

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS MONO Y BIMETALICO DE RENIO(I) Y RUTENIO (II) CON 4,4'-BIPIRIDINA COMO LIGANDO PUENTE

S. A. MOYA*, I. AZÓCAR-GUZMÁN, J. GUERRERO, P. AGUIRRE.

Departamento de Química Aplicada. Facultad de Química y Biología.
Universidad de Santiago de Chile.

*Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas
y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

RESUMEN

Un nuevo compuesto polipiridilcarbonilo bimetalico de renio(I) y rutenio (II) y los correspondientes complejos precursores monometalicos fueron preparados. Los compuestos fueron caracterizados física y espectroscópicamente a través de las técnicas análisis elemental, conductividad, voltametría ciclica, IR-FT, RMN-¹H y UV-Visible. Los resultados obtenidos son coherentes con la formulación $[\text{Re}(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinolina})(4,4'\text{-bipiridina})(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ y $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinolina})$ de los compuestos precursores y con la formulación $[(\text{CO})_3(2,2'\text{-biquinolina})\text{Re}(4,4'\text{-bipiridina})\text{RuCl}(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinolina})](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ del complejo bimetalico.

PALABRAS CLAVES: complejos monometalicos, bimetalico, renio (I), rutenio (II), polipiridinas.

ABSTRACT

A new Rhenium (I) and Ruthenium(II) bimetallic polipyridilcarbonil complex and the corresponding monometallic precursor complexes were prepared. The compounds were characterized physically and spectroscopically (Elemental Analysis, Conductivity, Cyclic Voltammetry, IR-FT, RMN-H and UV-Visible). The results are consistent with the $[\text{Re}(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinoline})(4,4'\text{-bipyridine})(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ and $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinoline})$ formulation for the monometallic precursor complexes and with the $[(\text{CO})_3(2,2'\text{-biquinoline})\text{Re}(4,4'\text{-bipyridine})\text{RuCl}(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinoline})]$ formulation for the bimetallic complex.

KEY WORDS: Monometallic complexes, bimetallic. Rhenium (I), Ruthenium (II), polypyridine

INTRODUCCION

Los compuestos mono y polinucleares de renio (I)^{1,2,3,4} y rutenio (II)^{5,6,7,8} con ligandos derivados de la 2,2'-bipiridina, muestran una excelente combinación de diferentes propiedades como son la estabilidad química, potencial redox, absorción de luz, emisión de luminiscencia, energía y tiempos de vida media de sus estados excitados. Los variados estudios realizados con estos compuestos, han contribuido al desarrollo de diferentes áreas como son la fotoquímica, la catálisis térmica, y electroquímica aportando nuevos antecedentes para la comprensión de mecanismos de reacción, movilidad electrónica y procesos de almacenamientos y transferencia de energía^{4,9-14}. Estas propiedades han generado un gran interés en ensayar estos compuestos como catalizadores y como sensitizadores en procesos de conversión de energía solar en energía química^{4,6,15-17} y en estudiar su actividad catalítica en varias reacciones de interés industrial¹⁸, por ejemplo en reacciones de desplazamiento de gas de agua^{18,19}, descomposición

de peróxidos^{20,21}, hidrogenación de olefinas^{22,23}, reducción de CO₂ y de otras moléculas orgánicas²⁴.

En trabajos previos, hemos informado la preparación de varios complejos monometálicos de renio y rutenio, para los cuales se ha estudiado sus propiedades físicas, espectroscópicas, electroquímicas, fotoquímicas y probado su actividad catalítica y fotocatalítica en reacciones químicas de transferencia de hidrógeno, hidrogenaciones, desplazamiento de gas de agua y polimerizaciones²⁵. Los resultados obtenidos han sido relacionados con las características estructurales de los complejos.

En este trabajo se informa la preparación y caracterización del complejo bimetalico [(CO)₃(2,2'-biquinolina)Re(4,4'-bipiridina)RuCl(CO)₂(2,2'-biquinolina)](CF₃SO₃)₂ en la perspectiva de generar un sistema que complemente sinérgicamente las propiedades catalíticas de los fragmentos monometálicos de rutenio(II) y renio(II) junto con proveer un adecuado sistema para estudiar los mecanismos de transferencia de carga y energía.

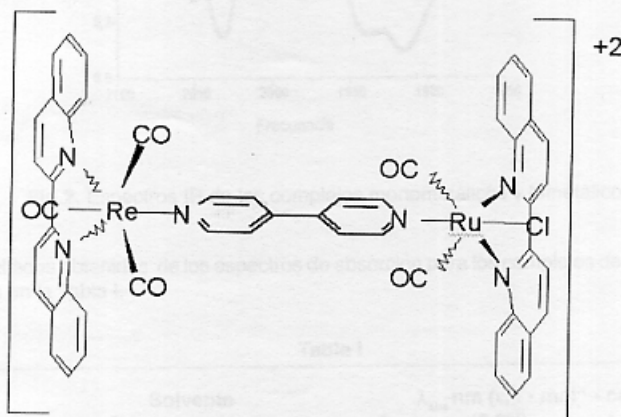


Fig.1. Estructura del complejo bimetalico

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos: Los solventes usados en las síntesis fueron de calidad para síntesis y se utilizaron tal como se recibieron (Aldrich, Mallinckodt, Merck). Los reactivos ReBr(CO)₅, AgCF₃SO₃, 2,2'-biquinolina (0,2N) y 4,4'-bipiridina (4,4'-bipi) son comerciales(Aldrich). Los complejos precursores Re(CO)₃(0,2N)Br, Ru(CO)₂(0,2N)Cl₂, Ru(CO)₂(0,2N)(CF₃SO₃)₂ y Re(CO)₃(0,2N)CF₃SO₃ fueron preparados según técnicas ya descritas.²⁵⁻²⁹

Procedimientos de síntesis:

[Re(CO)₃(0,2N)(4,4'-bipi)](CF₃SO₃)₂: El complejo monometálico fue preparado en un reactor a reflujo en atmósfera de nitrógeno (8 hrs.). Diclorometano se utilizó como solvente. El complejo Re(CO)₃(0,2N)CF₃SO₃ y el ligando puente 4,4'-bipi se mezclaron en cantidades estequiométricas con un pequeño exceso de ligando puente(5%). La solución resultante fue filtrada, concentrada en rotavapor a baja temperatura (40-45 °C) y finalmente el complejo fue purificado por precipitación agregando gota a gota ciclohexano en frío. Los cristales de color anaranjado fueron lavados con una mezcla fría de diclorometano/hexano(1:1), filtrados y secados al vacío.

Rendimiento 94 %; IR (KBr) ν (CO): 2031 cm^{-1} , 1938 cm^{-1} , 1916 cm^{-1} , ν (CF_3SO_3): 1252 cm^{-1} ; Conductividad molar: 106 $\text{mScm}^2\text{mol}^{-1}$. P.F. 302 $^\circ\text{C}(\text{d})$. Anal. Calc.(%) C: 39.11; H, 1.79; N, 4.15. Anal. Enc.(%) C: 39.71; H, 2.01; N, 4.32.

$[(\text{CO})_3(0,2\text{N})\text{Re}(4,4'\text{-bipi})\text{RuCl}(\text{CO})_2(0,2\text{N})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: El mismo tipo de sistema que el empleado para la preparación de los complejos precursores fue utilizado. En este caso se empleó como solvente diclorometano/etanol (90:10). Los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(0,2\text{N})(4,4'\text{-bipi})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(0,2\text{N})$ y AgCF_3SO_3 fueron mezclados en cantidades equimolares y calentados a 60 $^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte. La solución paulatinamente se oscurece y se observa formación de un precipitado blanco de AgCl , el cual fue separado por filtración. La solución fue concentrada en rotavapor a baja temperatura (40-45 $^\circ\text{C}$) y el complejo fue precipitado agregando ciclohexano en frío gota a gota. Los cristales de color café rojizo fueron lavados con una mezcla fría de diclorometano/hexano(1:1), filtrados y secados al vacío.

Rendimiento 76.7 %; IR (KBr) ν (CO): 2054 cm^{-1} , 2031 cm^{-1} , 2007 cm^{-1} , 1982 cm^{-1} , 1933 cm^{-1} , 1917 cm^{-1} , $\nu_{\text{CF}_3\text{SO}_3}$: 1256 cm^{-1} ; Conductividad molar: 198 $\text{mScm}^2\text{mol}^{-1}$. P.F. 235 $^\circ\text{C}(\text{d})$. Anal. Calc.(%) C: 44.53; H, 2.26; N, 5.88. Anal. Enc.(%) C: 44.29; H, 2.46; N, 5.72.

Instrumental: Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro Bruker FT-IFS 66v en disco de KBr. Los espectros de RMN- ^1H fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker de 300 MHz, en soluciones de CDCl_3 a temperatura ambiente, usando TMS como referencia. Los espectros de ultravioleta visible fueron registrados en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160, en celdas de cuarzo a temperatura ambiente en soluciones de acetona, diclorometano y metanol. Las conductividades molares se determinaron en un conductímetro Cole-Palmer 01481 a 25 $^\circ\text{C}$ en soluciones de acetona (10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Las medidas de voltametría cíclica se realizaron en soluciones de acetonitrilo (1×10^{-3} mol/L), usando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte (0.1 mol/L). Los análisis fueron registrados en un potenciostato L.Y.P.M2, un generador de barrido de 3 módulos L.Y.P. y un registrador Houston Omnigraphic 2000. El electrodo de referencia fue de calomelano acuoso saturado, el de trabajo fue un disco de platino y el contraelectrodo fue un alambre de platino. La solución se separó del electrodo de referencia mediante un puente salino que contiene un Vycor. En todas las mediciones, la velocidad de barrido fue de 250 mVs^{-1} . Los potenciales se informaron como $E_{1/2} = 1/2(E_{p_a} + E_{p_c})$, donde E_{p_a} y E_{p_c} corresponden a los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente. Los solventes utilizados en las mediciones espectroscópicas y electroquímicas fueron previamente purificados según técnicas habituales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La solubilidad de los complejos es mediana en solventes tales como acetona, acetonitrilo, etc., pero son prácticamente insolubles en agua. El complejo de renio (I) es estable en solución y en estado sólido. La solución no muestra cambio al menos durante 48 hrs. (UV-Vis). Los sistemas bimetalicos en solución son inestables en presencia de luz. Los valores de conductividad para el complejo monometalico $[\text{Re}(\text{CO})_3(0,2\text{N})(4,4'\text{-bipi})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ muestran una relación 1:1. Para el complejo monometalico de Ru(II) $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(0,2\text{N})$ la conductividad se corresponde con una especie no electrolito y para el complejo bimetalico $[(\text{CO})_3(0,2\text{N})\text{Re}(4,4'\text{-bipi})\text{RuCl}(\text{CO})_2(0,2\text{N})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ el valor es concordante con la presencia de 3 iones. La formulación general propuesta para los productos, es apoyado por análisis elemental.

Los espectros IR muestran un patrón de bandas en la región característica del ligando biquinolínico, que se encuentra aproximadamente desde los 1600 cm^{-1} hacia menores energías. En la zona de los 1600 cm^{-1} se puede observar las bandas características de los grupos ν_{CC} y ν_{CN} , además es posible observar bandas en la región de 1250 cm^{-1} asignadas al estiramiento (ν_{CF}) del CF_3SO_3^- . El espectro del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(0,2\text{N})(4,4'\text{-bipi})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ presenta tres bandas en la región de frecuencias ν_{CO} (figura 2), lo que está de acuerdo con lo esperado para la simetría C_{3v} del complejo con los tres grupos carbonilos en posición facial en la molécula. El ensanchamiento de la banda de menor frecuencia observado esta asociada a una disminución de la simetría del complejo. El fragmento del complejo de rutenio muestra 4 bandas en IR, asociadas a los isómeros *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(0,2\text{N})$ (2050 y 1979 cm^{-1}) y *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(0,2\text{N})$ (2021 y 1936 cm^{-1}). La simetría de ambos isómeros es C_2 , lo que implica que cada

isómero hace un aporte de dos señales se la región del carbonilo.. El fragmento de Ru en el complejo bimetalico puede presentar ambos isómeros, lo que refleja el surgimiento de seis bandas. Las tres bandas mas intensas corresponden al fragmento de renio cuya simetría no ha sufrido modificación. Las tres bandas restantes deberían corresponder a la contribución de los isómeros *cis* y *trans* del fragmento del Ru.

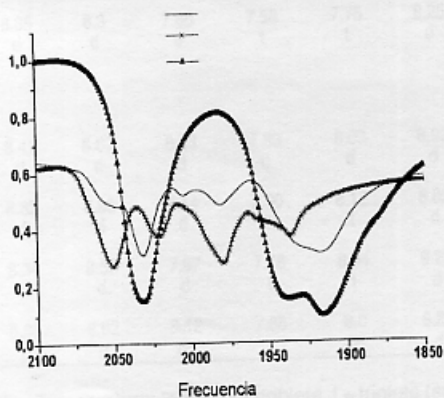


Fig.2. Espectros IR de los complejos monometálicos y bimetalicos

Los resultados obtenidos de los espectros de absorción para los complejos de renio(I) y rutenio(II) son entregados en la Tabla I.

Tabla I

Compuesto	Solvente	$\lambda_{\text{abs}} \text{ nm } (\epsilon, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 10^{-2})$	
		$t_{29}(\text{Re}) \rightarrow \pi(0,2N)$	$t_{29}(\text{Ru}) \rightarrow \pi(0,2N)$
0,2N	CH_2Cl_2	326(0.459)c	343(h)
	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	336	
4,4'-bipi [Re(CO) ₃ (0,2N)(CF ₃ SO ₂) ₂]	CH_2Cl_2	239(0.363)	374(8.1)
	CH_2Cl_2		440(1.5)
Ru(CO) ₂ (0,2N)Cl ₂	CH_2Cl_2	355h	373
	CH_3OH		370
	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	345	365
	CH_2Cl_2	360	380
[Re(0,2N)(4,4-bipi)] ⁺	CH_3OH	360	378
	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	362	378
	CH_2Cl_2		374
	CH_3OH	360	373
[Re(0,2N)(4,4-bipi)Ru(0,2N)] ²⁺	CH_3OH		373
	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$		373
			432

c = 10⁻³ moles/L ; h = hombro

Bajo 400 nm se observan bandas que corresponderían a transiciones intraligando, $p\epsilon p^*$ para el ligando 0,2N. La asignación esta basada en la similitud de esta banda con la observada para el ligando no coordinado. La figura 3 resume el comportamiento de los complejos

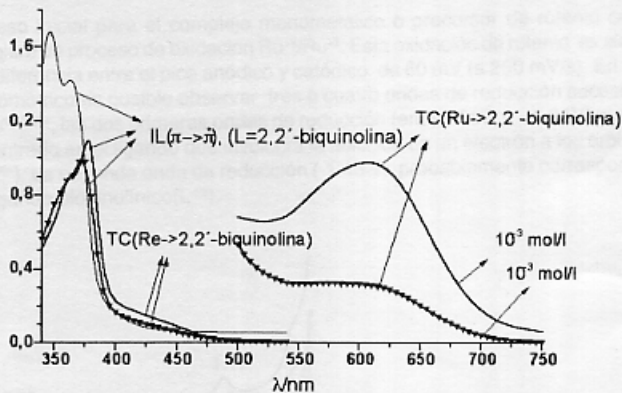


Fig. 3. Espectros Uv-Visible de los complejos monometálicos y bimetalicos

Sobre los 400 nm es posible observar para todos los complejos que contienen 2,2'-biquinolina la presencia de una banda hombro de baja intensidad que se desplaza a mayor energía con el aumento de la polaridad del solvente. La intensidad, energía y el desplazamiento hacia menores longitudes de onda en medios mas polares que muestra esta banda, es consistente con una transición de transferencia de carga del metal al ligando (TCML) (figura 3). La banda TCRe->0,2N es observada como un hombro en la zona de 430-450 nm para los complejos monometálicos de renio y bimetalico. Para el complejo monometálico de rutenio y del complejo bimetalico, es posible observar una señal entre 540-600 nm aproximadamente, que es asignado a una TCML Ru \rightarrow 0,2N.

La interpretación del espectro de resonancia magnética nuclear protónica en el complejo bimetalico se realizó sobre la base de asignaciones de señales realizadas previamente para los ligandos y compuestos precursores^{26,27}. Las designaciones protónicas para la interpretación de los espectros son entregadas en la figura 4 y la Tabla II resume los datos de RMN-¹H.

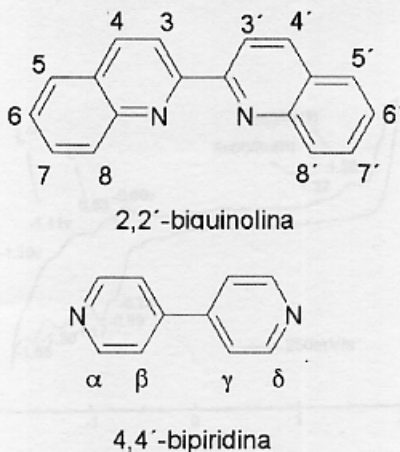


Fig.4. Ligandos con designaciones de protones

Tabla II

Complejos	L 0,2N				L 4,4'-bipi					
	H3,3'	H4,4'	H5,5'	H6,6'	H7,7'	H8,8'	H α	H β	H γ	H δ
0,2N	8.85 d	8.3 d	7.86 d	7.58 t	7.75 t	8.25 d				
4,4'-bipi							8.74 d	7.54 d		
ReL(CO) ₃ CF ₃ SO ₃	8.41 d	8.67 d	8.03 d	7.83 d	8.03 d	8.92 d				
[ReL(CO) ₃ L']CF ₃ SO ₃	8.82 d	8.88 d	8.14 d	7.90 t	8.12 t	8.82 d	7.30 d	7.26 d	7.51 d	8.72 d
[Ru(CO) ₂ LCl ₂]	8.34 d	8.55 d	7.97 d	7.78 t	8.04 t	9.25 d				
[ReL(CO) ₃ L' Ru(CO) ₂ LCl] ²	8.85 d	8.82 d	8.12 dd	7.86 t	8.0 dd	9.21 d	7.44 d	7.29 d	7.51 d	8.82 d

δ en ppm. Solvente: CDCl₃. Temperatura: 298 K. d = doblete, t = triplete (seudo triplete observado para un doblete doblete teórico, dd = doblete doblete, s = singlete. m = multiplete. L = 0,2N y L' = 4,4'-bipi

La presencia de dos grupos de protones diferentes en los complejos [ReL(CO)₃L'](CF₃SO₃), permiten diferenciar con bastante facilidad las señales provenientes del ligando (0,2N) y del grupo espaciador 4,4'-bipi

El ligando biquinolínico presenta seis señales características, las cuales pueden ser fácilmente asignadas por comparación con el espectro ¹H-RMN del ligando 0,2N no coordinado: dos dobletes característicos para un acoplamiento de tipo AB entre los protones H_{3,3'}, H_{4,4'}, dos dobletes para los protones H_{5,5'} y H_{8,8'} y dos seudo tripletes para los protones H_{6,6'} y H_{7,7'} producto del acoplamiento con valores de J muy similares de estos protones con los protones vecinos H_{5,5'}, H_{7,7'} y H_{5,5'} y H_{6,6'}.

En general en los complejos monometálicos de Re y Ru, los protones del ligando (0 2N) se desplazan a bajo campo respecto del ligando libre. Esto debido a que la coordinación al metal disminuye la densidad electrónica en el ligando. La presencia de efectos estéricos, la naturaleza de los ligandos espectadores y la naturaleza del metal hacen que surjan desplazamientos aleatorios cuando se comparan los diferentes complejos. Consecuentemente la asignación de las señales para el complejo bimetálico no es fácil, sin embargo es posible detectar algunos grupos de señales provenientes de ambos fragmentos monometálicos y de los grupos espaciadores.

Tabla III

L (0 2N)	L' (4,4'-bipi)	E _{1/2} (V)			
		L ^{0/-}	L ^{+/2}	Ru ^{3+/2+}	Re ^{2+/1(+)}
[L(CO) ₃ Re-L']*		-0.73	-0.90	-1.22*	1.49
[L(CO) ₃ Re-L' - RuL(CO) ₂ Cl] ²		-0.67	-0.9	-1.57*	1.22
		-0.63			
		-0.87			
[RuL(CO) ₂ Cl]CF ₃ SO ₃ ⁽²⁰⁾		-1.01		-1.45	1.14
		-0.87			

(*) : pico anódico.

La Tabla III muestra la conducta electroquímica mostrada por el complejo monometálico de renio, el bimetalico y el complejo $[\text{Ru}(0,2\text{N})(\text{CO})_2\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$, usado en reemplazo del complejo $[\text{Ru}(0,2\text{N})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ que no es soluble en acetonitrilo. Las propiedades redox del sistema bimetalico pueden ser fácilmente comprendidas por comparación con sus precursores monometalicos.

Un proceso inicial para el complejo monometálico o precursor de rutenio centrado en 1,14 V versus SCE, sugiere un proceso de oxidación $\text{Ru}^{+3}/\text{Ru}^{+2}$. Esta oxidación de rutenio es electroquímicamente reversible, con diferencia entre el pico anódico y catódico de 60 mV (a 250 mV/s). En el otro extremo del perfil voltamperométrico es posible observar tres o cuatro ondas de reducción sucesivas. De acuerdo a estudios previos^{28,29,31}, las dos primeras ondas de reducción (entre -0,87 y -1,01V) pueden ser atribuidas a un proceso centrado en el ligando que involucra la adición de un electrón a los orbitales p^* del ligando biquinolínico (L^0). La segunda onda de reducción (-1,45 V) probablemente corresponde a una segunda reducción del ligando biquinolínico (L^{-2}).

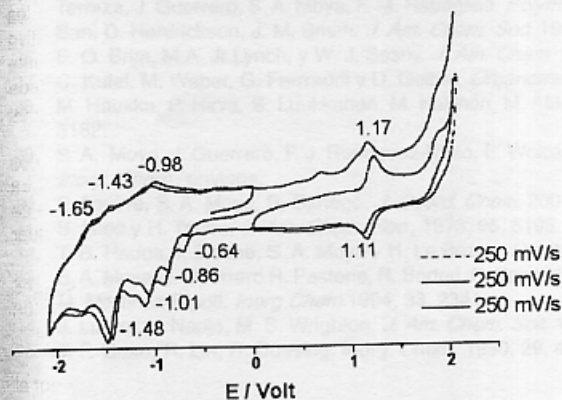


Fig. 5. Voltamograma cíclico de complejo $[\text{Ru}(2,2'\text{-biquinolina})(\text{CO})_2\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$

Los complejos mono y bimetalico de renio presentan un par iónico irreversible en la zona anódica (1,84 /1,46 V) esperado para la oxidación $\text{Re(I)}/\text{Re(II)}$ y entre tres a cuatro ondas de reducción. Las dos primeras ondas reversibles (-0,73 y -1,23 v) pueden ser atribuidas a un proceso centrado en el ligando (L^0)^{30,29}. Para las ondas de reducción centradas a -1,22 y -1,57 V, dos procesos pueden ser probables: (i) una reducción centrada en el metal $\text{Re(I)}/\text{Re(0)}$ y (ii) una segunda reducción del ligando 2,2'-

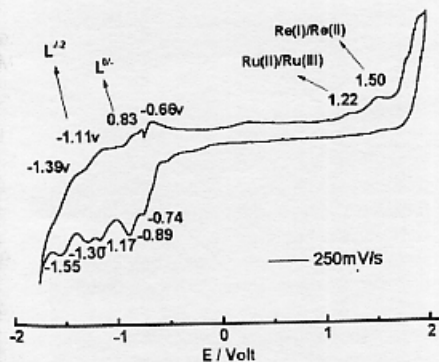


Fig. 6. Voltamograma cíclico de $[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-biquinolina})4,4'\text{-bipiridina-Ru}(\text{CO})_2(2,2'\text{-biquinolina})\text{Cl}]\text{-}2$

biquinolina²⁴. Para el primer caso existen antecedentes^{4,33,34} que respaldan la reducción Re(I)/Re(0). Para el caso(II) existen estudios^{33,34} que muestran que la reversibilidad de la reducción argumenta en contra del par iónico Re(I)/Re(0) y asigna al par iónico L⁻² como un proceso mas convincente. Aparentemente, el sistema π de la 2,2'-biquinolina es suficientemente extendido para soportar dos reducciones sucesivas antes que ocurra la reducción del ligando puente^{24, 29}

En el complejo bimetalico se pueden observar los mismos pares iónicos asignados para las oxidaciones de rutenio y renio en los sistemas monometalicos (Fig.6). El complejo bimetalico muestra además una reducción adicional a potenciales menos negativos(-0.66/-0.74 V). Esta primera reducción ha sido tentativamente asignada a la reducción del grupo espaciador^{24,34}, sin embargo, una asignación definitiva esta pendiente pues no es descartable que pudieran corresponder a una reducción de los ligandos 0,2N, que por efecto de la formación del complejo bimetalico se desplacen a potenciales mas positivos. Sin embargo, la presencia de la señal a -0.63V en el complejo bimetalico es una fuerte indicación que es el ligando puente el que esta sufriendo la reducción. Esta señal es vista en el complejo bimetalico como consecuencia del drenaje electrónico que ejercen los dos centros metalicos. En los complejos monometalicos esta banda no es observada porque debe ocurrir a un potencial mas negativo quedando probablemente oscurecida por las bandas de los otros ligandos, lo cual se debe probablemente a que la presencia de un único centro metalico no ejerce un poder orientador de electrones como sucede en el complejo bimetalico.

En conclusión el sistema bimetalico formado genera una rica química electrónica donde los dos centros metalicos muestran potenciales que les permite ser individualizados separadamente. La coordinación al metal de los ligandos disminuye la densidad electrónica en ellos, permitiendo que se generen claras transiciones de TCML lo que permite suponer que dichos compuestos podrían actuar como potenciales catalizadores térmicos o fotocatalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a DICYT-USACH y a FONDECYT-Chile(proyecto 1020076) por el financiamiento otorgado

BIBLIOGRAFÍA

1. J. K. Hino, L. Della, W. Dressick, B. P. Sullivan. *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 1072.
2. B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1244.
3. J. Hawecker, J. M. Lehn, R. Ziessel. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 536.
4. J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 952.
5. A. Juris, S. Campagna, V. Balzani, G. Gremaud, A. Von Zelewsky. *Inorg. Chem.* 1988, **27**, 3652.
6. A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.* 1980, **84**, 85.
7. P. Belser, A. V. Zelewsky, *Helv. Chim. Acta.* 1980, **63**, 1675.
8. a) G. Gremaud, A. V. Zelewsky, *Helv. Chim. Acta.* 1988, **71**, 1108. b) J. Guerrero, O. E. Piro, E. Wolcan, M. R. Feliz, G. Ferraudi, S. A. Moya. *Organometallics* 2001, **20**, 2842. c) G. Ferraudi, M. R. Feliz, E. Wolcan, I. Hsu, S. A. Moya, J. Guerrero. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 4929.
9. S. M. Woessner, J. B. Helms, J. F. Houlis, B. P. Sullivan. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 4380.
10. C. M. Pantigliaoni, S. Chodorowky-Kimer, J. A. Trammell, T. J. Meyer. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 1193.
11. J.P. Sauvage, J. P. Collin, J.C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni. *Chem. Rev.* 1994, **94**, 993.
12. M. A. Fox, M. Chanon (eds.), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
13. H. Kunkely, A. Merz y A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 7241.
14. K. Kalyanasundaram; *Photochemistry in Microheterous Systems*, Academic Press, New York, 1987.
15. F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky; *Coord. Chem. Rev.* 1988, **84**, 5.
16. K. Kalyanasundaram; *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, 1992.
17. J. R. Shoonover, G. F. Strouse, R. B. Dyer, W. D. Bates, P. Chem, T. J. Meyer; *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 273.

18. S.A. Moya, R. Sariago, P.Aguirre, R. Sartori y P. Dixneuf *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1994, **104**, 19; A.J. Pardey, M. Fernández, M. Canestrari, P. Baricelli, E. Lujano, C. Longo, R. Sartori y S. A. Moya, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1999, **67**, 325.; C. V. Krishnan, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 2141.
19. C. V. Krishnan, B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 2005.
20. M. M. Taqui Khan, R. M. Naik, *J. Mol. Catal.* 1989, **54**, 139.
21. M. M. Taqui Khan, H. C. Bajac, M. R. H. Siddiqui, *J. Mol. Catal.* 1988, **44**, 279.
22. M. Graciani, C. N. Rao, "Advanced in Catalyst Design". Word Scientific Publishing. Singapore, 1991.
23. J. P. Collman, L. S. Hegeus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry". University Science Book. California, 1980.
24. R. Lin, T. F. Guarr. Y. Fu, y C. Brock. *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 4346.
25. C. Terraza, J. Guerrero, S. A. Moya, F. M. Rabagliati, R. Quijada, *Polimer Bull.* 1998, **40**, 27 y C. Terraza, J. Guerrero, S. A. Moya, F. M. Rabagliati. *Polymer Bulletin*, 1998, **41**, 669; H. D. Kaensz, R. Ban, D. Herdrickson, J. M. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**, 2844.
26. E. O. Brim, M.A. Jr Lynch, y W. J. Sesny. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, **76**, 3831.
27. C. Kotal, M. Weber, G. Ferraudi y D. Gelber. *Organometallics*, 1985, **4**, 2161.
28. M. Haukka, P. Hirva, S. Luukkanen, M. Kallinen, M. Ahlgrén, T.Pakkanen. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 3182.
29. S. A. Moya, J. Guerrero, F. J. Rodriguez-Nieto, E. Wolcan y M. R. Félix-R. F. Baggio, M. T. Garland. *Inorg. Chem.*, enviada.
30. P. Aguirre, S. A. Moya, R. Sariago. *J. Coord. Chem.* 2001, **54**, 401.
31. S. Isied y H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 8198.
32. T. B. Hadda, I. Zidane, S. A. Moya y H. Le Bozec, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1823.
33. S. A. Moya, J. Guerrero R. Pastene, R. Sartori, R. Schmidt, R. Sariago, J. Sanz-Aparicio, J. Fonseca, M. Martinez-Ripoll, *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 2341.
34. J. Luong, L. Nadjo, M. S. Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 5790.
35. T. F. Guarr, R. Lin, R. Duesing. *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 4169.