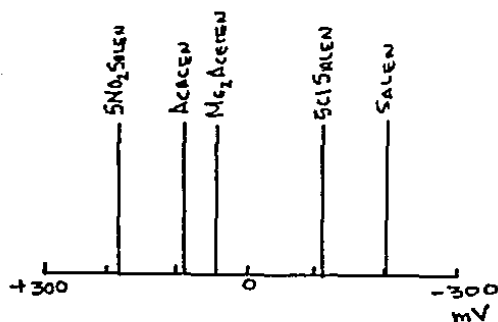
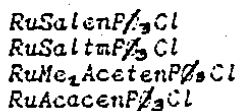


Figura No.28 Tendencia del potencial de media onda con la estabilidad de los sistemas de Rutenio en estado de oxidación (II) (potenciales respecto al electrodo Ag/AgCl)

El hecho de que aparezcan sistemas reversibles o quasirreversibles que corresponden a transferencias de carga para un electron, muestra que los complejos son unidades mononucleares, ya que, cuando existen unidades dinéricas el patrón de los voltamogramas se complica tanto que frecuentemente no es posible hacer asignaciones correctas para los pares redox. Los resultados aquí obtenidos están en acuerdo con el comportamiento para complejos de Manganeso y Cobalto con bases de Schiff pentadentadas (60, 51).

2.4 Los sistemas RuBSP $\frac{1}{3}$ Cl

Se obtuvieron los compuestos siguientes:



Los compuestos descomponen con temperaturas mayores a 200°C y fueron caracterizados por espectroscopia I.R., U.V., Susceptibilidad Magnética, Conductividad Eléctrica y Análisis elementales (los cálculos para χ y μ se realizan con la suposición de los pesos moleculares corresponden a las especies que se plantean, las correcciones diamagnéticas para el cálculo de los χ se realizan bajo el mismo criterio).

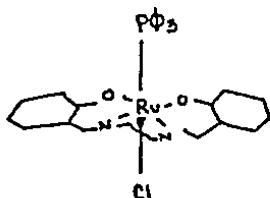
Los patrones de infrarrojo muestran similitud con los de los complejos de Ru(III)BS(P $\frac{1}{3}$)₂, sin embargo, las bandas correspondientes al grupo P $\frac{1}{3}$ son diferentes (se obtienen dos bandas: una a 525 cm⁻¹ y otra a 470 cm⁻¹).

Este hecho sugiere la salida de una de las fosfinas y la entrada del grupo Cl⁻. Esto está apoyado en las mediciones de conductividad eléctrica, que muestran que los compuestos se comportan como no electrolitos en DMF como disolvente(III) Ver tabla VIII.

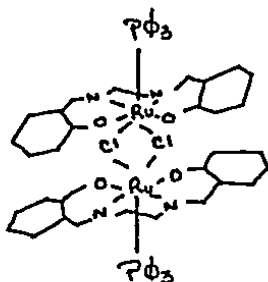
El estado de oxidación correspondiente a Ru(III), como d⁵ bajo espín, fue comprobado a través de las mediciones de susceptibilidad magnética, que muestran que los compuestos poseen momentos magnéticos correspondientes a un electrón desapareado (ver tabla VIII).

Los productos mostraron ser electroquímicamente inactivos en el intervalo de trabajo del DMF/TEAP (0.1M), sin embargo, la inactividad se ve perturbada por un exceso de P $\frac{1}{3}$ o As $\frac{1}{3}$.

Dadas las pruebas anteriores es posible formular que, los compuestos obtenidos poseen estructura octaédrica teniendo como ligante ecuatorial a la base de Schiff y estando en posición axial la P $\frac{1}{3}$ y el Cl⁻. Es decir:



La existencia de especies dimericas del tipo:



no se puede descartar, sin embargo, la realización de futuros estudios electroquímicos, permitirá establecer cual opción es la correcta.

Debe comentarse que los sistemas siempre se obtienen en forma de polvos y los intentos encaminados a su recristalización han sido infructuosos hasta el momento.

Tabla No.VIII Datos generales de los complejos del tipo Ru(III)BS(PO)₃Cl

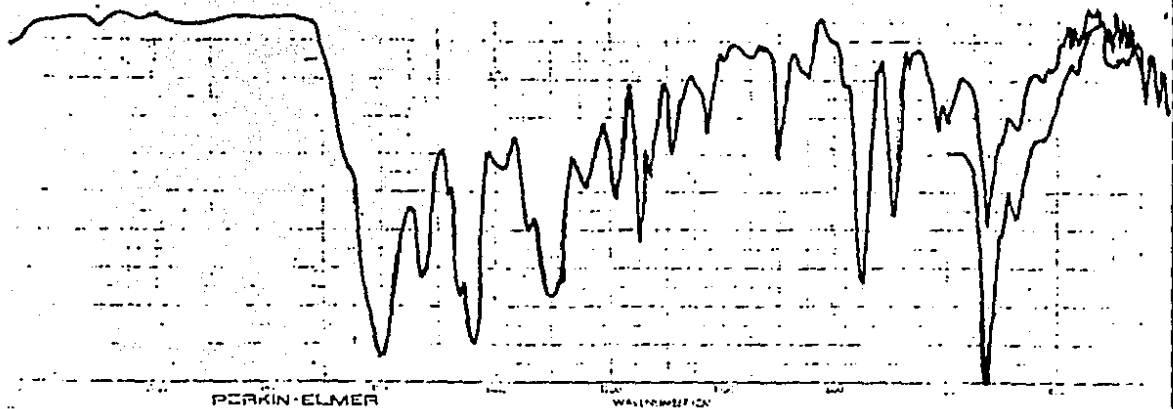
Compuesto Ru(III)	Bandas en I.R. de P ₃ (cm ⁻¹)	U.V./Vis λ(nm)	μ^x (M.B)	$\frac{\lambda}{OHM}^x$ OHM ^x cm ² /mol
Salen(P ₃)Cl	525, 470	600, 335	1.93	10.88
Saltn(P ₃)Cl	525, 470	575, 400	2.1	17.41
Me ₂ Aceten(P ₃)Cl	525		2.04	21.77
Acacen(P ₃)Cl	523, 460	575	2.1	29.93

*Los valores obtenidos fueron calculados bajo la suposición de que se tienen los compuestos con las formulaciones con que se citan.

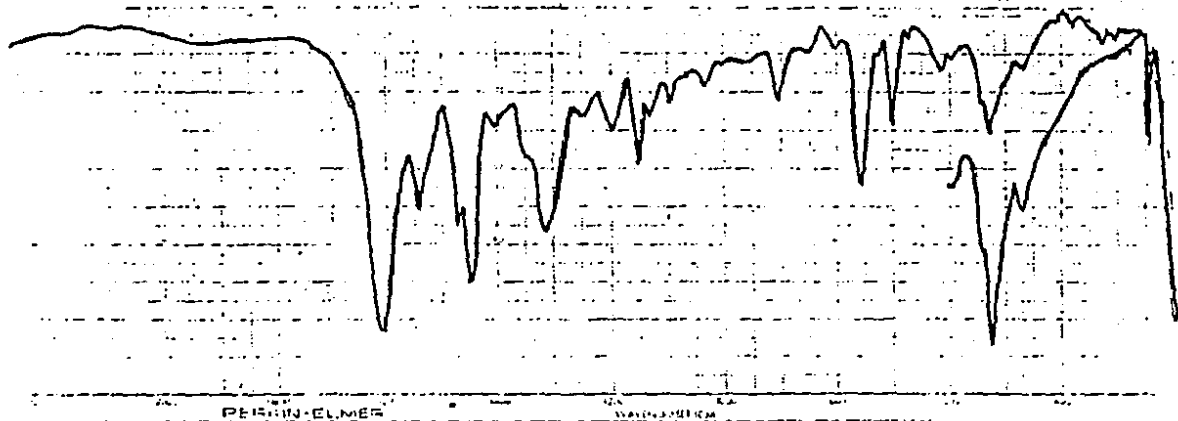
Tabla No.IX Analisis elementales de los complejos del tipo RuES(P₃)Cl

Compuesto	% Calculado			% Encontrado		
	C	H	N	C	H	N
RuSalen(P ₃)Cl	59.23	4.21	4.06			
RuSaltn(P ₃)Cl	59.76	4.51	3.93			
RuMe ₂ Aceten(P ₃)Cl	64.09	5.48	3.74			
RuAcacen(P ₃)Cl	58.17	5.33	4.52			

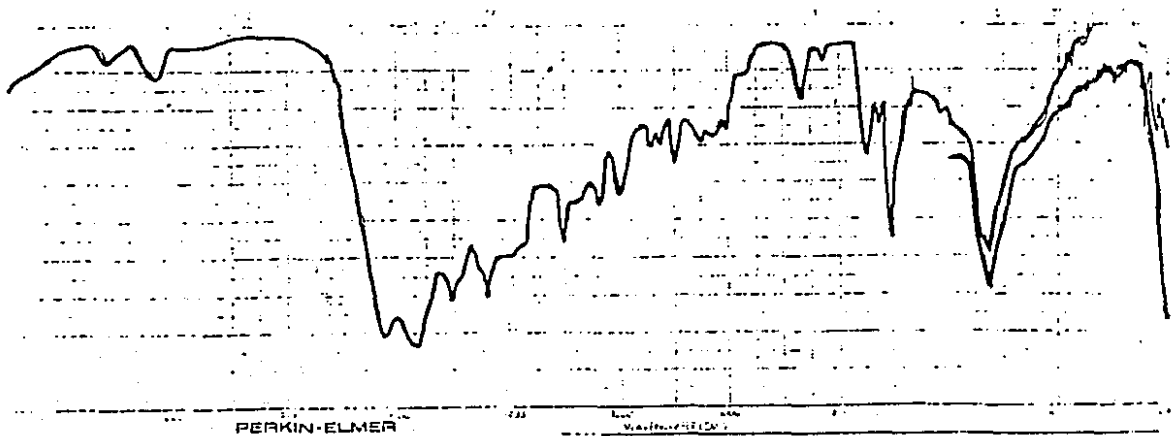
Los resultados de analisis elemental no se han obtenido por fallas en el instrumental, serán realizados en cuanto sea posible.



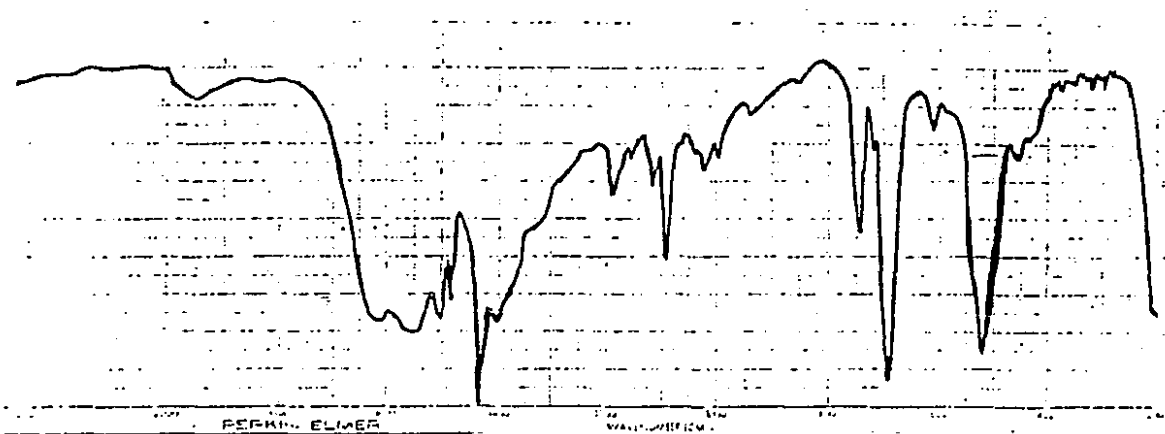
Espectro No.37 infrarrojo para "RuSalen(PO_3)Cl" en pastilla de KBr
y en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



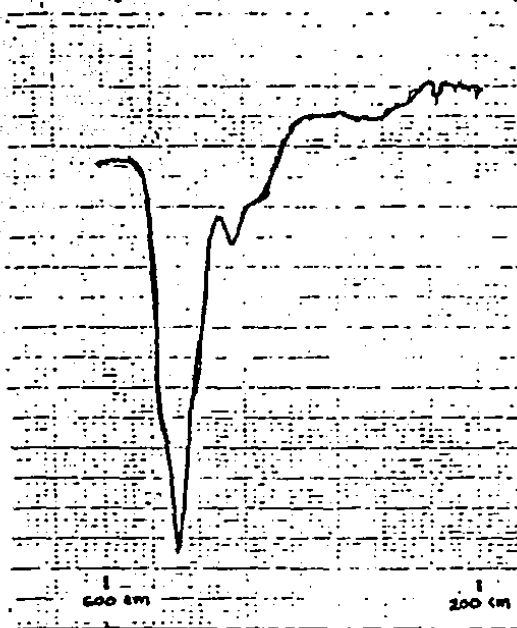
Espectro No.38 infrarrojo para "RuSaltm(PO_3)Cl" en pastilla de KBr
y en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



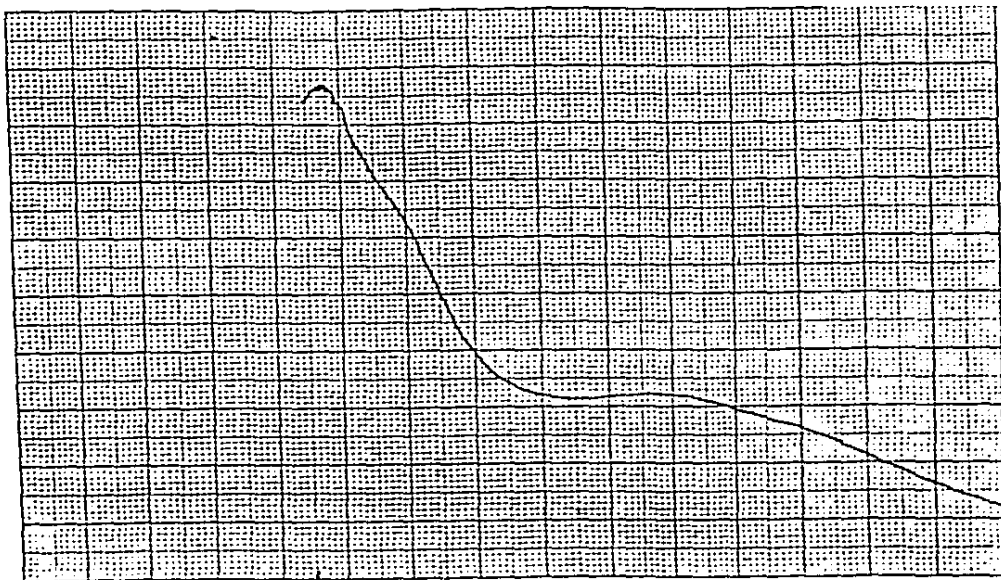
Espectro No.39 infrarrojo para " $\text{RuMe}_2\text{Aceten}(\text{P}\phi_3)\text{Cl}$ " en pastilla de KBr y en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



Espectro No.40 infrarrojo para " $\text{RuAcacen}(\text{P}\phi_3)\text{Cl}$ " en pastilla de KBr



Espectro No.41 infrarrojo para "RuAcacen($P\phi_3$)Cl" en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



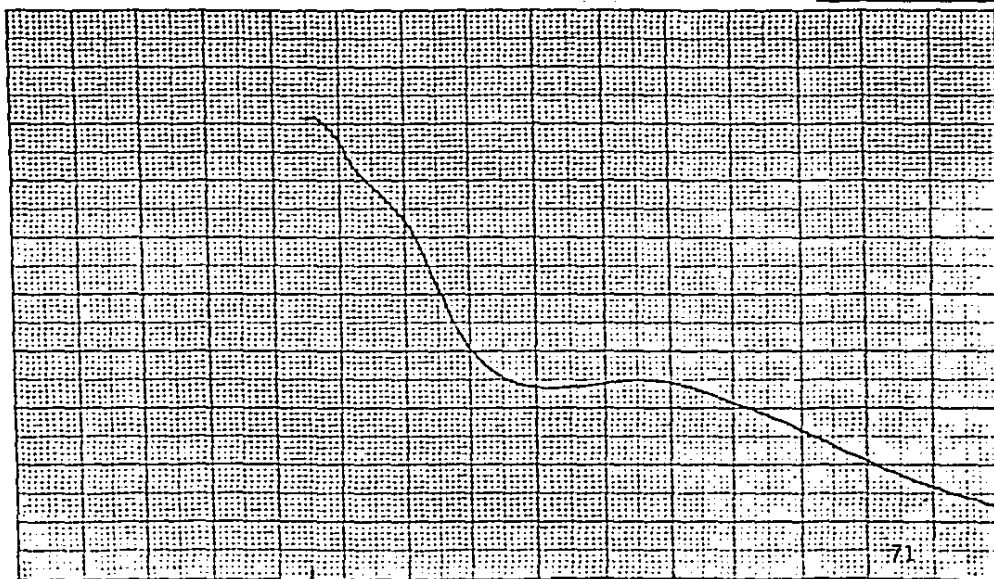
325 nm

P50 r

"RuSalen(PPh₃)Cl" en DMF

0-3.000 A. 100 nm/min. 50 nm/div
Registro de 830nm a 325 nm

Espectro No.42 U.V./Vis de RuSalen(PPh₃)Cl en DMF en el
intervalo de 850 a 325 nm.



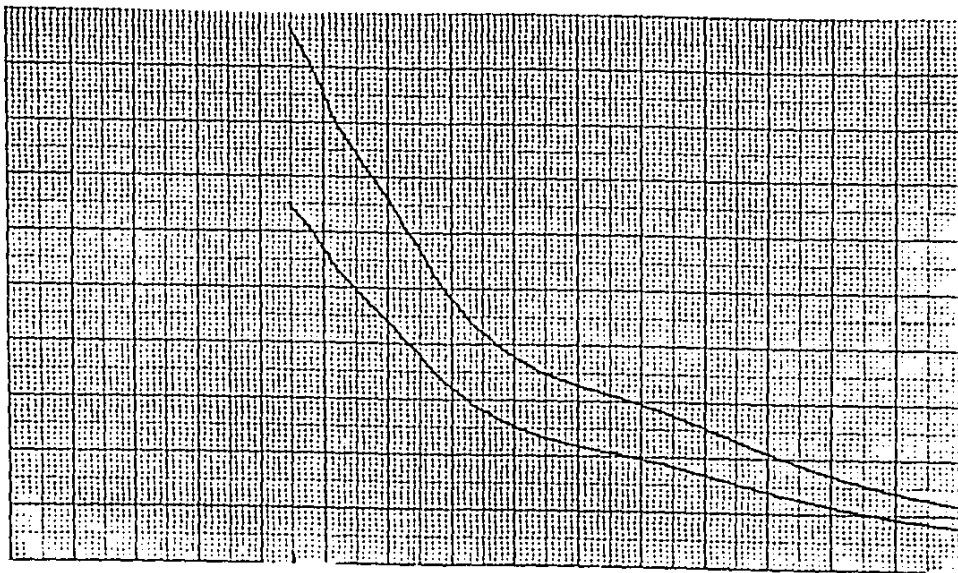
325 nm

P50 r

"RuSaltn(Ph₃P)Cl" en DMF

0-3.000 A. 100 nm/div. 50 nm/div
Registro 850 nm a 325 nm

Espectro No.43 U.V./Vis de RuSaltn(Ph₃P)Cl en DMF en el
intervalo de 850 a 325 nm.



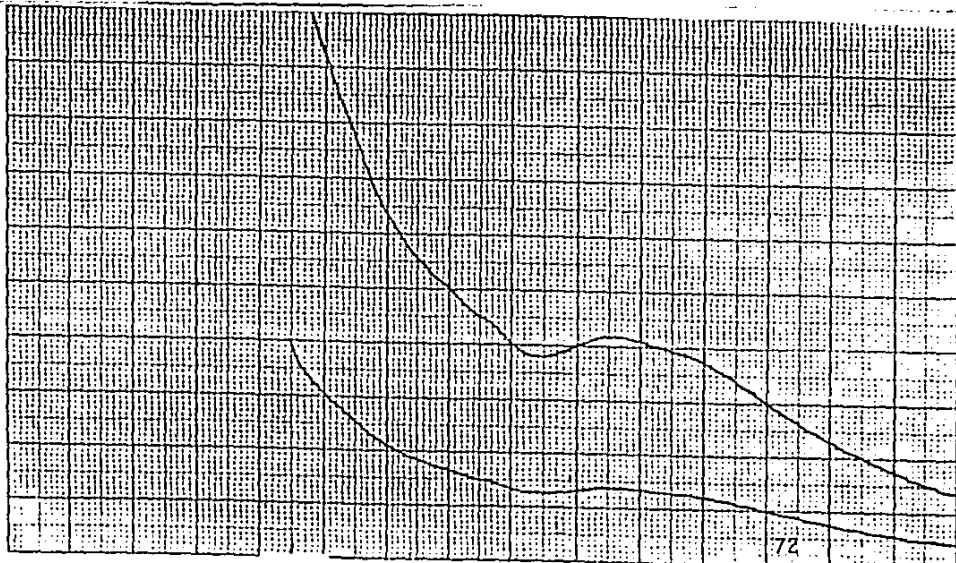
"RuH₂Aceten(IV)Cl" en DMF

1) 0-3.000 A, 100 nm/min, 50 nm/div

2) 0-2.000 A " "

Registro de 850 nm a 325 nm

Espectro No.44 U.V./Vis de RuH₂Aceten(IV)Cl en DMF en el intervalo de 850 a 325 nm.



"RuAcacen(IV)Cl" en DMF

1) 0-3.000 A, 100 nm/min, 50 nm/div

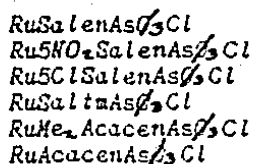
2) 0-1.000 A " "

Registro de 850 nm a 325 nm

Espectro No.45 U.V./Vis de RuAcacen(IV)Cl en DMF en el intervalo de 850 a 325 nm.

2.5. Los sistemas RuBSAs $\frac{1}{3}$ Cl

Se obtuvieron los siguientes compuestos:

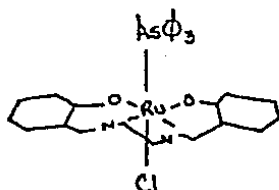


y fueron caracterizados por espectroscopia I.R., U.V., μ , Λ y Analisis Elemental (Tablas X y XI).

Los espectros de infrarrojo muestran la presencia del ligante (BS) coordinado en todos los casos, así mismo, la aparición de una banda a 470 cm^{-1} y otra a 425 cm^{-1} confirma la entrada de la Trifenil Arsina en la esfera de coordinación. El patrón de infrarrojo encontrado es similar al de los compuestos con Fosfina, sin embargo, se encuentra desplazado a mayores energías.

Las mediciones de Conductividad Eléctrica corresponden a no electrolitos (a excepción del compuesto con 5Cl Salen que mostró ser un electrolito 2:1). Las mediciones de susceptibilidad magnética muestran que los momentos magnéticos concuerdan para sistemas d^6 bajo espín (ver tabla X).

Los compuestos son electroquímicamente inactivos usando las mismas condiciones de trabajo que para los sistemas de Ru(II) (no fue probado el sistema que contiene 5Cl Salen como ligante), lo cual conduce a que, aunado a las pruebas de infrarrojo, se tienen sistemas con estructura análoga a los compuestos del tipo RuBSF $\frac{1}{3}$ Cl :



Por otro lado, con base en la determinación de conductividad eléctrica es posible formular al compuesto con el ligante 5ClSalen como una unidad dimérica con la estructura siguiente:

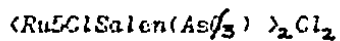
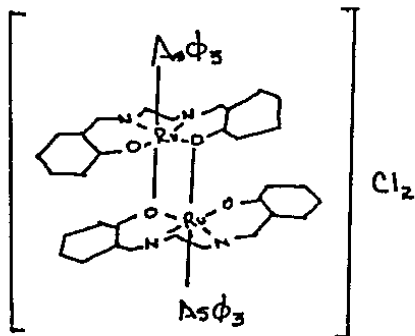


Tabla No.X Datos generales de los complejos del tipo Ru(III)BS(As $\frac{1}{3}$)Cl

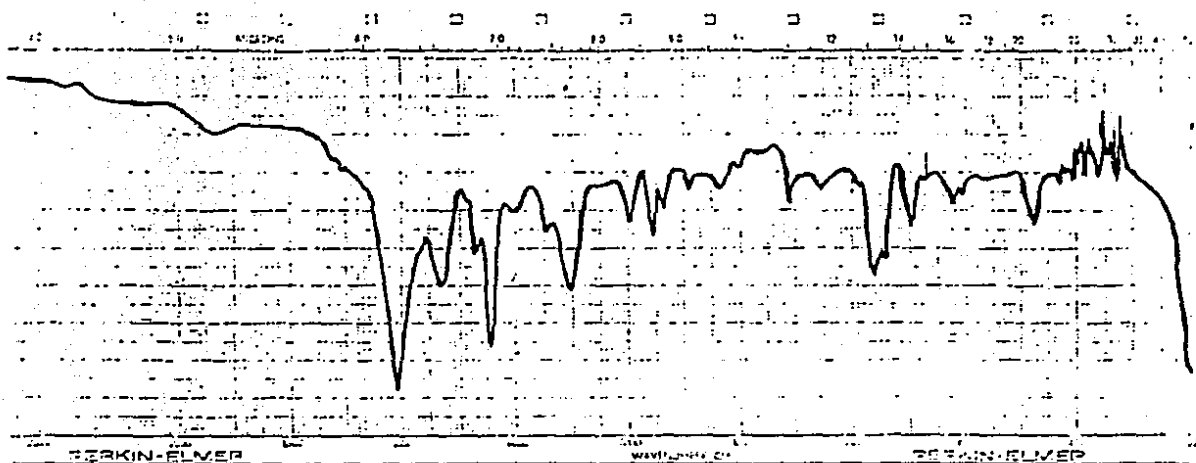
Compuesto	Bandas en I.R. de As $\frac{1}{3}$ (cm $^{-1}$)	U.V./Vis λ (nm)	$\frac{\mu}{M.B}$ ^x	$\frac{\lambda}{(OHM^{-1}cm^2/Mol)}$ ^x
RuSalen(As $\frac{1}{3}$)Cl	470, 420	600, 405 340	1.81	26.12
Ru5NO $_2$ Salen(As $\frac{1}{3}$)Cl	480, 420	715, 600 400, 355	1.6	22.00
<Ru5ClSalen(As $\frac{1}{3}$) $_2$ Cl $_2$	477, 429	650, 525 425, 350	1.98	152.32
RuSaltn(As $\frac{1}{3}$)Cl	480, 425	620, 400 340	2.01	15.24
RuKe $_2$ Aceten(As $\frac{1}{3}$)Cl	480, 425	625, 300	2.1	16.33
RuAcacen(As $\frac{1}{3}$)Cl	480, 465	475	2.2	13.06

*Los valores obtenidos fueron calculados bajo la suposición de que se tienen los compuestos formulados de acuerdo a como se citan.

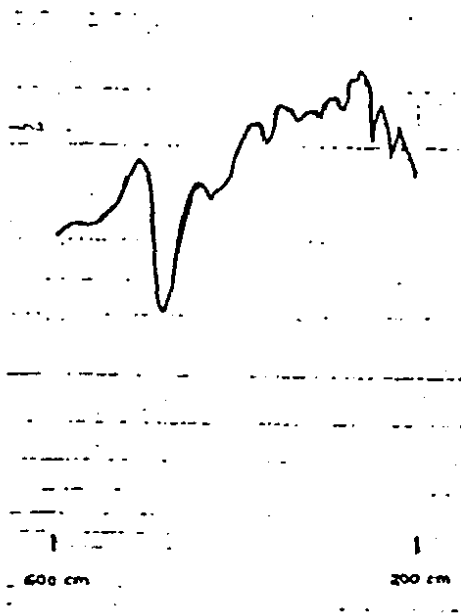
Tabla No.XI Analisis elementales de los complejos del tipo RuBS(As $\frac{1}{3}$)Cl

Compuesto	% Calculado			% Encontrado		
	C	H	N	C	H	N
RuSalen(As $\frac{1}{3}$)Cl	55.67	3.96	3.82			
Ru5NO $_2$ Salen(As $\frac{1}{3}$)Cl	49.46	3.27	6.79			
<Ru5ClSalen(As $\frac{1}{3}$) $_2$ Cl $_2$	52.46	3.47	3.6			
RuSaltn(As $\frac{1}{3}$)Cl	56.24	4.15	3.75			
RuKe $_2$ Aceten(As $\frac{1}{3}$)Cl	60.54	5.17	3.53			
RuAcacen(As $\frac{1}{3}$)Cl	54.32	4.98	4.22			

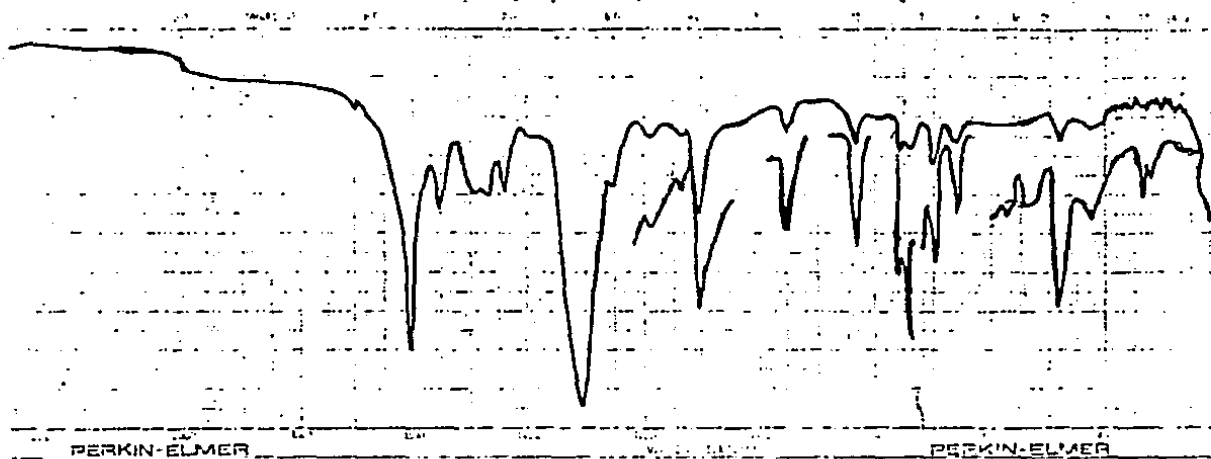
Los resultados de los analisis elementales no se han realizado por fallas en el instrumental, serán realizados en cuanto sea posible.



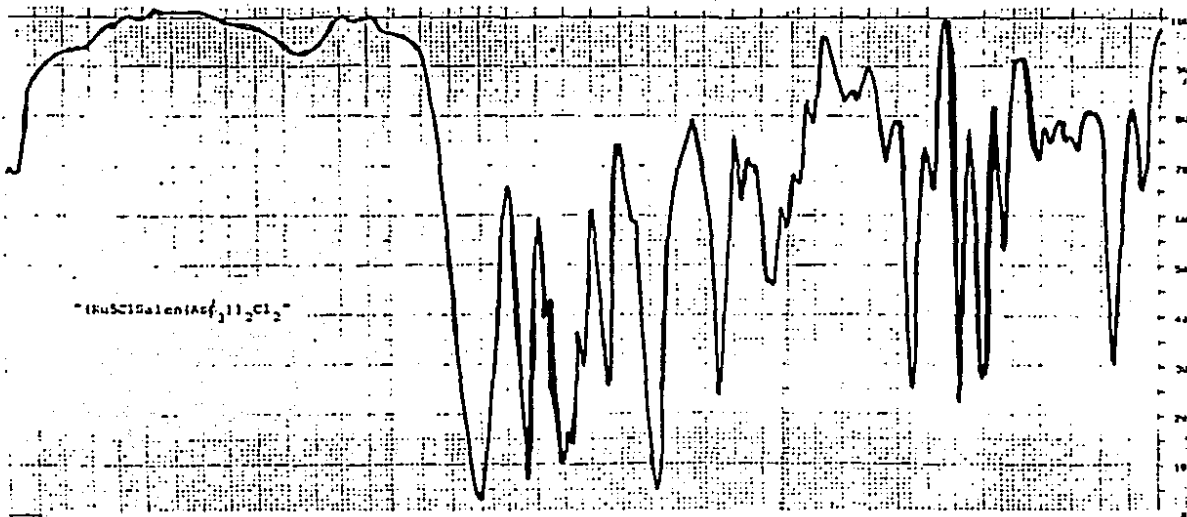
Espectro No.46 infrarrojo para "RuSalen(As ϕ_3)Cl" en pastilla de KBr



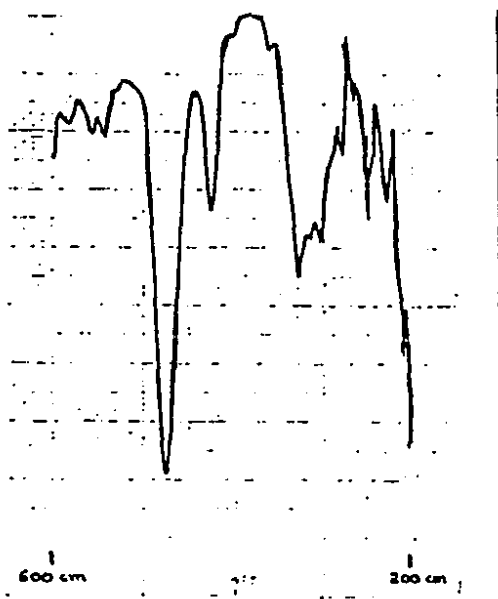
Espectro No.47 infrarrojo para "RuSalen(As ϕ_3)Cl en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



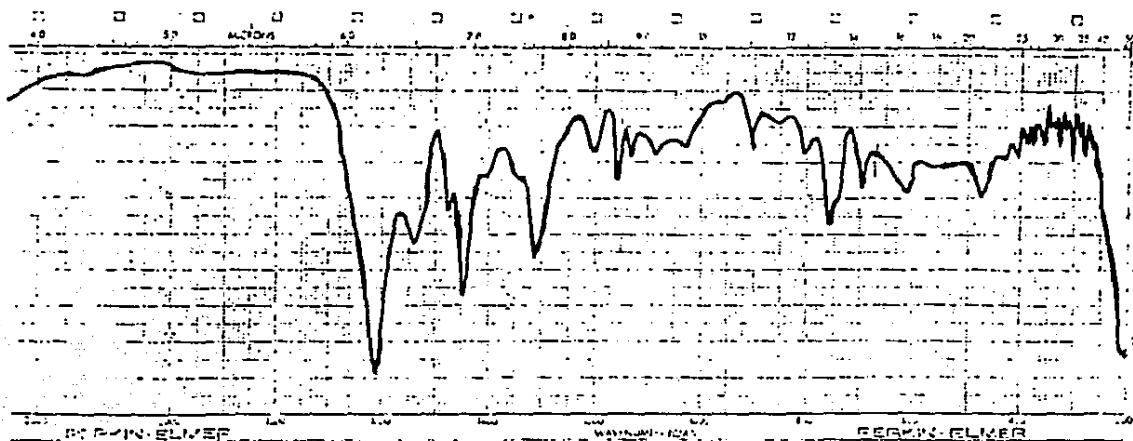
Espectro No.48 infrarrojo para " $\text{Ru5NO}_2\text{Salen}(\text{As}\phi_3)\text{Cl}$ " en pastilla de KBr y en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



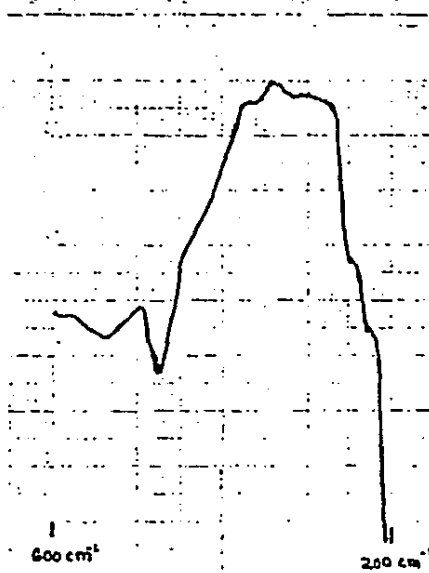
Espectro No.49 infrarrojo para "Ru5ClSalen(As ϕ_3)Cl" en pastilla de KBr



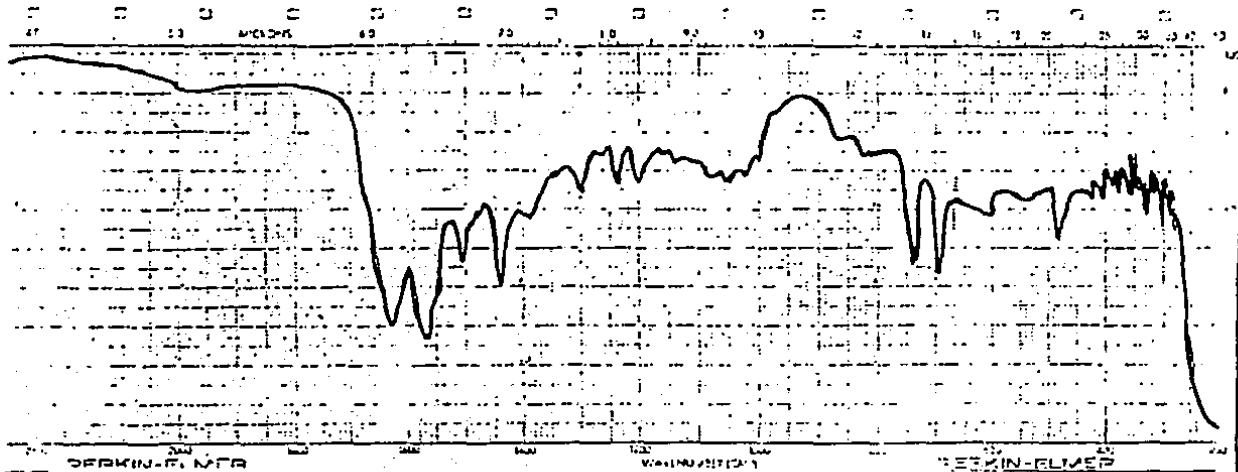
Espectro No.50 infrarrojo para "Ru5ClSalen(As ϕ_3)Cl" en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



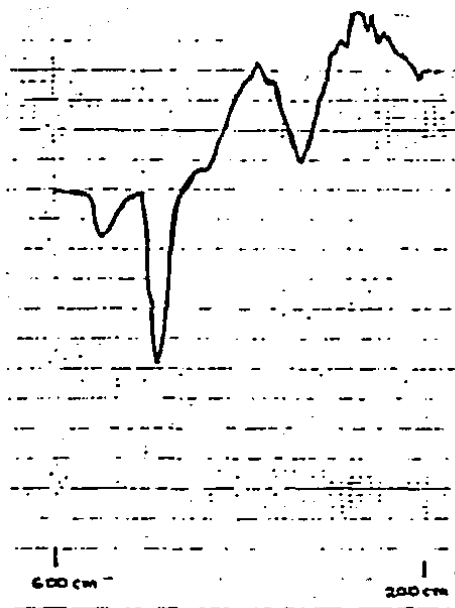
Espectro No.51 infrarrojo para " $\text{RuSaltm}(\text{As}\phi_3)\text{Cl}$ " en pastilla de KBr



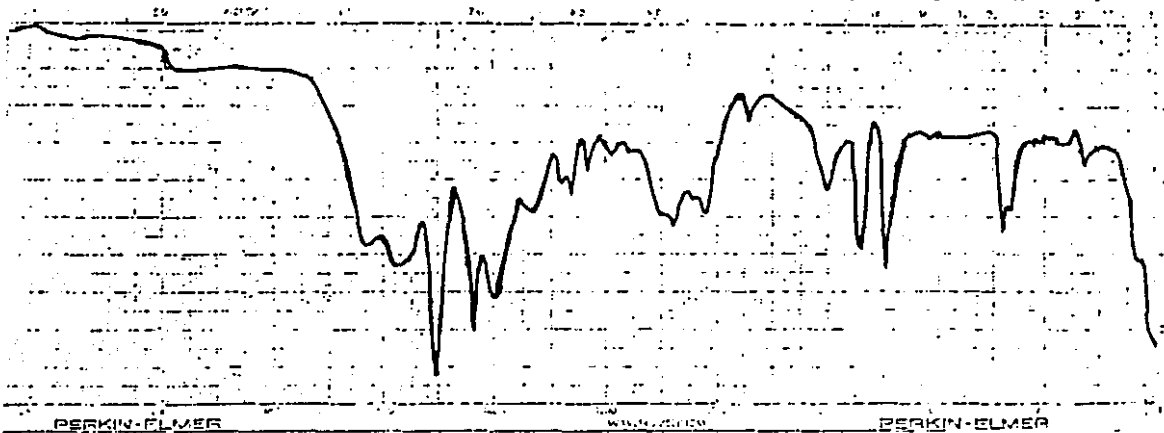
Espectro No.52 infrarrojo para " $\text{RuSaltm}(\text{As}\phi_3)\text{Cl}$ " en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})



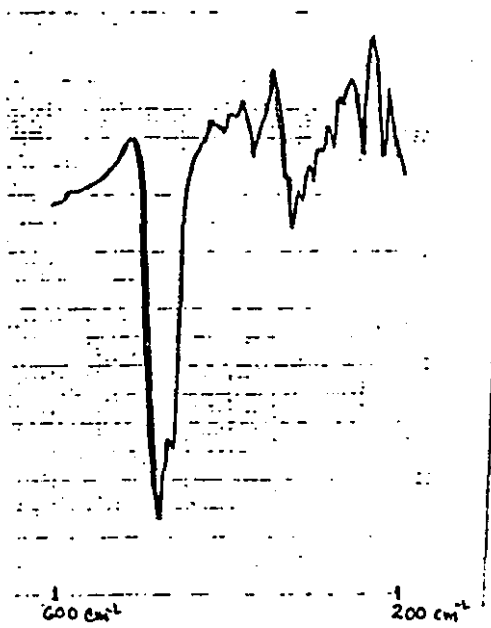
Espectro No.53 infrarrojo para " $\text{RuMe}_2\text{Aceten}(\text{As}\phi_3)\text{Cl}$ " en pastilla de KBr



Espectro No.54 infrarrojo para " $\text{RuMe}_2\text{Aceten}(\text{As}\phi_3)\text{Cl}$ " en Vaselina ($600 \text{ a } 200 \text{ cm}^{-1}$)

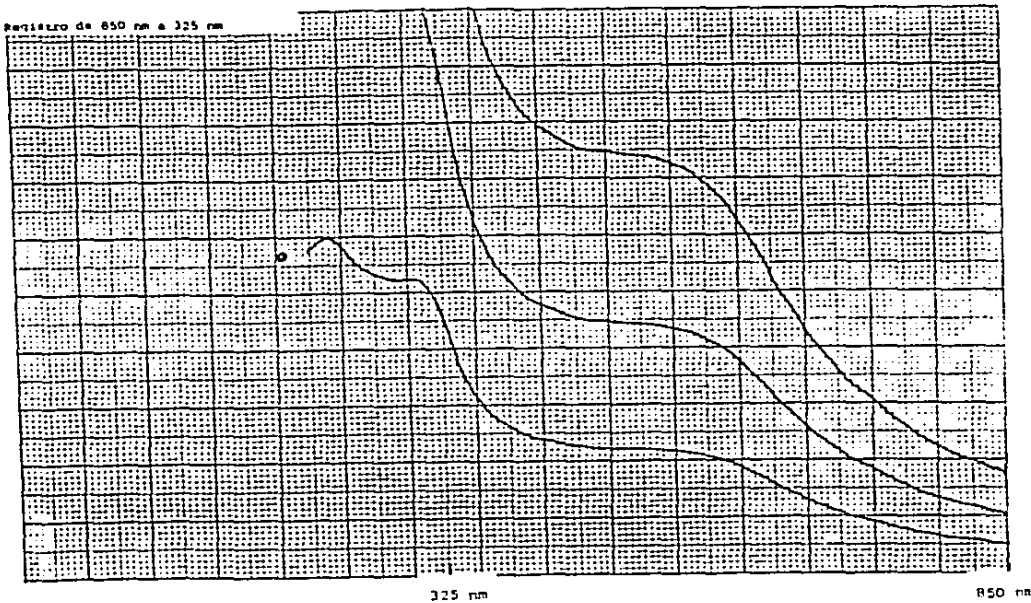


Espectro No.55 infrarrojo para "RuAcacen(As ϕ_3)Cl" en pastilla de KBr



Espectro No.56 infrarrojo para "RuAcacen(As ϕ_3)Cl" en Vaselina (600 a 200 cm^{-1})

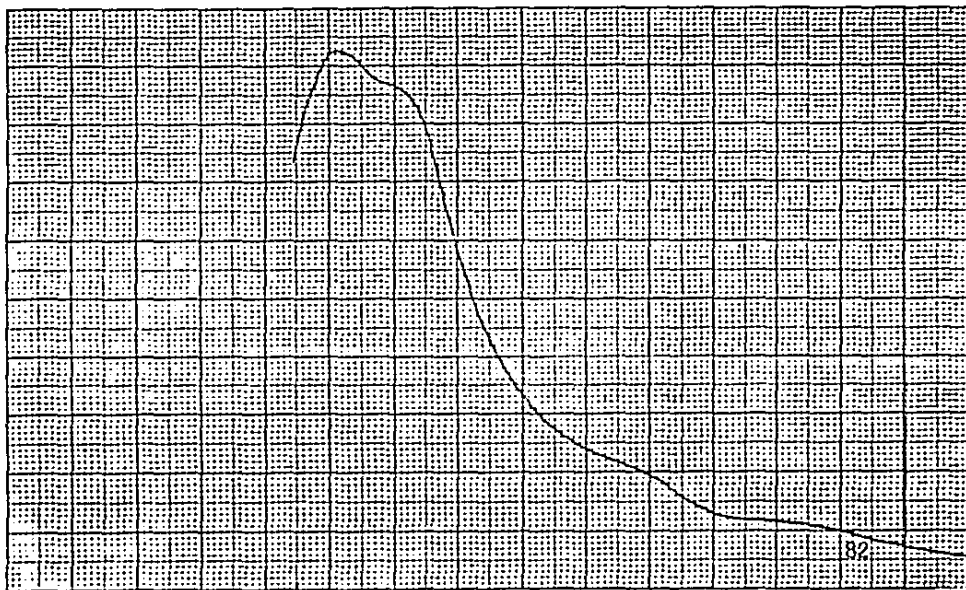
Registro de 850 nm a 325 nm



"PuSalen(As₂)Cl" en DMF

Espectro No.57 U.V./Vis en DMF para PuSalen(As₂)Cl en el intervalo de 850 a 325 nm

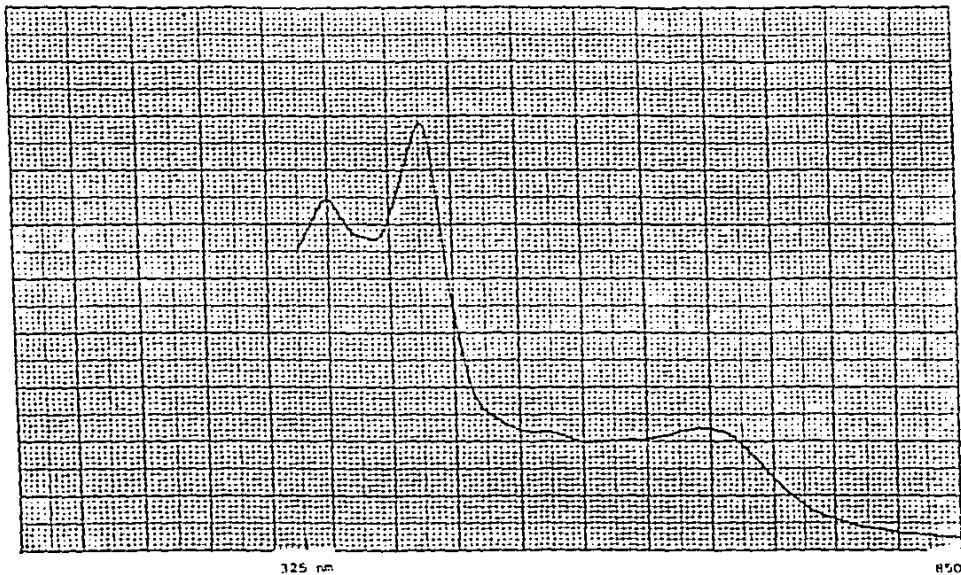
- 1) 0-3.000 , 100 mm/min, 50 mm/div
- 2) 0-3.000 . " " "
- 3) 0-1.000 . " " "



"Pu5NO₂Salen(As₂)Cl" en DMF

Espectro No.58 U.V./Vis en DMF para Pu5NO₂Salen(As₂)Cl en el intervalo de 850 a 325 nm

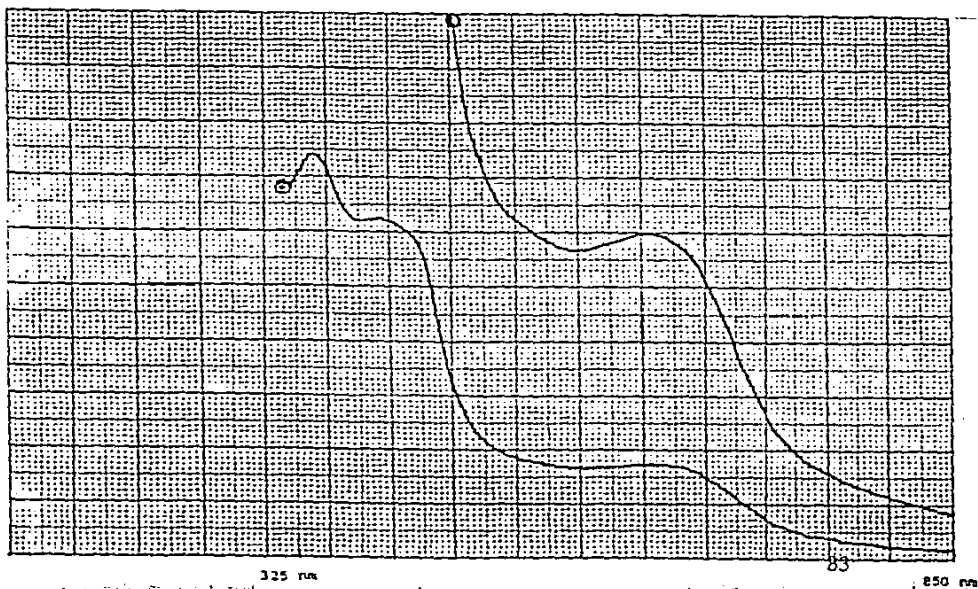
0-2.000 A, 100 mm/min, 50 mm/div
Registro de 850 nm a 325 nm



*RuCl₃Selen(AsF₆)₂Cl₂ en DMF

0.1.000 A, 100 nm/min, 50 nm/div
Registro de 850 nm a 325 nm

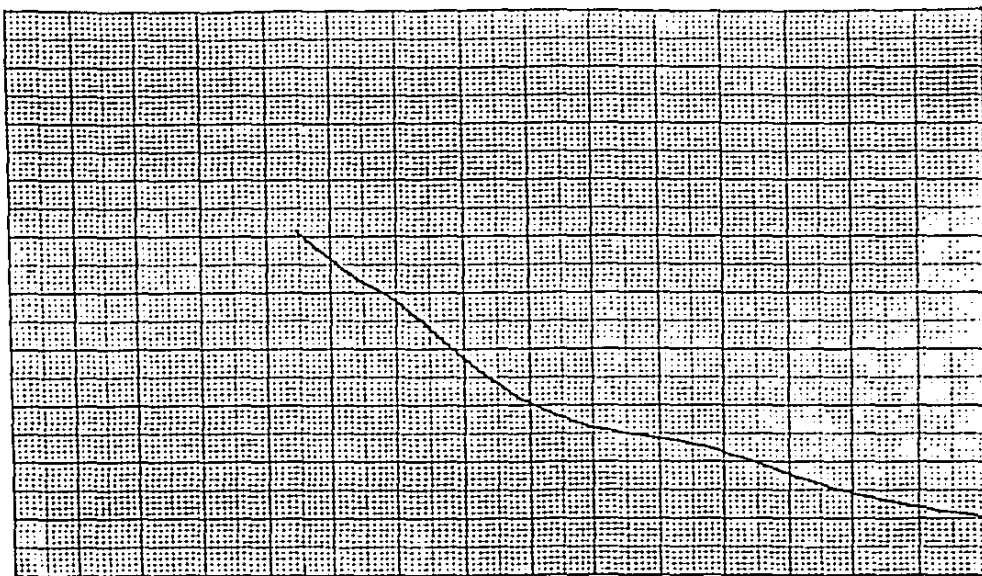
Espectro No.59 U.V./Vis en DMF para RuCl₃Selen(AsF₆)₂Cl en el intervalo de 850 a 325 nm.



*RuSaltm(AsF₆)Cl en DMF

110-1.000 A, 100 nm/min, 50 nm/div
210-1.000 A (dilución 1/10)
Registro de 850 nm a 325 nm

Espectro No.60 U.V./Vis en DMF para RuSaltm(AsF₆)Cl en el intervalo de 850 a 325 nm.



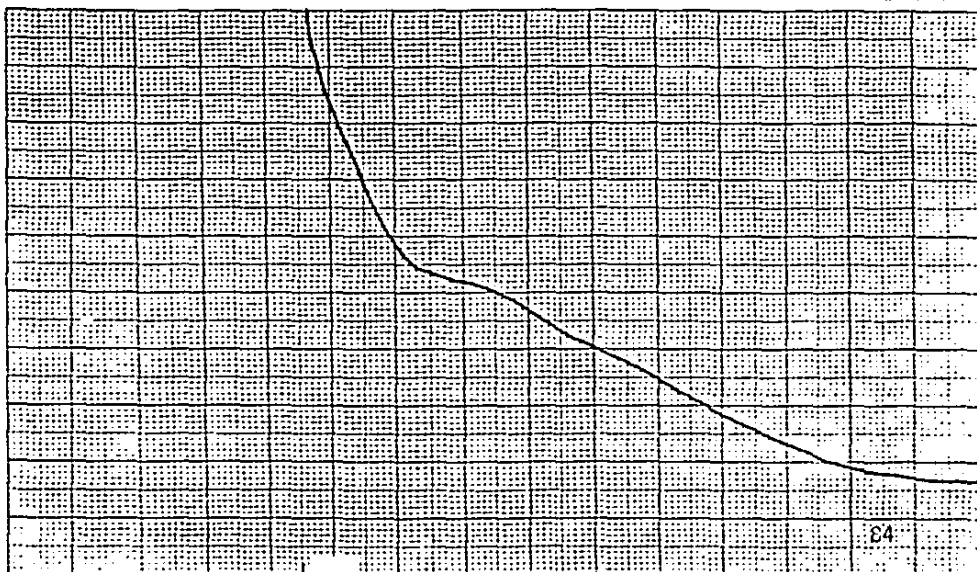
325 nm

850

"RuMe₂Aceten(AsF₃)Cl" en DMF

D-3.000 A, 100nm/min, 50 nm/div
Registro de 850 nm a 325 nm

Espectro No.01 U.V./Vis en DMF para RuMe₂Aceten(AsF₃)Cl en el intervalo de 850 a 325 nm.



325 nm

850

"RuAcacen(AsF₃)Cl"

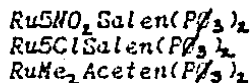
D-0.5000 A, 100 nm/min, 50 nm/div
Registro de 850 nm a 325 nm

Espectro No.02 U.V./Vis en DMF para RuAcacen(AsF₃)Cl en el intervalo de 850 a 325 nm.

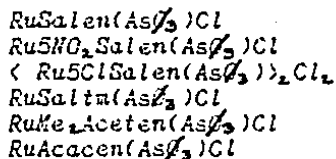
84

III.- CONCLUSIONES

1) Se sintetizaron los siguientes complejos de Ru(II) no reportados en la literatura:



y los siguientes de Ru(III):



2) Se propone que, a excepción del complejo con 5ClSalen los complejos son monoméricos y de estructura octaédrica, teniendo en posición ecuatorial a la base de Schiff, de la cual se espera sea "aproxinadamente plana"

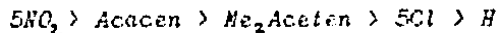
3) La estabilidad de los sistemas de Rutenio (II) frente a la oxidación, cuando se encuentran al aire, se favorece por dos razones:

a) Por disminución de la densidad electrónica del sistema π , ya sea por medio de sustituyentes electroattractores o bien,

b) Por la presencia de otros sustituyentes que impidan que la deslocalización sea efectiva.

c) Los anteriores resultados muestran que existe un comportamiento similar al que presentan sistemas análogos de Cobalto y Manganeso con bases de Schiff pentadentas (60,51).

4) El punto anterior se comprueba por la existencia de la tendencia del potencial de media onda con la estabilidad en disolución de las especies cuando están al aire en DMF. Así se encuentra cualitativamente que el tiempo de descomposición de las especies de Ru(II) aumenta en el orden:

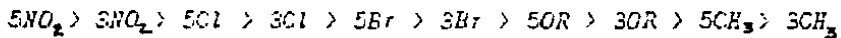


5) El comportamiento electroquímico muestra que los sistemas $Ru(BS)(P/As)_2$ forman unidades monoméricas, ya que aparecen sistemas reversibles o quasirreversibles que corresponden a transferencias de carga para un electrón para el sistema redox $Ru(III)/Ru(II)$ (esto es en base a los criterios elaborados por R.S. Nicholson e I. Shain (118)). Estos hechos permiten formular el mecanismo redox que ha sido tratado oportunamente.

6) La inactividad electroquímica de los sistemas $RuBS(R/As)Cl$ ($R=P$ o As) se explica por la ausencia de un ligante capaz de estabilizar el estado de oxidación dos, ya que la presencia de un exceso de R/As conlleva a la actividad de los sistemas. Sin embargo no se descarta la posibilidad de que los sistemas sean activos bajo otras condiciones de trabajo.

A partir de los resultados obtenidos es indudable que el campo de trabajo, sobre estos sistemas, se ha ampliado.

Así quedan por continuarse la serie de compuestos de Rutenio en estado de oxidación (II), efectuando cambios en el anillo aromático, tanto en la posición 5 como en la 3, donde posiblemente se encuentre la siguiente serie de estabilidad de los complejos:



Por otro lado, con base en la actividad electroquímica que muestran los sistemas $Ru(III)BS(As/As)_2Cl$ en presencia de un exceso de As/As es posible llevar a cabo la electro síntesis de compuestos del tipo $Ru(II)BS(As/As)_2$. Se propone en primera instancia usar los complejos de $Ru(III)$ con Trifenil Arsina y las bases de Schiff $5NO_2$, $Salen$, Me_2 , $Aceten$ y $Acacen$ en primera instancia, ya que se observa que los complejos análogos con Fosfinas son los más estables.

Sin embargo, también queda abierta el área de las Cinéticas, tanto de descomposición de los sistemas de $Ru(II)$ $(BS)(P/As)_2$, como las de formación de los complejos de $Ru(II)BS(As/As)_2$. Estas cinéticas pueden realizarse adecuadamente a través de técnicas electroquímicas.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentación

Las mediciones de Conductividad eléctrica fueron realizadas en un conductímetro Marca Yesi Modelo 31 usando disoluciones de los compuestos en DMF en concentraciones de 10^{-3} - 10^{-4} M. a temperatura ambiente, considerando que las formulaciones de pesos moleculares de los compuestos son las correctas.

Las determinaciones de Susceptibilidad Magnética se llevaron a cabo por el método de Faraday modificado en una electrobalanza Cahn/Ventron en la Universidad Autónoma Metropolitana, usando como referencia estándar $(Ni(en)_2)S_2O_8$. Las correcciones diamagnéticas correspondientes se realizaron bajo el criterio de que la formulación de los productos es la correcta.

Los espectros de RMN protónica fueron obtenidos en un sistema Varian Mat Modelo EM390, en los departamentos de Química Orgánica y Analítica de la DFG UNAM.

Los espectros UV/VIS fueron obtenidos en un sistema Bausch and Lomb modelo Spectronic 2000. Para los sistemas de $RuBS(PPh_3)_2$ se usó THF destilado, seco y recogido sobre Nitrógeno. Esta condición se mantiene durante la obtención de los espectros correspondientes. Para los sistemas restantes se utilizó DMF marca Merck el cual se seca sobre malla molecular de 4 Å.

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer modelo 599B, usando pastillas de KBr para la región de 4000 a 600 cm^{-1} y emulsiones con Vaselina en celdas de CsI para la región de 600 a 200 cm^{-1} . Los espectros fueron obtenidos en el departamento de espectroscopia del Depto. de Analítica de la DFG UNAM.

Los estudios electroquímicos se realizaron en un sistema BAS modelo 100 y en un modelo CV-3, en el Laboratorio de Instrumentación de la Universidad de Guanajuato y en el Laboratorio 110 del Depto. de Físico-química de la DFG UNAM, respectivamente. El disolvente de trabajo usado fue DMF, secado sobre malla molecular, y utilizando, como electrolito soporte FTEA, PTEA o BF_4TEA en concentraciones 0.1 M. Como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl con NaCl 3 M y se separó del sistema a través de juntas de VYCOR. Como electrodo de trabajo y auxiliar se usó Platino (una aleación de Pt (87%) / Rh (13%)) arroja los mismos valores de $E(1/2)$. Los sistemas fueron estudiados bajo atmósfera de Nitrógeno y en su ausencia. Para los estudios bajo atmósfera de Nitrógeno se diseñaron la celda electroquímica y el electrodo de referencia que se muestran a continuación (vease Fig.No.29).

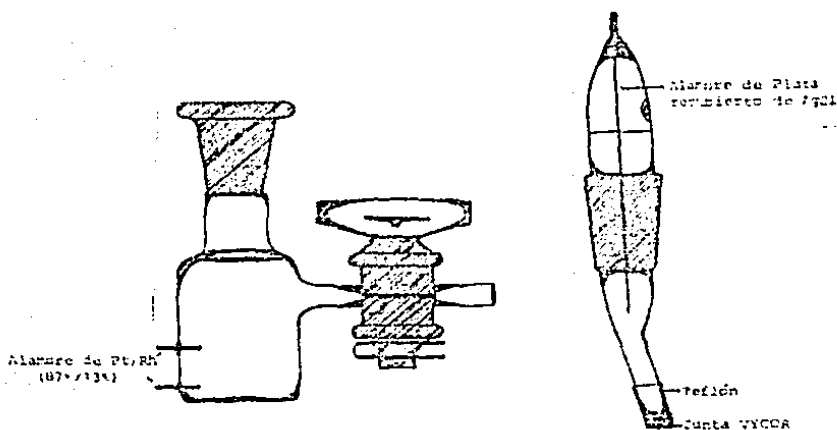


Figura No.29 Celda y electrodo usados para los estudios de Voltametría Cíclica bajo atmósfera de Nitrógeno

Para los estudios efectuados en ausencia de atmósfera de nitrógeno, el disolvente se burbujea con N_2 antes de realizar el voltanograma. Para este trabajo se usaron las celdas y electrodos comerciales de la compañía BAS.

La síntesis de los complejos fué realizada en atmósfera de Nitrógeno, a través de técnicas modificadas de Schlenk y fueron trabajados en una línea abierta con el fin de evitar subidas bruscas en la presión del gas. La línea y accesorios usados se presenta en la figura No.30.

La síntesis de los complejos de Ru(II) se realizó en THF grado Cromatográfico (destilado de Na/benzofenona bajo atmósfera de Nitrógeno antes de cada reacción). La obtención de los productos se ve muy influenciada por la pureza del disolvente.

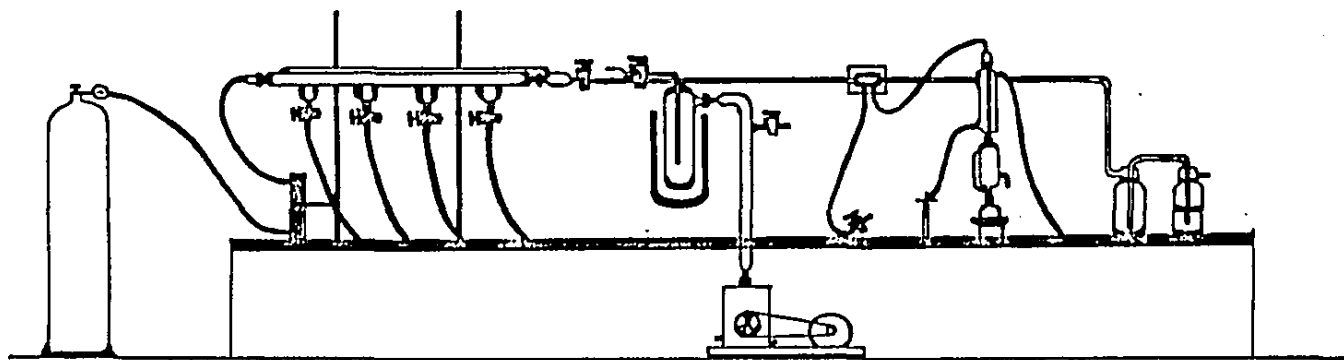
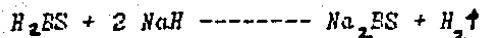


Figura No.30 Sistema completo de la línea para el manejo de atmósfera controlada de Nitrógeno.

4.2. Síntesis de las sales de Sodio

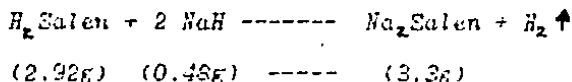
4.2.1) Método general

La reacción general fue la siguiente:



Las bases de Schiff se obtienen en disolución etanólica, a través de la reacción de condensación del aldehído de interés con la diamina deseada, cuidando que exista una relación 2:1 entre ambos. Las BS son recristalizadas de Etanol tres veces. Una excelente revisión sobre la síntesis de estos productos fue realizada por R.H. Holm en 1966 (110).

La BS recristalizada, se disuelve en Eter seco, en un matraz grande, se añade lentamente el NaH y se deja agitando la mezcla hasta que cese el desprendimiento de Hidrogeno, mientras ello sucede, se recomienda tapar el matraz con una trampa de $CaCl_2$.



La sal se filtra rápidamente y se guarda en un desecador. La exposición de la sal al aire, provoca un cambio en su color, de blanco a amarillo naranja, pero al parecer esto es debido a hidratación del producto y no a su descomposición, ya que su reactividad se mantiene sin cambio. Sin embargo la posible descomposición por polimerización en la superficie de la sal no puede ser descartada.

Se recomienda usar matraces de volumen grande, ya que la reacción es muy rápida y violenta, sobre todo para el caso del Salim, Me Aceten y Acacen.

Las reacciones proceden con un 100% de rendimiento. En el Cuadro No.1 del apéndice II se presentan las cantidades usadas en gramos para cada una de las reacciones.

4.3. Síntesis de $RuBS(F/3)_2$

4.3.1) Método general

2.5×10^{-4} moles de $RuCl_2(F/3)_2$ se hacen reaccionar con la base de Schiff correspondiente (relación molar 1:1), en 50 ml de THF (las cantidades en gramos de materia prima usada se presentan en el cuadro No.2 del Apéndice II). El sistema se pone a refluxo por un espacio de 2 horas. La disolución rojo púrpura resultante se filtra y se concentra hasta un volumen aproximado de 10 ml y se añade hexano. Con esta operación precipita el producto deseado, sin embargo es necesario redisolvelo, filtrarlo y reprecipitarlo varias veces para obtener un producto microcristalino de color guinda con la pureza adecuada. La reacción proceda con los rendimientos enlistados en la Tabla No XV según la base de Schiff usada. El producto se seca a vacío en atmósfera de Nitrógeno por un espacio de 3 horas y entonces se seca en ausencia, en una estufa al vacío a $60^\circ C$ por 2 horas más.

Tabla No.XV Porcentajes de rendimiento para las reacciones de los complejos $RuBS(F/3)_2$

PRODUCTO	%	COLOR
$RuSalen(F/3)_2$	35	Guinda
$Ru5NO_2Salen(F/3)_2$	67	Guinda, Café Rojizo
$Ru5ClSalen(F/3)_2$	40.6	"
$RuMe_2Aceten(F/3)_2$	23	Rojo ladrillo
$RuAcacen(F/3)_2$	25	"

Los productos descomponen, sin fundir, a temperaturas mayores a $90^\circ C$.

4.4. Síntesis de $RuBS(F/3)Cl$

4.4.1) Método general

Se realiza la síntesis igual que en los compuestos de $Ru(II)$ manteniendo la misma proporción molar (consulte el apéndice II, cuadro No.2), pero al suspender el refluxo, se retira la disolución de la línea de atmósfera de N_2 , y entonces se agita por tres horas más al aire. La disolución se torna de color guinda a verde oscuro.

Una vez realizado lo anterior, se filtra y se concentra a vacío hasta un pequeño volumen y se añade Hexano, con esto precipita un polvo verde oscuro. El producto se redissuelve, se filtra y se reprecipita varias veces. Finalmente el polvo se suspende en Tolueno y se calienta hasta su ebullición. Entonces se filtra rápidamente, se lava con Eter y se seca a 60°C al vacío.

Los productos también pueden ser purificados cromatográficamente en columnas de Alumina usando como eluyente THF. No deben usarse columnas de Silica Gel ya que hay adsorción.

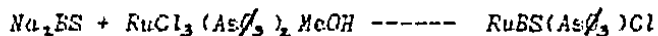
En la tabla No.XVI se muestran los rendimientos obtenidos para los productos.

Tabla No.XVI Porcentajes de rendimiento para las reacciones de los complejos $RuBS(P\phi_3)Cl$

PRODUCTO	%	COLOR
$RuSalen(P\phi_3)Cl$	48	Verde oscuro
$RuSaltn(P\phi_3)Cl$	42	"
$RuHe_2Aceten(P\phi_3)Cl$	16	"
$RuAcacen(P\phi_3)Cl$	36	"

4.5. Síntesis de $RuBS(As\phi_3)Cl$

4.5.1) Método general



Se mantiene la relación estequiométrica molar 1:1 en el orden de 2.5×10^{-4} (vease el cuadro No.2 del Apéndice II) y se procede a realizar la reacción con el mismo procedimiento que para los compuestos de Ru(II) con Fosfinas, sin embargo, el reflujo se mantiene por 3.5 horas. Una vez cumplido el tiempo el sistema se trabaja en ausencia de atmósfera de Nitrógeno. El producto se purifica de la misma manera que los complejos de Ru(III). Los rendimientos de reacción se dan en la tabla No.XVII.

Tabla No.XVII Porcentaje de rendimiento para las reacciones de los complejos de $RuBS(As\phi_3)Cl$

PRODUCTO	RENDIMIENTO (%)	COLOR
$RuSalen(As\phi_3)Cl$	30	Verde oscuro.
$Ru5NO_2Salen(As\phi_3)Cl$	40	"
$(Ru5ClSalen(As\phi_3))_2Cl_2$	65	"
$RuMe_2Aceten(As\phi_3)Cl$	30	"
$RuAcacen(As\phi_3)Cl$	28	"
$RuSaltn(As\phi_3)Cl$	30	"

APENDICE I

VOLTAMETRIA CICLICA

APENDICE I

VOLTAMETRIA CICLICA

Las técnicas de Voltametría cíclica y Lineal en disoluciones sin agitación, fueron iniciadas por Matheson y Nichols en 1938 (112), pero es hasta 1948 cuando Randles y Sevcik (113) desarrollan la parte teórica de los procesos reversibles. La teoría fue extendida a las reacciones de transferencia de carga totalmente irreversibles por Delahay en 1953, posteriormente Matsuda y Ayabe desarrollan la parte correspondiente a la parte intermedia que son los procesos quasirreversibles (119, 120).

En ambas técnicas se estudia la respuesta de los sistemas cuando se les aplica un barrido de potencial previamente seleccionado, y se registra como cambia la corriente conforme varía el potencial aplicado.

Cuando el intervalo de potencial es barrido en una sola dirección, se habla de Voltametría Lineal. Sin embargo, si una vez terminado el barrido de potencial, se invierte la dirección (polaridad) del barrido hasta llegar al valor inicial, entonces se trata con Voltametría Cíclica.

En otras palabras, se crea una ciclo triangular que nos permite partir de un potencial inicial dado, llegar al valor máximo seleccionado y entonces retornar al valor inicial (ver figura 31). Este proceso pueda ser repetido tantas veces como el operador lo desee.

La generación del potencial se lleva a cabo a través de un potencióstato, pero la forma del barrido y la velocidad con que se "barre" se controla por medio de un generador de onda. Para poder aplicar la "diferencia de potencial" a la disolución, se requieren de dos contactos, estos, son los electrodos.

Los electrodos no deben de participar en procesos químicos o ser atacados por el sistema en estudio, es decir deben ser inertes. Es por esta razón que se usan metales como Platino, Oro, Rodio o Grafito.

Por otro lado, como es necesario fijar el potencial con respecto a algún patrón, entonces, uno de estos electrodos debe ser un "Electrodo de Referencia". Sin embargo, esto obliga al electrodo de referencia a recibir o a dar una corriente eléctrica, de acuerdo al proceso redox involucrado, lo cual conduce, a corto plazo, a desestabilizarlo.

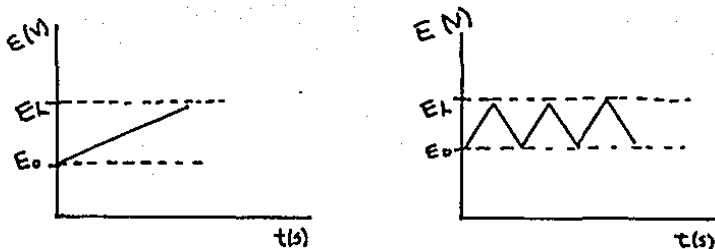


Figura No.31 Formas de Barrido de potencial con respecto al Tiempo, para el caso de Voltametría Lineal y Cíclica

Para evitar el deterioro del electrodo de referencia, actualmente se usan sistemas o "Celdas" con tres electrodos : Uno de Referencia, otro de Trabajo, donde se llevan a cabo los procesos redox y la variación de potencial, y finalmente el llamado Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo.

Lo que a final de cuentas se pretende con estos barridos de potencial, es observar la posible oxidación o reducción de las especies en disolución en el electrodo de trabajo a un potencial dado.

Como producto de la oxidación se genera una corriente llamada "anódica" y como producto de la reducción se consume una corriente llamada "catódica" (ver figura 32 y 33).

El potencial de reducción o de oxidación (cátodico o anódico respectivamente), son una característica intrínseca de las especies en disolución.

El intervalo de trabajo de potencial dependerá fundamentalmente del disolvente y electrolito soporte usado. Para mayor información consulte las referencias 114 a 117.

Las velocidades con que se "barre" el potencial, parten desde unos pocos milivoltios por segundo hasta cientos de voltios por segundo. Estas altas velocidades (altas) se usan para probar la existencia de intermediarios de vida corta. Con el avance de las técnicas electrónicas, es posible lograr barridos tan rápidos como 1000 V/s.

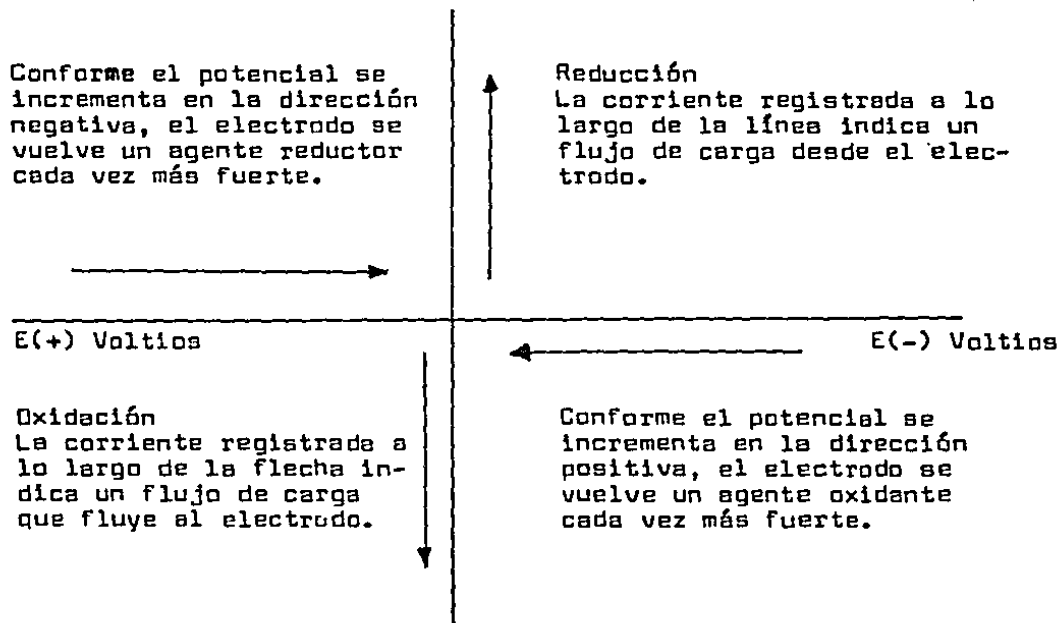


Figura No.32 Diagrama representativo de trabajo de la Voltametría Cíclica.

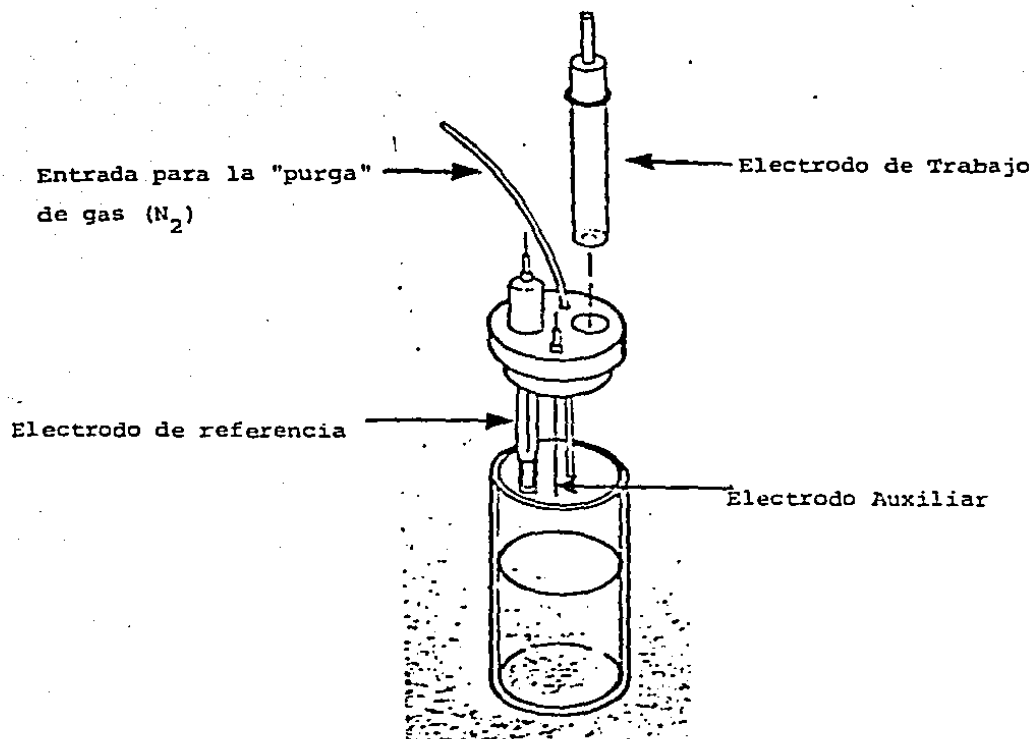


Figura No. 33 Celda electroquímica con tres electrodos para realizar experimentos cualitativos de voltametría cíclica.

La técnica de Voltametría Cíclica es conocida también con el nombre de Voltametría de Electrodo Estacionario. Voltamogramas típicos son mostrados en la figura 34. De esta figura se puede observar que las curvas corriente potencial exhiben máximos, su posición depende de la velocidad relativa de transferencia electrónica y del transporte de masa. Por tal situación se presentan, en primera instancia, tres casos de comportamiento electroquímico:

1) Los procesos electroquímicos cuya transferencia electrónica depende de la velocidad de difusión de las especies. Estos sistemas son llamados "Reversibles".

2) Los procesos electroquímicos cuya transferencia de carga depende de la rapidez de la transferencia, es decir de la velocidad con que se lleva a cabo el proceso. Estos sistemas cuya etapa lenta es la cinética de transferencia son llamados "Irreversibles".

3) Los procesos que combinan los fenómenos 1 y 2. Estos son llamados "Quasirreversibles".

En 1948 Randles y Sevcik derivan la parte teórica de Voltametría Cíclica para un sistema completamente reversible, encontrando que la corriente de pico está relacionada con los parámetros experimentales de la siguiente manera :

$$i_p = K n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2}$$

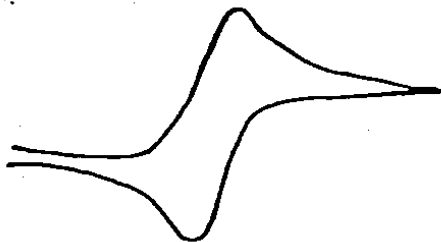
donde :

- i = corriente (amper)
- A = área del electrodo (cm^2)
- v = velocidad de barrido (mV/s)
- K = constante de Randels y Sevcik (2.687×10^5)
- D = coeficiente de difusión
- c = concentración (moles/l)
- n = número de Avogadro

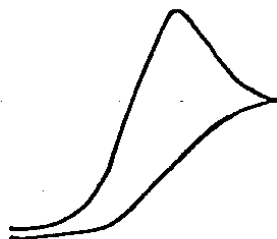
De esta ecuación se deduce que si un sistema es reversible, al graficar la corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, se debe obtener una línea recta que atraviese por el origen.

Por otro lado, cuando el sistema es reversible se mantiene en equilibrio, por lo cual, se le puede caracterizar por medio de la ley de Nerst :

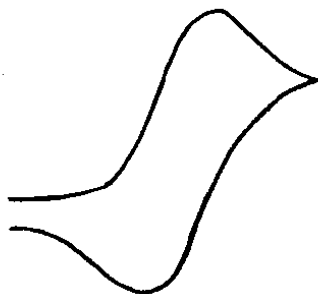
$$\Delta E = E_a - E_c = 0.59/n \text{ (V)}$$



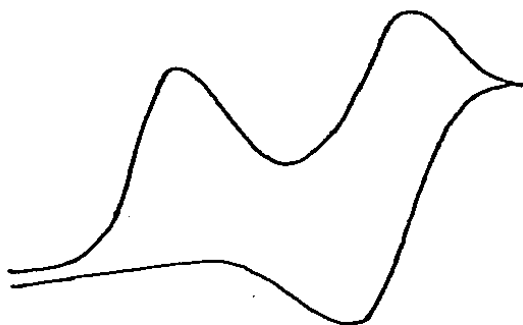
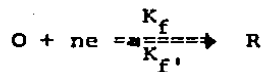
Sistema Reversible



Sistema Irreversible



Sistema Quasi-reversible



Sistema acoplado con reacciones químicas

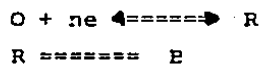


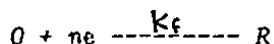
Figura No.34 Respuestas características de electrodo.

donde E_a = Potencial Anódico, E_c = Potencial Catódico y n es el número de electrones transferidos. Así si hay un electron transferido la diferencia de potencial entre el pico anódico y catódico deberá ser igual 59 mV. Sin embargo se aceptan valores de 60 a 90 mV para un electron.

Otra característica que posee un sistema reversible es que el potencial de pico no varía significativamente (± 5 mV) con la velocidad de barrido y la relación de corriente de pico anódico y catódico debe aproximarse a la unidad.

De la figura 34 se puede observar que, para un proceso irreversible se presenta una ausencia completa de corriente anódica, esto significa que la especie reducida no puede ser reoxidada, aún a potenciales más positivos.

Anteriormente se menciona que un proceso irreversible, depende de la velocidad de transferencia de carga, por lo tanto, la corriente producida dependerá de una manera similar.



Así, se ha encontrado que para un proceso irreversible i , E_p y $E(1/2)$, se correlacionan con los parámetros experimentales de la siguiente manera:

$$i = 0.227 nFAcK_s \text{Exp}(-(\alpha nF/RT)(E_p - E^*)) \quad (1)$$

$$E_p - E = -(RT/\alpha nF)(0.780 + \ln(D_s b) - \ln K_s) \quad (2)$$

$$E_p - E(1/2) = -1.857(RT/\alpha nF) \quad (3)$$

de las ecuaciones 2 y 3 se deduce que los potenciales de pico y de media onda dependen de la velocidad de barrido, es decir

$$E(1/2)_2 - E(1/2)_1 = E_{p_2} - E_{p_1} = (RT/\alpha nF) \ln (v_2/v_1)^{1/2} \quad (4)$$

de tal suerte que por cada 10 veces que se incremente la velocidad de barrido existirá un desplazamiento catódico en el potencial de pico o de media onda con un valor de $30/\alpha n$.

La ecuación (1) puede expresarse como:

$$\ln i = \ln G K_s - \alpha nB(E_p - E) \quad (5)$$

donde $G = 0.277nFAc$ y $B = (F/RT)$. De esta ecuación se observa que si se grafica el logaritmo natural de la corriente contra la diferencia de potencial entre el potencial de pico y el potencial inicial, se debe obtener una recta con una pendiente proporcional a n y una intercepción relacionada directamente con la constante de velocidad k_s .

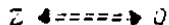
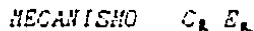
El estudio de los sistemas quasirreversibles, es difícil de tratar, ya que se involucra la competencia de los procesos de difusión y cinéticos al mismo tiempo. Se recomienda al lector consultar las referencias 114 a 120. Otra técnica de gran utilidad es la llamada Voltametría de Onda Cuadrada (VOC). Esta técnica toma el cuadrado de la onda obtenida en un voltamograma cíclico, con este proceso se obtiene información precisa sobre la existencia de picos que por voltametría cíclica podría dudarse de su existencia. Por otro lado es posible determinar los potenciales de media onda que aparecen estos picos. Por esta razón es recomendable realizar conjuntamente los experimentos de V.C. y V.O.C ya que así se obtiene la mayor información de nuestros sistemas.

A pesar de que, como se puede apreciar, existe una descripción teórica para los procesos electroquímicos "ideales", el panorama real de trabajo frecuentemente no es tan sencillo, ya que estos sistemas están acompañados de procesos químicos-electroquímicos ("Reacciones acopladas"). Estos se han clasificado en diferentes tipos, sin embargo esta fuera del alcance de este apéndice discutirlos por lo cual solo se presentan. Para profundizar al respecto consulte la referencia No. 118.

I) Transferencia electrónica reversible, sin complicaciones químicas

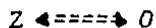


II) Reacción química reversible que precede a una transferencia electrónica.



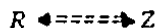
III) Reacción química reversible que preceda a un proceso irreversible

MECANISMO $C_R E_T$



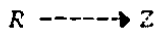
IV) Transferencia de carga reversible seguida por una reacción química reversible

MECANISMO $E_R C_R$



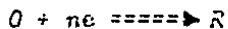
V) Transferencia de carga reversible seguida de una reacción química irreversible

MECANISMO $E_R C_T$



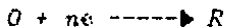
VI) Reacción catalítica acompañada de una transferencia de carga reversible

MECANISMO $E_R Z$



VII) Reacción catalítica acompañada de una transferencia de carga irreversible

MECANISMO $E_T Z$



VIII) Transferencia multielectrónica acompañada de reacciones químicas

APENDICE II

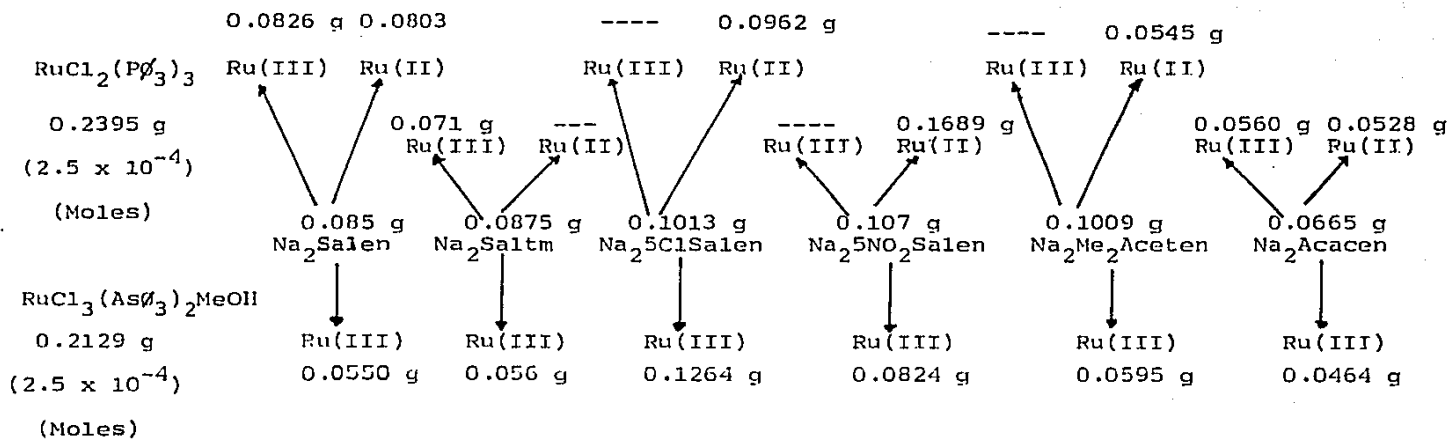
ESTEQUIOMETRIAS USADAS PARA LA SINTESIS

DE LOS PRODUCTOS

CUADRO No.1

		(1 x 10 ⁻² Moles)					
NaH 0.5 g (2 x 10 ⁻²) (Moles)	+	H ₂ Salen 2.92 g	H ₂ Sal tm 3.06 g	H ₂ 5ClSalen 3.37 g	H ₂ 5NO ₂ Salen 3.84 g	H ₂ Me ₂ Aceten 3.52 g	H ₂ Acacen 2.22 g
		↓	↓	↓	↓	↓	↓
		Na ₂ Salen 3.30 g	Na ₂ Sal tm 3.45 g	Na ₂ 5ClSalen 4.0 g	Na ₂ 5NO ₂ Salen 4.2 g	Na ₂ Me ₂ Aceten 3.90 g	Na ₂ Acacen 2.60 g

CUADRO No.2



BIBLIOGRAFIA

- 1) Tsumaki et.al. "Bull.Chem.Soc.Jap." (1938), 13, 252.
- 2) M.Calvin et.al. "J.Am.Chem.Soc." (1946), 68, 2254.
- 3) C.H.Barkeley et.al."J.Am.Chem.Soc." (1946), 68, 2257.
- 4) W.K.Wilmarth et.al."J.Am.Chem.Soc." (1946), 68, 2263.
- 5) M.Calvin et.al."J.Am.Chem.Soc." (1946), 68, 2267.
- 6) E.W.Hughes et.al."J.Am.Chem.Soc." (1946), 68, 2273.
- 7) a) F.Caldeazzo et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1969), 1373.
b) G.Wilkinson et.al."J.Chem.Soc. Dalton Trans." (1978), 110.
- 8) K.Murray et.al."Aust.J.Chem." (1978), 31, 203.
- 9) L.Gasque "Tesis de licenciatura Q.I DFG. UNAM 1979".
- 10) A.Baaza "Tesis de Maestria Q.A. DFG. UNAM 1966".
- 11) P.No.Carthy et.al."J.Am.Chem.Soc." (1955), 77, 5820.
- 12) K.Ueno et.al."J.Phys.Chem." (1956), 60, 1270.
- 13) K.Ueno et.al."J.Phys.Chem." (1958) 60,1270.
- 14) P.Teyssie et.al."Spectrochim. Acta" (1963), 19, 1407.
- 15) T.N.Waters et.al."J.Chem.Soc." (1959), 1200.
- 16) E.N.Baker et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1970), 406.
- 17) S.Bruckner et.al."Acta crystallogr. Sec.B" (1969), 25, 1871.
- 18) R.De Isasi et.al."Inorg.Chem." (1971), 10, 1498.
- 19) H.Gerlock et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1967), 1900.
- 20) H.Gerlock et.al."Nature" (1968), 212, 809.
- 21) M.D.Hobday "Coord.Chem.Rev." (1972-73), 9, 311.
- 22) a) C.Floriani et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1969), 946.
b) F.Caldeazzo et.al."Inorg.Nucl.Chem.Lett." (1966), 2, 379.
c) A.L.Crumbliss et.al."J.Am.Chem.Soc." (1970), 92, 55.
- 23) a) J.Lewis et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1967), 1014.
b) H.Gerlock et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1969), 2850.
- 24) S.J.Gruber et.al."Inorg.Nucl.Chem." (1968), 30, 1805.
- 25) M.D.Hobday et.al."J.Chem.Soc. Sec.A" (1971), 3424.
- 26) S.N.Poddar et.al."Inorg.Nucl.Chem." (1969), 31, 565.
- 27) a) H.Calligaris et.al."Chem.Comm." (1969), 1248.
b) H.Calligaris et.al."J.Chem.Soc. Dalton Trans." (1972), 543.
c) D.Gunnins "J.Chem.Soc. Dalton Trans." (1973), 1359.
- 28) R.S.Lauffer "Inorg.Chem." (1983), 22, 50.
- 29) A.L.Crumbliss et.al."J.Am.Chem.Soc." (1970), 55.
- 30) S.M.Hoffman et.al."J.Am.Chem.Soc." (1970), 61.
- 31) F.Easolo et.al."Acc. Chem. Res." (1975), 8, 384.
- 32) P.Fantucci et.al."J.Am.Chem.Soc." (1976), 98, 3632.
- 33) A.Dedieu et.al."J.Am.Chem.Soc." (1976), 98, 5789.
- 34) R.H.Wiswender et.al."Inorg.Chem." (1978), 18, 2341.
- 35) W.M.Coleman et.al."Inorg.Chem." (1977), 16, 1114.
- 36) T.Yarino et.al."Chem.Comm." (1970), 1317.
- 37) H.Calligaris et.al."J.Chem.Soc. sec.A" (1970), 1069.
- 38) A.Earnshaw et.al."J.Chem.Soc." (1968), 241.

- 39) a) L. Eorer et al. "Inorg. Chem." (1983), 22, 3174.
 b) L. Eorer et al. "Inorg. Chem." (1983), 22, 1719.
- 40) R. H. Heistand et al. "Inorg. Chem." (1982), 21, 676.
- 41) T. Matsushita et al. "Bull. Chem. Soc. Jap." (1982), 55, 2581.
- 42) R. Lancashire et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1982), 693.
- 43) a) A. Bottomley et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 1348.
 b) W. M. Coleman "Coord. Chem. Rev." (1980), 32, 1.
- 44) M. I. Scullane et al. "Inorg. Chem." (1979), 18, 3213.
- 45) K. M. Kadish et al. "Inorg. Chem." (1986), 25, 121.
- 46) K. M. Kadish et al. "Inorg. Chem." (1985), 24, 415.
- 47) R. C. Elder et al. "Inorg. Chem." (1983), 22, 2777.
- 48) C. Frederik et al. "Inorg. Chem." (1983), 22, 792.
- 49) C. W. Brayon et al. "Inorg. Chem." (1983), 22, 1.
- 50) K. M. Kadish et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 1348.
- 51) a) W. M. Coleman et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 1253.
 b) R. K. Bogges et al. "Inorg. Chim. Acta" (1980), 38, 183.
- 52) R. K. Bogges et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 700.
- 53) A. Foxeddu et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1981), 1115.
- 54) D. H. Chin et al. "J. Am. Chem. Soc." (1980), 102, 4344.
- 55) K. M. Kadish et al. "J. Am. Chem. Soc." (1980), 102, 4341.
- 56) J. T. Greig et al. "J. Am. Chem. Soc." (1980), 102, 4263.
- 57) A. Foxeddu et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1980), 1489.
- 58) K. M. Kadish et al. "Inorg. Chem." (1980), 19, 2816.
- 59) K. M. Kadish et al. "Inorg. Chem." (1980), 19, 832.
- 60) W. M. Coleman et al. "J. Am. Chem. Soc." (1979), 101, 2311.
- 61) D. J. Brokway et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1979), 1891.
- 62) R. D. Averil et al. "Inorg. Chem." (1978), 18, 3389.
- 63) R. D. Jones et al. "J. Am. Chem. Soc." (1978), 100, 4413.
- 64) K. M. Kadish et al. "J. Am. Chem. Soc." (1977), 99, 2389.
- 65) J. Banalik et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1977), 542.
- 66) a) F. Annwalker et al. "J. Am. Chem. Soc." (1976), 98, 542.
 b) K. M. Kadish et al. "J. Am. Chem. Soc." (1976), 98, 8337.
- 67) a) K. M. Kadish et al. "J. Am. Chem. Soc." (1975), 97, 282.
 b) L. A. Constant et al. "Anal. Chem." (1975), 2253.
 c) L. A. Troxillo et al. "Anal. Chem." (1975), 2260.
- 68) F. V. Lovecchio et al. "J. Am. Chem. Soc." (1974), 96, 3109.
- 69) M. J. Carter et al. "J. Am. Chem. Soc." (1974), 96, 392.
- 70) G. Costa et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1973), 2034.
- 71) M. J. Carter et al. "J. Chem. Soc. Chem. Comm." (1973), 310.
- 72) G. Costa et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1972), 1519.
- 73) G. Costa et al. "J. Chem. Soc. Sec. A" (1970), 2670.
- 74) N. Matsumoto et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1985), 101.
- 75) G. L. Brown et al. "J. Am. Chem. Soc." (1973), 95, 5339.
- 76) A. R. Meddleton et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1980), 173.
- 77) C. E. Foon et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1980), 128.
- 78) *ibidem*, p. 756.
- 79) *ibidem*, (1981), 435.
- 80) *ibidem*, (1982), 1457.

- 81) E.M. Kadish et al. "Inorg. Chem." (1982), 21, 2614.
 82) M.M. Taquikan et al. "Inorg. Chem." (1986), 25, 208.
 83) R.Ch. Akhil et al. "Inorg. Chem." (1986), 25, 214.
 84) J.P. Collin et al. "Inorg. Chem." (1986), 25, 135.
 85) J.N. Calvert et al. "Inorg. Chem." (1985), 24, 3111.
 86) L.A. Pavanin et al. "Inorg. Chem." (1985), 24, 4444.
 87) L. Martin et al. "Inorg. Chem." (1985), 24, 2777.
 88) D.P. Rillema et al. "Inorg. Chem." (1982), 21, 3849.
 89) D.F. Rillema et al. "Inorg. Chem." (1982), 21, 2589.
 90) A.R. Goswami et al. "Inorg. Chem." (1982), 21, 2737.
 91) S. Goswami et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 2246.
 92) R.K. Coloninger et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 1611.
 93) D.E. Richardson et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 1278.
 94) A.R. Chakravarty et al. "Inorg. Chem." (1981), 20, 275.
 95) R.A. Krause et al. "Inorg. Chem." (1980), 19, 2600.
 96) B.A. Moyer et al. "J. Am. Chem. Soc." (1980), 102, 2310.
 97) B.P. Sullivan et al. "Inorg. Chem." (1979), 18, 3369.
 98) E.C. Johnson et al. "Inorg. Chem." (1979), 18, 618.
 99) B.P. Sullivan et al. "Inorg. Chem." (1978), 17, 3334.
 100) E.V. Bose et al. "Inorg. Chem." (1978), 17, 2660.
 101) E.C. Johnson et al. "Inorg. Chem." (1978), 17, 2211.
 102) H. Wheeler et al. "Inorg. Chem." (1978), 17, 340.
 103) a) J.A. Marchant et al. "Inorg. Chem." (1977), 16, 2160.
 b) R.J. Staniewicz et al. "Inorg. Chem." (1977), 16, 2166.
 c) S. Roffia et al. "J. Electroanal. Chem." (1977), 77, 349.
 d) G.A. Crosby et al. "J. Phys. Chem." (1976), 80, 2206.
 e) M.J. Fowers et al. "Inorg. Chem." (1976), 15, 894.
 f) A.W. Zanella et al. "Inorg. Chem." (1975), 14, 42.
 g) C.H. Elson et al. "Can. J. Chem." (1975), 53, 2922.
 104) a) T.A. Stephenson et al. "J. Inorg. Nucl. Chem." (1966), 28, 945.
 b) C. Santini et al. "J. Chem. Soc. Dalton Trans." (1976), 307.
 105) P. Teyssie et al. "Spectrochim. Acta" (1965), 1407.
 106) K. Ueno et al. "J. Phys. Chem." (1965), 1270.
 107) E. J. Olszewski et al. "J. Inorg. Nucl. Chem." (1964), 1577.
 108) K. Ueno et al. "J. Phys. Chem." (1955), 998.
 109) G.O. Dudek et al. "J. Am. Chem. Soc." (1961), 83, 2099.
 110) a) R.H. Holm et al. "Prog. Inorg. Chem." (1966), 83.
 b) N.H. Cronwell "Chem. Rev." (1946), 36, 83.
 111) a) R.J. Angelici "Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry; Ed. Saunders Golden Sunburst Series (1977)"
 b) W.J. Gray "Coord. Chem. Rev." (1971), 7, 81.
 112) L.A. Matheson "Trans. Electrochem. Soc." (1938), 73, 193.
 113) a) J.E.B. Randles "Trans. Faraday Soc." (1948), 44, 327.
 b) A. Sevcik "Coll. Czech. Chem. Comm." (1948), 13, 349.
 114) a) J.E. Hearlidge "Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists; Ed. Academic Press. (1969)."
 b) D.T. Sawyer "Experimental Electrochemistry for Chemists; Ed. Wiley-Interscience (1974)"
 c) Ives D.J.G. "Reference Electrodes; Ed. Academic Press (1961)"

- 115) Allen J. Bard "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications; Ed. John Wiley and Sons (1980)"
- 116) E. Gileadi "Interfacial Electrochemistry; Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1975)"
- 117) a) L.R. Faulkner "J. Chem. Educ." (1983), 262.
b) G.M. Mabbott "J. Chem. Educ." (1983), 697.
c) P. Kissinger "J. Chem. Educ." (1983), 702.
- 118) R.S. Nicholson y I. Shain "Anal. Chem." (1964), 36, 708.
- 119) D.J. Delkay "J. Am. Chem. Soc." (1935), 75, 1190.
- 120) H. Matsuda y Y. Ayabe "Z. Electrochem." (1955), 59, 494.