

UCH-FC
1AB-Q
MS28
C↓

REDUCCION ELECTROQUIMICA DE HEXACARBONILOS
DE CROMO, MOLIBDENO Y TUNGSTENO EN AMONIACO LIQUIDO

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento
parcial de los requisitos para optar al grado de Magister en
Ciencias Químicas.

FACULTAD DE CIENCIAS

POR

MARIA ALEJANDRA MELO BENAVIDES

1987

01-0219046

Patrocinante Dr. JORGE VALENZUELA

Directores Dr. FRANCISCO URIBE

Dr. JUAN LUIS GAUTIER



02287

Esta Tesis fué realizada en el Laboratorio de EPR del Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, bajo la dirección de los doctores Francisco Uribe y Juan Luis Gautier.

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias
que la Tesis de Magister presentada por la candidata:

MARIA ALEJANDRA MELO BENAVIDES

ha sido aprobada por la comisión informante de Tesis como
requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas.

Patrocinante

Dr. Jorge Valenzuela

Director

Prof. Dr. Juan Luis Gautier

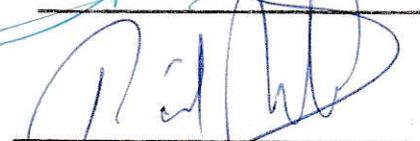
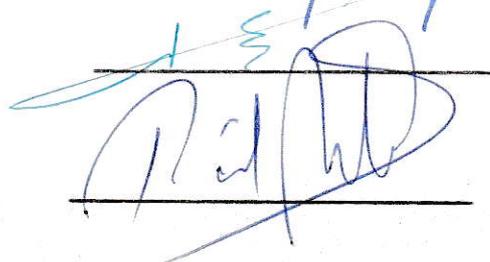
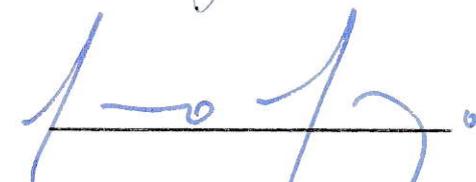
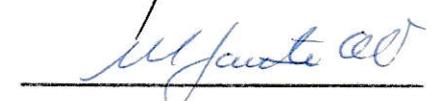
Comisión informante de Tesis:

Profesora María Angélica Santana

Dr. Guillermo González

Dr. Ramón Latorre

Dr. Raúl Morales



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos a todas las personas que, de una u otra forma, me han brindado su apoyo y comprensión durante el desarrollo de este trabajo. En forma especial quiero destacar:

- Al doctor JORGE VALENZUELA por su constante apoyo y confianza al patrocinar este trabajo.
- Al doctor FRANCISCO URIBE quien a pesar de encontrarse trabajando en el extranjero siguió prestando su colaboración en esta tesis.
- Al doctor JUAN LUIS GAUTIER, por su constante preocupación y ayuda en todos los aspectos del trabajo realizado.
- A la doctora SONIA MARTINEZ, quien estuvo siempre presente en los momentos difíciles de la realización de este trabajo.
- A los ingenieros señores BERNARDO IBARRA y MARIANO MENDEZ, del "TALLER DE APOYO" del Departamento de Química de la Facultad de Ciencia de la Universidad de Santiago.
- A mis colegas y amigos de ambas Universidades por su desinteresada colaboración.

A mi Esposo e Hijos

I N D I C E

RESUMEN

CAPITULO I

INTRODUCCION	1
--------------	---

CAPITULO II

Materiales y Métodos	9
2.1 Materiales e Instrumentación	9
2.1.1. Reactivos	9
2.1.2. Celdas electroquímicas	13
2.1.3. Electroodos	16
2.1.4. Instrumentación Electroquímica	19
2.1.5. Obtención de espectros infrarojos	19
2.1.6. Obtención de $[K(K-2.2.2)]_2[M(CO)_5]$	20
2.2 Métodos electroquímicos	20
2.2.1. Voltametría cíclica	21
2.2.2. Cronoamperometría	24
2.2.3. Coulometría a potencial controlado	25
2.3. Simulación digital	26

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1	Reducción electroquímica de $M(CO)_6$	37
3.1.1.	Voltametría cíclica de $Cr(CO)_6$	37
3.1.2.	Voltametría cíclica de $Mo(CO)_6$	44
3.1.3.	Voltametría cíclica de $W(CO)_6$	47
3.2.1.	Coulometría de $Cr(CO)_6$	56
3.2.2.	Coulometría de $Mo(CO)_6$	60
3.2.3.	Coulometría de $W(CO)_6$	62
3.3	Análisis del mecanismo de la reducción electroquímica de los hexacarbonilos del grupo 6	64
3.4	Diagnóstico de la etapa determinante de la velocidad	68
3.5	Simulación digital de voltametría cíclica de $M(CO)_6$	70
3.6	Mecanismo de la reacción de reducción de los hexacarbonilos del grupo 6	83
3.7	Electrosíntesis de carbonilmetalatos	88
3.8	Análisis de espectros infrarrojos de los carbonilmetalatos.	92

CAPITULO IV

Conclusiones 100

BIBLIOGRAFIA 103

APENDICE I

Criterios de diagnóstico por voltametría cíclica 113

APENDICE II

Programas de computación 116

INDICE DE FIGURAS

1-1	Voltamograma cíclico de KI 0,1M en amoníaco líquido.	6
2-1	Línea de vacío para purificación y manipulación de amoníaco líquido.	10
2-2	Celda electroquímica de un compartimiento.	14
2-3	Celda electroquímica de tres departamentos.	15
2-4	Barrido de potencial y voltamograma cíclico obtenido.	23
2-5	Perfil de concentraciones para la simulación de transporte de masa en solución.	29
3-1	Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido.	38
3-2	Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en NH_3 líquido a diferentes velocidades de barrido	41
3-3	Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a $0,5 \text{ Vs}^{-1}$	42
3-4	Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido sobre electrodos de platino y de carbono vítreo.	43
3-5	Voltamogramas cíclicos de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido	45
3-6	Voltamogramas cíclicos de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido a diferentes velocidades de barrido.	48

3-7	Voltamogramas cíclicos de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $0,5 \text{ Vs}^{-1}$	49
3-8	Voltamogramas cíclicos de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en amoniaco líquido sobre electrodos de platino y de carbono vítreo.	50
3-9	Voltamogramas cíclicos de $\text{W}(\text{CO})_6$ en amoniaco líquido	51
3-10	Comparación de voltamograma cíclico de $\text{W}(\text{CO})_6$ en amoniaco líquido a diferentes velocidades de barrido.	54
3-11	Voltamogramas cíclicos de $\text{W}(\text{CO})_6$ a $0,5 \text{ Vs}^{-1}$	55
3-12	Voltamogramas cíclicos de $\text{W}(\text{CO})_6$ sobre electrodos de platino y de carbono vítreo.	57
3-13	Dependencia de la corriente con la carga de coulometría a potencial controlado de $\text{Cr}(\text{CO})_6$	59
3-14	Dependencia de la corriente con la carga en coulometría a potencial controlado de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	61
3-15	Dependencia de la corriente con la carga en coulometría a potencial controlado de $\text{W}(\text{CO})_6$.	63
3-16	Curva de trabajo ΔE_p vs $\text{Log } \Psi$	73
3-17	Transiente corriente-tiempo de $\text{Cr}(\text{CO})_6$	74
3-18	Transiente corriente-tiempo de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	75
3-19	Transiente corriente-tiempo de $\text{W}(\text{CO})_6$	76
3-20	Comparación de voltamograma cíclico de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ con los resultados obtenidos por simulación digital.	80

3-21	Comparación de voltamograma cíclico de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ con los resultados obtenidos por simulación digital.	81
3-22	Comparación de voltamograma cíclico de $\text{W}(\text{CO})_6$ con los resultados obtenidos por simulación digital.	82
3-23	Espectros IR de productos e intermedarios aislados de la reducción electroquímica de $\text{W}(\text{CO})_6$	86
3-24	Espectros IR de $[\text{K}(\text{K}-2.2.2)]_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ y $[\text{K}(\text{K}-2.2.2)]_2\text{W}(\text{CO})_5$	99

INDICE DE TABLAS

2-1	Solubilidades molares de haluros de metales alcalinos en amoníaco líquido.	12
3-1	Resultados de voltametría cíclica para reducción de $\text{Cr}(\text{CO})_6$	39
3-2	Resultados de voltametría cíclica para reducción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	46
3-3	Resultados de voltametría cíclica para reducción de $\text{W}(\text{CO})_6$	53
3-4	Resultados de electrólisis a potencial controlado de los hexacarbonilos de metales del grupo 6	58
3-5	Resultados de voltamogramas cíclicos de $\text{M}(\text{CO})_6$ en THF y amoníaco líquido.	65
3-6	Comparación de valores experimentales con criterios de diagnóstico para mecanismo con dos reacciones de transferencia de carga sucesivas.	71

3-7	Parámetros empleados en simulación digital de voltametría cíclica de $M(CO)_6$	79
3-8	Electrolisis a potencial controlado de $M(CO)_6$	89
3-9	Principales absorciones de estiramiento del grupo carbonilo en el IR para sales de carbonilmetalatos del grupo 6	95
3-10	Principales absorciones de estiramiento del grupo carbonilo en el IR para sales encriptadas de carbonilmetalatos del grupo 6.	98

GLOSARIO

EiCErC = transferencia de carga irreversible, reacción química,
transferencia de carga reversible, reacción química.

HMPA = Amida hexametilfosfórica

AgQRE = Electrodo de referencia de plata

K-2.2.2. = KRIPTOFIX 2.2.2. = 4,7,13,16,21,24 - Hexaoxa -1,10-diaza-
bicyclo-(8,8,8)-hexacosan).

THF = tetrahidrofurano

E_i = Potencial inicial en voltametría cíclica

E_λ = Potencial de inversión en voltametría cíclica

E_{pa} = Potencial de pico anódico en voltametría cíclica

E_{pc} = Potencial de pico catódico en voltametría cíclica

i_{pa} = Densidad de corriente de pico anódico en voltametría
cíclica.

- i_{pc} = Densidad de corriente de pico catódico en voltametría cíclica
- v = Velocidad de barrido en potencial en voltametría cíclica
- EC = Transferencia de carga, reacción química
- α = Coeficiente de transferencia de carga
- k° = Constante de velocidad heterogénea
- E° = Potencial estándar
- edv = Etapa determinante de la velocidad.

R E S U M E N

Se estudió la electroreducción de los hexacarbonilos del grupo 6 en amoníaco líquido, proponiéndose un mecanismo para dicho proceso. Se muestra que la reacción de reducción electroquímica de dichos compuestos en amoníaco líquido provee una vía alternativa de gran interés frente a las convencionales para la síntesis de los carbonilmetalatos de cromo, molibdeno y tungsteno.

La determinación de los parámetros electrocinéticos de la reducción electroquímica de estos hexacarbonilos fue lograda mediante la utilización de voltametría cíclica, cronoamperometría, y coulometría a potencial controlado.

El mecanismo reaccional propuesto considera una primera transferencia de carga irreversible, seguida de una rápida reacción de dimerización y una segunda transferencia de carga reversible. El dianión monomérico, formado en la segunda etapa de transferencia de carga reaccionaría con el catión potasio proveniente del electrolito soporte. Para todos los casos estudiados el proceso de reducción electroquímica seguiría el mismo mecanismo de tipo $EiCErC$.

El estudio mediante simulación digital de las repuestas voltamétricas, basada en los parámetros electrocinéticos obtenidos experimentalmente, está de acuerdo con el mecanismo postulado.

La electrosíntesis de los carbonilmetalatos correspondientes permitió la obtención de productos de alta pureza, con rendimientos superiores al 80%. Se sintetizó como derivados los criptatos de los carbonilmetalatos de molibdeno y tungsteno. Los productos y sus derivados fueron identificados mediante espectroscopía infraroja.

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

Es conocido que los carbonilmetalatos son intermediarios versátiles y reactivos en una gran variedad de reacciones donde participan compuestos organometálicos de metales de transición (1-3), como por ejemplo en la investigación de la química del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (reactivo de Collman), que ha estimulado el desarrollo de rutas de síntesis del dianion tetracarbonilferrato (4). Por otra parte, estos compuestos son de mucho interés como intermediarios en catálisis homogénea (5-6), como sustratos fotoactivos (7-8) y como modelos para el estudio de apareamiento iónico en solución (9-10).

En general, los aniones de los carbonilos metálicos presentan características de especies "super reducidas", ya que los metales de transición que los conforman muestran estados de oxidación extremadamente bajos. Si se revisa la literatura, puede constatarse que se ha estudiado la reducción química de carbonilos neutros y sus aniones desde 1950. Como agentes reductores se han empleado metales alcalinos en diferentes solventes tales como: amoníaco líquido, amida hexametilfosfórica, naftaleno-tetrahidrofurano y

benzofenona - dioxano; generando altos rendimientos de los correspondientes productos [2-4].

La reducción de carbonilos metálicos mono y polinucleares tales como: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con metales alcalinos o amalgamas de metales alcalinos en diferentes solventes fue investigada por el grupo de Hieber en 1950(11). En 1951 se logró la reducción cuantitativa mediante el empleo de sodio en amoníaco líquido (12).

La reducción de los hexacarbonilos del grupo 6 solo fué posible en 1955 , cuando Behrens (13) logró obtener el pentacarbonilcromato tratando hexacarbonilo de cromo con solución de sodio en amoníaco líquido. Más adelante este mismo grupo pudo obtener los pentacarbonilmetalatos $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ y $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ (14). Los rendimientos de estas reacciones son inferiores al 30%, debido a la formación de otras especies reducidas tales como $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$, $\text{Na}_4[\text{M}(\text{CO})_4]$ y acetilendiolato de sodio. Los aniones $[\text{M}(\text{CO})_5]^{-2}$, $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{-2}$ y $[\text{M}(\text{CO})_4]^{-4}$ (M=Cr, Mo o W), han sido sintetizados mediante diversas técnicas no electroquímicas(12-24). La reducción de hexacarbonilos con amalgama de cesio origina carbonilmetalatos de cesio contaminados con mercurio e insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos (20). Con las amalgamas de sodio y potasio se obtienen los iones

$[M_2(CO)_{10}]^{-2}$, o mezclas de $[M(CO)_5]^{-2}$ y $[M_2(CO)_{10}]^{-2}$ para el caso del W, contaminados con mercurio (20,23).

En 1977, Ellis y colaboradores (23) informaron de la obtención del dianión pentacarboniltungstato $Na_2W(CO)_5$, por reducción de $W(CO)_6$ con sodio metálico, usando como solvente la amida hexametilfosfórica (HMPA). Este método presenta considerables dificultades para aislar el producto, el cual es sensible a la humedad, al oxígeno y a la luz.

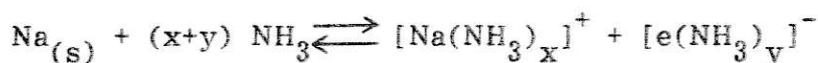
La síntesis más satisfactoria hasta la fecha, es la que utiliza la reducción de los aminocomplejos $[M(CO)_5(N Me_3)]$ ($M=Cr, Mo, W$) con naftalenida sódica en tetrahidrofurano (24).

El interés de usar amoníaco líquido en este tipo de reacciones de síntesis, como solvente alternativo con respecto a los tradicionales, se basa en sus propiedades, tales como:

- Puede purificarse fácilmente y posee baja viscosidad.
- Presenta una constante dieléctrica de 22,7 a $-50^{\circ}C$ que, comparada con la del agua (81,7 a $18^{\circ}C$), le confiere propiedades solvatantes similares a este solvente, pero con una actividad protónica mucho menor (27).

- Su rango líquido a presión atmosférica es de - 78 a -33°C, lo que hace posible la preparación y aislación de complejos a bajas temperaturas.
- El fuerte carácter reductor de las soluciones de metales alcalinos en amoníaco líquido es muy adecuado para la obtención de carbonilos metálicos con estados de oxidación muy bajos.
- Su conductividad específica ($1 \cdot 10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) determina que las soluciones de especies iónicas en amoníaco líquido se comporten como electrolitos débiles. (27)

La capacidad del amoníaco líquido para disolver reversiblemente los metales alcalinos y alcalinotérreos es quizás la más notable de sus propiedades (25-27). Estas soluciones de metales, de color azul intenso, poseen una fuerte banda de absorción en el IR (con un máximo a 1500 nm), que es independiente de la naturaleza del metal disuelto, lo que sugiere que la luz es absorbida por una sola especie común en todas las soluciones. La hipótesis de Kraus (28), base de todos los modelos, establece que los metales alcalinos y alcalinotérreos en amoníaco líquido se disuelven generando electrones solvatados, los cuales ocupan las cavidades formadas por moléculas de solvente. La reacción que muestra la disolución de la red metálica es:



Estos electrones solvatados pueden también ser generados electroquímicamente mediante control de potencial tanto en amoníaco líquido como en otros solventes (dimetilsulfóxido y carbonato de propileno. (30))

En los últimos años se han efectuado estudios electroquímicos en amoníaco líquido (29-30) observándose las siguientes ventajas; con respecto al sistema en el solvente agua:

- Tiene gran capacidad para estabilizar los electrones solvatados durante varios días (en el agua éstos poseen una vida media del orden de los nanosegundos).
- El rango de potencial útil en dicho solvente es de aproximadamente 3V, extendiéndose a valores muy negativos dado que, a diferencia del agua, no está limitado por la reducción del protón. (Fig. 1-1).
- Es un medio aprótico de utilidad para el estudio de anión radicales u otros intermediarios generalmente inestables en otros solventes.
- La baja temperatura del amoníaco líquido hace más lenta la cinética de las reacciones químicas que acompañan a los procesos electroquímicos (31-40), lo que es de interés porque permite estudiar dichas reacciones acopladas.

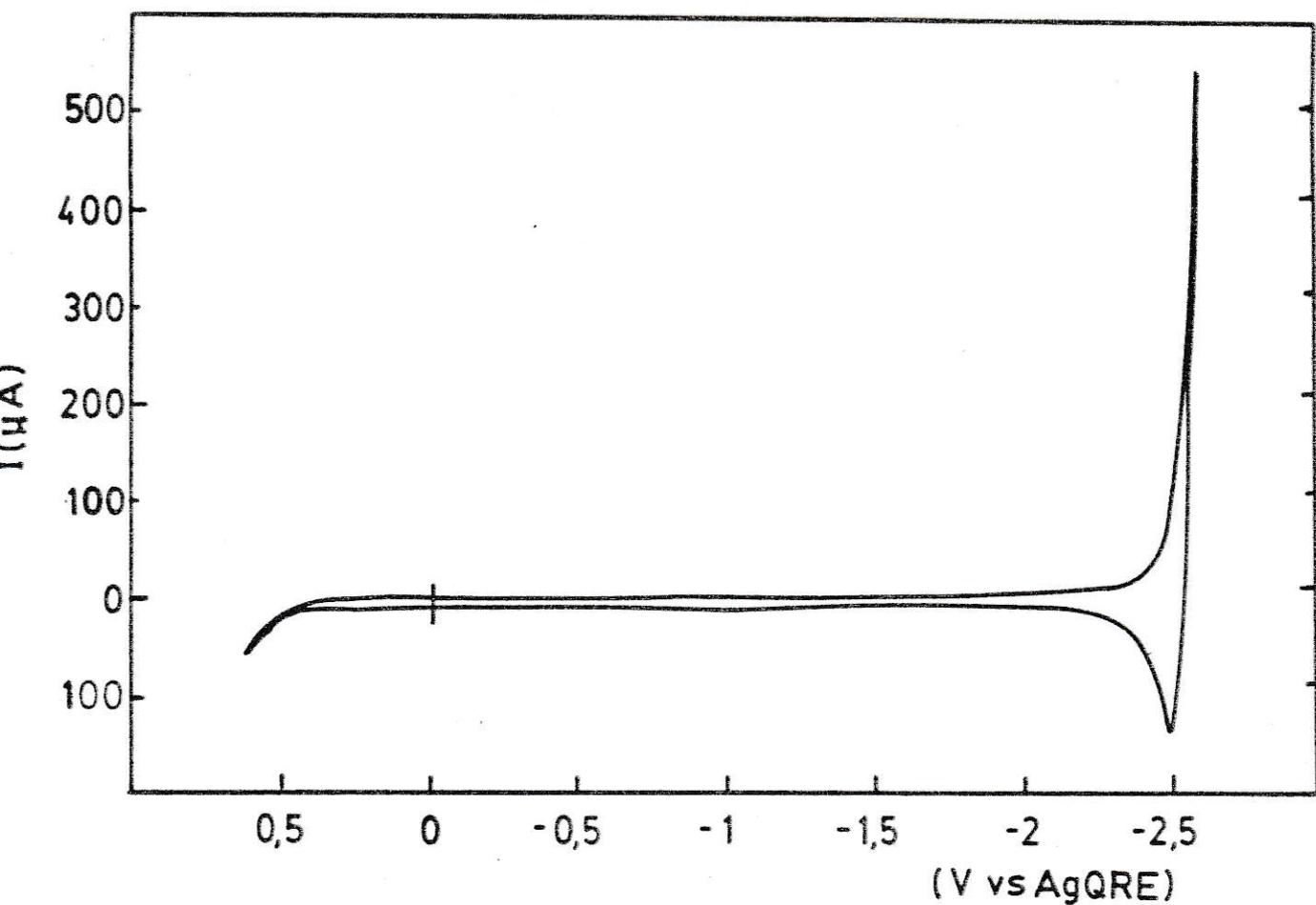


FIG. 1-1 : Voltamograma cíclico de una solución de KI 0,1 M en amoníaco líquido a -55°C . Electrodo de platino, $v=0,2 \text{ Vs}^{-1}$.

Límite catódico: electrogeneración reversible de electrones solvatados. ($-2,5 \text{ V/AgQRE}$)

Límite anódico: oxidación del electrolito soporte (I^{-} a I_2) ($0,5 \text{ V/AgQRE}$)

Estos antecedentes justifican ampliamente la utilidad del amoníaco como un medio electrolítico en el cual estudiar procesos redox utilizando técnicas electroquímicas adecuadas tanto a la electrosíntesis de compuestos, como el estudio de sus mecanismos reaccionales.

Las primeras publicaciones referentes a reducción electroquímica de carbonilos metálicos, indican el empleo de electrodos de mercurio (41-42), lo que introduce la posibilidad de que los resultados hayan sido alterados por la formación de enlaces metal-mercurio entre el electrolito y el electrodo de trabajo. Posteriormente, Pickett y Pletcher (43-44) estudiaron la reducción de los carbonilos de algunos metales de transición (tales como Cr, Mo, W, V, Mn, Fe) sobre electrodo de platino, en tetrahidrofurano, acetonitrilo, diclorometano y NN-dimetilformamida llegando a postular el mecanismo reaccional vía un electrón. Hasta la fecha los estudios de electroreducción de compuestos inorgánicos en amoníaco líquido son muy reducidos. Se conocen solo estudios electroquímicos de reducción de O_2 y CO_2 (48)

Según Pickett y Pletcher (43), en los procesos de síntesis de compuestos organometálicos, la vía electroquímica presentaría ventajas frente a los métodos químicos tradicionales, debido a:

- Mediante el potencial aplicado es posible controlar o variar el número de electrones transferidos.

- El electrodo puede intercambiar simplemente un electrón con la molécula organometálica, mientras la mayoría de los reactivos redox forman enlace con los metales de transición, o actúan frente a ellos como nucleófilos o electrófilos.
- Las técnicas electroquímicas proporcionan mucha información acerca de la transferencia electrónica y las reacciones químicas acopladas.

OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO

Sobre la base de lo anteriormente expuesto, se ha considerado de importancia el estudio de la electroreducción de los hexacarbonilos del grupo 6 y la búsqueda de una vía alternativa para la electrosíntesis de los carbonilmetalatos correspondientes. En consecuencia los objetivos de esta tesis son:

- Electrosíntesis de carbonilmetalatos del grupo 6.
- Estudio del proceso de reducción electroquímica de los hexacarbonilos de cromo, molibdeno y tungsteno en amoníaco líquido.
- Formulación de un mecanismo para dicha electroreducción.

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

2.1. MATERIALES E INSTRUMENTACION

2.1.1. REACTIVOS

AMONIACO: el amoniaco fué proporcionado por LIQUID CARBONIC en cilindros de 9 kg. En todos los experimentos se usaron técnicas de vacío para purificar el solvente de trazas de agua y oxígeno (21, 28, 40-42) (Fig. 2-1).

El amoniaco se destila al vacío (10^{-5} torr) sobre trocitos de sodio metálico en la trampa T_1 . El metal disuelto en amoniaco forma una solución azul característica (electrones solvatados) la cual reduce las trazas de agua presentes. El hidrógeno formado a partir de esta reacción se retira evacuando el sistema. La solución se mantiene a baja temperatura (-70 a -50°C) en un baño con mezcla refrigerante de hielo seco-isopropanol. Después de 24 horas, el NH_3 se redestila en una segunda trampa, T_2 , que también contiene trocitos de

sodio, y se deja doce horas en contacto para minimizar el contenido de agua. Después de este proceso el solvente está listo para ser usado, y es transferido a la celda electroquímica mediante destilación a través de la salida C de la línea de vacío.

ELECTROLITO SOPORTE: Se empleó ioduro de potasio (Puratronic, Johnson Matthey Chemicals Limited, England) como electrolito soporte, el cual se secó a 110°C (al menos durante 24 horas antes de cada experimento). Se eligió esta sal frente a otros haluros alcalinos en atención a su elevada solubilidad en amoníaco líquido. (45-57)

La tabla (2-1) muestra las solubilidades de algunos compuestos en este solvente. Los bromuros y ioduros alcalinos son útiles como electrolito soporte en NH_3 , dado que sus solubilidades son mayores que 0,1 M, la concentración usada con mayor frecuencia en nuestros experimentos electroquímicos.

Las coulometrías en soluciones que contienen bajas concentraciones de electrolito soporte requieren períodos de tiempo muy largos, que no son convenientes debido al riesgo de descomposición, difusión y reacción de los productos generados en compartimientos separados.

TABLA 2-1

Solubilidades molares de algunos haluros de metales alcalinos en amoníaco líquido ($T = - 34^{\circ}\text{C}$). Según referencia (48)

<u>COMPUESTO</u>	<u>M(mol/l)</u>
Cs Br	0,17
Cs I	2,39
K Cl	0,02
K Br	2,31
K I	3,86
Li Cl	0,03
Na Cl	0,26
Na Br	1,17
Na I	2,32
Rb Cl	0,02
Rb Br	1,02
Rb I	3,58

Los hexacarbonilos de Cr, Mo y W fueron proporcionados por Aldrich Chemical Company, Inc (Milwaukee Wis. U.S.A.) y se utilizaron sin purificación posterior.

El tetrahidrofurano se destiló sobre hidruro de calcio y cloruro cúprico, bajo corriente de nitrógeno seco y se utilizó inmediatamente una vez destilado.

2.1.2. CELDA ELECTROQUIMICAS

Las celdas electroquímicas, confeccionadas en vidrio pyrex, poseen las uniones adecuadas para conectarlas a la línea de vacío. La Fig. (2-2) muestra el diseño más simple. Se trata de una celda de un compartimiento que solamente se usó en aquellos experimentos en que la razón área del electrodo/volumen de la solución es pequeña (e.g. voltametría cíclica, pulso de potencial). La Fig. (2-3) muestra la celda de tres compartimientos. Los compartimientos están separados por discos de vidrio sinterizado (porosidad 5). La separación es necesaria para mediciones electrolíticas, donde las especies electrogeneradas en el electrodo de trabajo (Pt) deben ser aisladas de las generadas en el electrodo auxiliar para evitar que reaccionen entre sí.



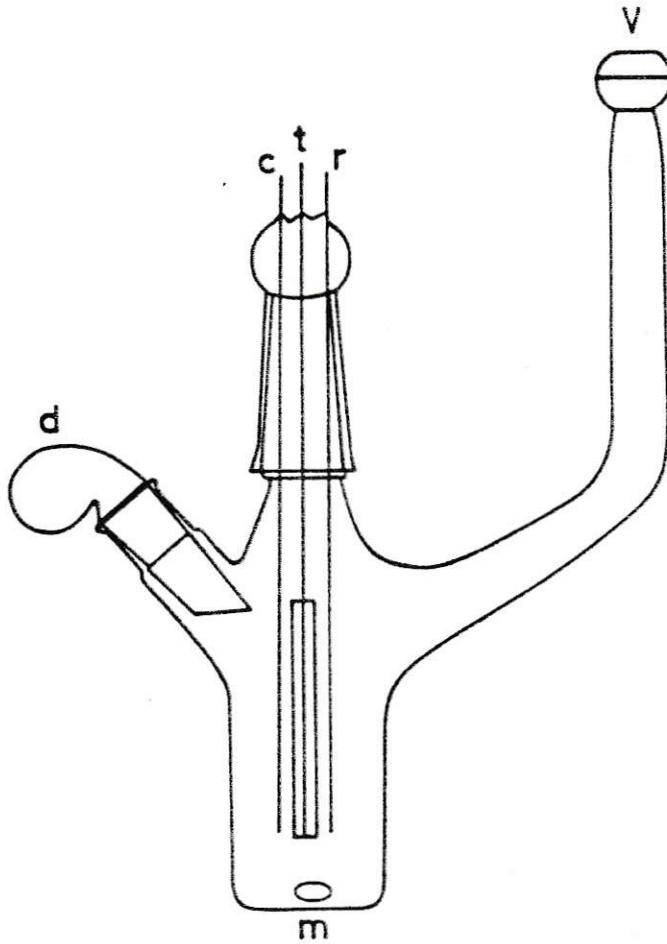


FIG. 2-2. CELDA ELECTROQUIMICA DE UN COMPARTIMIENTO.

- d - Ampolla para agregar muestras sólidas.
- c - Conexión al electrodo auxiliar (alambre Pt).
- t - Conexión al electrodo de trabajo (disco Pt).
- r - Conexión al electrodo de referencia (Alambre Ag).
- m - Barra magnética cubierta de vidrio
- v - Conexión a la línea de vacío.

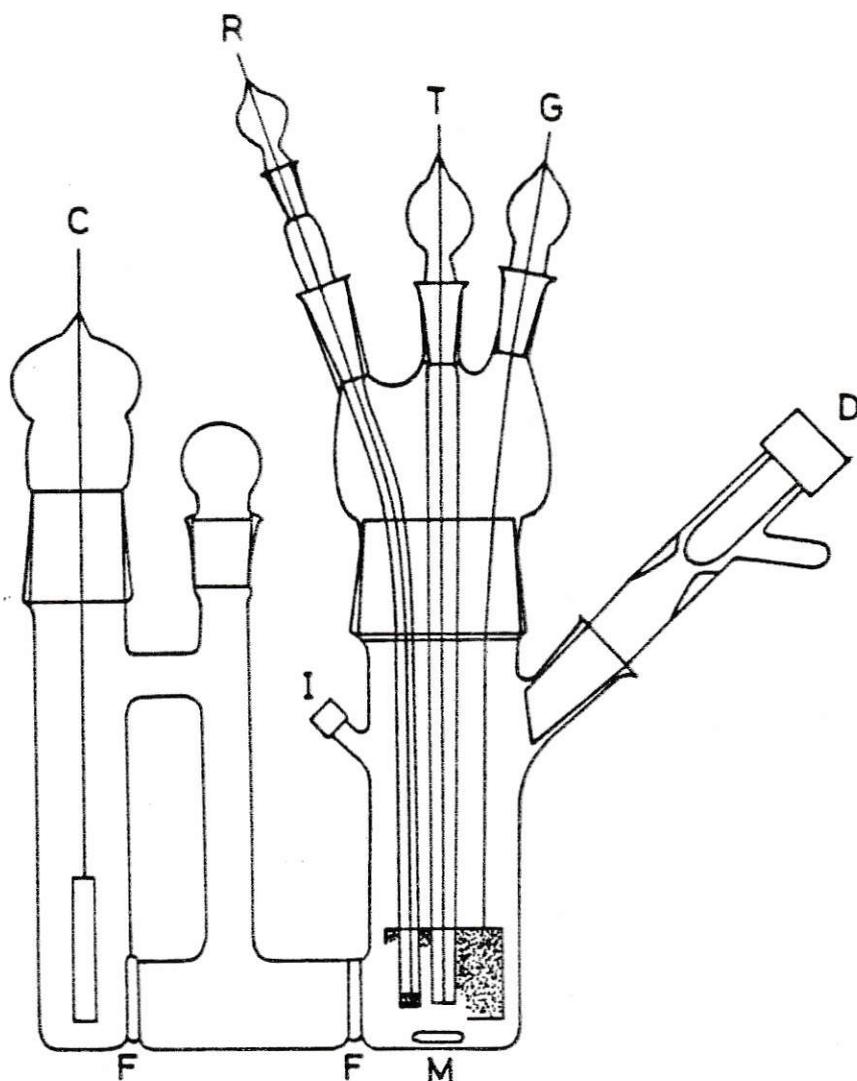


FIG.2-3 CELDA ELECTROQUIMICA DE TRES COMPARTIMIENTOS

- T - Conexión al electrodo de trabajo (disco Pt)
 - G - Conexión al electrodo de trabajo de mayor área (malla Pt)
 - R - Conexión al electrodo de referencia (alambre Ag)
 - C - Conexión al electrodo auxiliar (carbón vítreo reticulado)
 - D - Dispositivo para agregar muestras sólidas
 - I - Dispositivo para inyectar muestras líquidas, cerrado con un septum de goma
 - F - Frita de porosidad mediana (5)
 - M - Barra magnética recubierta de vidrio.
- No se muestra la conexión para unir la celda a la línea de vacío

Los electrodos se insertan en la celda a través de uniones de vidrio esmerilado, previamente tratadas con silicona de alto vacío. La celda también posee una ampolla en forma de L para agregar muestras sólidas y una salida cerrada con un septum de goma para inyectar o retirar muestras líquidas o gaseosas. Antes de cada experimento, la celda se conecta a la línea de vacío y se deja 12 horas con presiones de aproximadamente 10^{-5} torr. La barra magnética usada para agitar debe estar recubierta de vidrio. No es posible emplear teflón ya que este material reacciona con los electrones solvatados en amoníaco líquido.

2.1.3. ELECTRODOS.

Para los experimentos de voltametría cíclica se usó como electrodo de trabajo un disco de platino de $0,1 \text{ cm}^2$ de area aparente sellado en vidrio. La superficie metálica se pulió con alúmina (tamaño de partícula = $0.3 \mu\text{m}$) sobre un paño, se lavó con agua desionizada y luego con etanol, secándose luego cuidadosamente con papel absorbente. También se utilizó como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo sellado en teflón, el que fué pulido con alúmina de granulometría decreciente (para experimentos en los que no se llegó a la electrogeneración de electrones solvatados). Para las medidas coulométricas se usó como electrodo de trabajo una malla de

platino de 24 cm^2 . Esta se mantuvo en un baño de HNO_3 6M caliente por 10 minutos y luego se lavó de la misma forma que los electrodos de disco de platino. El electrodo de referencia fué un alambre de plata insertado en un tubo de vidrio que contenía electrolito soporte y estaba separado de la solución mediante una frita de vidrio sinterizado de porosidad 3. Este electrodo (AgQRE) fué pulido con alúmina y, luego de lavarlo, fué sumergido en HNO_3 concentrado hasta que su superficie apareció blanca (10 seg). Inmediatamente se lavó con agua desionizada, alcohol y luego se secó cuidadosamente.

Este tratamiento previo garantiza un potencial estable para el AgQRE al menos durante 6 horas. El electrodo de referencia de plata (AgQRE) posee varias cualidades que lo hacen un excelente estándar en este sistema: es simple de construir y proporciona un potencial de referencia estable ($E = -0,846$ vs ENH), por un período de tiempo suficiente para las experiencias que se necesita llevar a cabo (47). Además, no requiere un ion de intercambio en solución. Tales iones, en especial los haluros, pueden sufrir oxidación en el contraelectrodo de la celda de un compartimiento y, en consecuencia, interferir con las reacciones que ocurren en el electrodo de trabajo. Aun más, la mayoría de las sales de estos aniones son de una solubilidad limitada en amoníaco líquido o sufren un apareamiento iónico considerable, o bien no es conocida su actividad

en este medio. Por estas razones, y por falta de una alternativa confiable, se eligió el AgQRE como electrodo de referencia para las mediciones de potencial en amoníaco líquido. Considerando que el potencial del AgQRE no cambia durante las mediciones, su potencial puede determinarse con respecto a otro potencial de mayor significado termodinámico mediante el uso de una cupla de referencia redox. El potencial del AgQRE se ve afectado solamente en el caso de trabajar en soluciones concentradas de electrones durante largo tiempo, ya que estos migran a su interior a través de la frita.

Cuando se usa amoníaco como medio electroquímico es conveniente utilizar el potencial de la generación de electrones solvatados como referencia. La generación electroquímica de electrones solvatados en amoníaco líquido se conoce como un proceso reversible (29-30). Laitinen y Nyman (39) postulan el "electrodo de electrones" como confiable. Además Schindewolf y Werner (40) mostraron que el potencial del "electrodo de electrones" es prácticamente independiente de la temperatura entre -35 y -75°C . En consecuencia, los potenciales se obtuvieron directamente del electrodo AgQRE, el cual fué constantemente controlado mediante la evaluación de la diferencia de potencial entre este electrodo y aquel de la generación de electrones solvatados.

Un trozo cilíndrico de carbono vítreo reticulado (0.6 cm de diámetro x 2.5 cm) se usó como contraelectrodo para la coulometría pues proporciona una gran superficie electroactiva. Antes de colocarlo en la celda este electrodo se mantuvo en etanol durante 24 horas y luego se secó a 110°C por 2 horas.

2.1.4. INSTRUMENTACION ELECTROQUIMICA.

En todos los experimentos se utilizó un Potenciostato-coulómetro B.A.S. modelo C 27 y un registrador X-Y Hewlett Packard modelo 7004 B. Para las curvas X-T se usó un registrador Graphtec modelo WX 4301 y un osciloscopio Tektronix modelo D 41.

2.1.5. ESPECTROS INFRAROJOS: Los espectros IR se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 735-B. Los espectros en solución se registraron en el rango 1600-2100 cm^{-1} empleando celdas con ventanas de cloruro de sodio. Se utilizó soluciones de los dianiones pentacarbonilmetalato en tetrahidrofurano, las cuales se manipularon bajo nitrógeno seco, dado que los dianiones se oxidan rápidamente a los dianiones diméricos en presencia de trazas de oxígeno. El llenado de las celdas se consideró aceptable si no se detectaba trazas de oxidación en el tiempo necesario para registrar un espectro IR. Las celdas y el material usado se purgaron al menos

durante 10 minutos con nitrógeno seco y luego se ambientaron con la solución a utilizar antes de llenarse para registrar un espectro. Se compararon varios espectros tomados de diferentes muestras de la misma solución, para controlar que no se produjese oxidación inadvertida de una muestra. Los espectros se calibraron contra la absorción a 1601 cm^{-1} de un delgado film de poliestireno.

2.1.6 OBTENCION DE $[K(K-2.2.2)]_2[M(CO)_5]$

El dianión correspondiente, obtenido por reducción electroquímica del hexacarbonilo en amoníaco líquido, se disuelve en THF y se le agrega una solución de 0,60 g de Kriptofix 2.2.2 (4,7,13,16,21,24- Hexaoxa - 1,10 - Diazabicyclo -(8,8,8)- hexacosan) en 20 ml de THF, obteniéndose un precipitado el cual se lava con 10 ml de THF y luego se seca al vacío. Todas las manipulaciones se efectúan bajo nitrógeno seco.

2.2 METODOS ELECTROQUIMICOS.

La elección de un método electroquímico está determinada por la naturaleza de la información que se desea obtener del sistema químico en estudio. Este trabajo, por ejemplo, ha involucrado la adquisición de datos cinéticos, la determinación del número de

electrones intercambiados en la reacción, la estimación de la estabilidad relativa de las especies intermediarias generados por las reacciones electroquímicas, y en la electrosíntesis de compuestos.

En las páginas siguientes se resumen los métodos electroquímicos y las técnicas usadas en este trabajo, incluyendo una breve descripción de aspectos teóricos y experimentales.

2.2.1. VOLTAMPEROMETRIA CICLICA

La voltametría cíclica es tal vez la técnica más usada para establecer la conducta electroquímica cualitativa de un sistema. Puede obtenerse una considerable cantidad de información mediante una perturbación del potencial del electrodo en función del tiempo, mientras se registra la curva corriente-potencial que da cuenta de los procesos electrocinéticos involucrados. Esta técnica ha sido estudiada por varios autores (49-56). Las contribuciones más importantes son las de Matsuda y Ayabe, y las de Nicholson y Shain. El caso más simple es una reacción de transferencia electrónica reversible:



suponiendo que la transferencia de masa hacia o desde el electrodo planar está gobernada por difusión. El potencial se programa siguiendo las ecuaciones: (54)

$$E = E_i - vt \quad (0 \leq t \leq \lambda) \quad (2-2)$$

$$E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (t \geq \lambda) \quad (2-3)$$

donde E_i es el potencial inicial, λ es el tiempo al cual se invierte el sentido del barrido y v es la velocidad de barrido (dE/dt). En la mayoría de los casos, el potencial varía linealmente con el tiempo en forma simétrica (Fig 2-4) y la corriente se registra como función del potencial, originando el llamado voltamograma cíclico (o espectro electroquímico)

Si la transferencia de electrones no es reversible o hay reacciones químicas acopladas, el voltamograma cíclico será diferente en varios aspectos. Así, el proceso electroquímico puede caracterizarse a partir de la forma de las curvas,

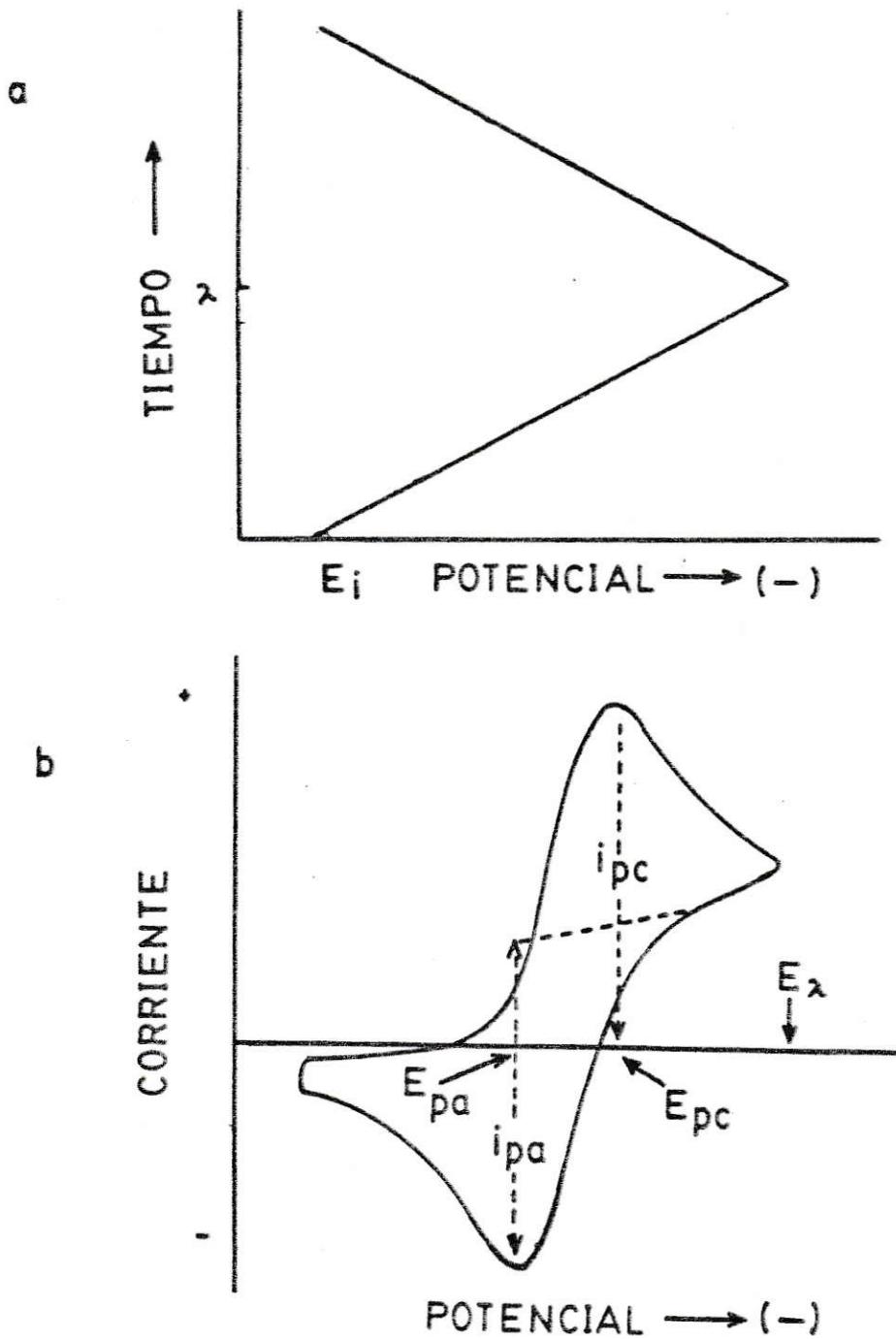


FIG. 2-4 VOLTAMPEROMETRIA CICLICA

a) Barrido de potencial

b) Voltamograma cíclico obtenido

el potencial de los picos de corriente, (E_{pa} y E_{pc}), los valores relativos de los picos de corriente (i_p) y la dependencia de i_p y E_p con la velocidad de barrido en potencial (v). Para este propósito se ha resumido un simple criterio de diagnóstico (53-54) el cual se presenta en el apéndice I.

2.2.2. CRONOAMPEROMETRIA.

En experimentos de pulso de potencial, el potencial aplicado a un electrodo planar se cambia instantáneamente desde un valor inicial, (donde la corriente faradaica es despreciable), a un valor al cual la transferencia $O + ne \rightleftharpoons R$ está controlada solo por difusión lineal. Bajo estas condiciones, la corriente a cualquier tiempo sigue la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = n F A D_O^{\frac{1}{2}} C_O^* / (\pi t)^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

donde A es el área del electrodo, y C_O^* la concentración analítica de la especie O . Los demás símbolos poseen su significado habitual. Una gráfica i vs $t^{-\frac{1}{2}}$ da una línea recta con pendiente $nFA D_O^{\frac{1}{2}} C_O^* \pi^{\frac{1}{2}}$, y se emplea para determinar parámetros experimentales que no pueden medirse fácilmente usando otras técnicas. Por ejemplo, se ha determinado

valores de D_0 para varias soluciones de $K_3Fe(CN)_6$ con KCl como electrolito soporte (57); usando estos valores se obtuvo el área de electrodo a partir de gráficos $i-t^{-\frac{1}{2}}$.

2.2.3. COULOMETRIA A POTENCIAL CONTROLADO.

La coulometría a potencial controlado es una electrólisis extensiva, en la cual el potencial del electrodo de trabajo se mantiene constante con respecto al electrodo de referencia. El método usualmente involucra electrolizar exhaustivamente un componente de la solución mediante el paso de una gran cantidad de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La coulometría requiere que toda la corriente se ocupe en la electrólisis deseada (100% de eficiencia).

En una electrólisis sin complicaciones, la corriente decae exponencialmente con el tiempo, por lo tanto la cantidad de electricidad (Q) utilizada durante el tiempo t está dada por el área bajo la curva corriente-tiempo.

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (2-5)$$

La carga Q , (en coulombs), y la cantidad de materia electrolizada N , (en moles), están relacionados por la ley de Faraday.

$$Q = nFN = nFVC_i \quad (2-6)$$

Donde n es el número de electrones por molécula o ion electrolizado, F la constante de Faraday, V el volumen de la solución y C_i la concentración inicial. Usualmente se conecta un coulómetro entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, de manera que Q puede leerse directamente.

Una vez que se ha medido Q , puede usarse para calcular N mediante la ecuación (2-6), si se conoce bien la reacción electroquímica. Alternativamente, si se conoce N , $(C_i V)$, puede determinarse la estequiometría de la reacción.

2.3. SIMULACION DIGITAL

La variedad de mecanismos de reacción electroquímicos y la individualidad de los sistemas investigados revela, una y otra vez, que los criterios de diagnóstico conocidos ya no son suficientes para una evaluación cuantitativa de los experimentos de voltametría cíclica.

A menudo la ambigüedad sólo desaparece mediante un cálculo completo de las curvas corriente-potencial para diferentes situaciones experimentales.

Los métodos numéricos han probado su eficiencia en el análisis teórico de voltamogramas cíclicos (58). La mayoría de ellos se basan en el método de las diferencias finitas, pero en los últimos años el uso del método de elementos finitos ha sido discutido y mediante la introducción de algunas variantes se ha transformado en una herramienta muy eficaz.

La simulación digital es una aproximación numérica equivalente a la solución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen la transformación y el transporte de especies en un sistema químico. A partir de éstas, se deriva un conjunto de ecuaciones algebraicas simples con la misma representación física, las cuales se resuelven iterativamente por el método de las diferencias finitas. Para simular experimentos electroquímicos la solución electrolítica se supone compuesta de pequeños elementos de volumen (llamados cajas). Cada caja se numera, empezando por la caja 1 para el elemento que contiene el electrodo. Las variables y parámetros se expresan habitualmente en forma adimensional; así una solución general es válida para casos particulares.

Se analiza entonces el problema de transporte de masa en unidades discretas de tiempo y espacio. Esto significa que dentro de cada intervalo de tiempo Δt los valores de concentración de la capa de difusión en los puntos i de una malla (de intervalos de magnitud igual a Δx) se calculan a partir de la diferencia en los correspondientes flujos desde y hacia cada punto de la malla (Fig.2-5).

Las técnicas de simulación digital se describen en las referencias (58-62). Aquí se presentan sólo las ecuaciones particulares para el sistema específico.

Se puede plantear el siguiente esquema general para la reacción de electroreducción de los compuestos $M(\text{CO})_6$ ($M=\text{Cr}$, Mo y W):



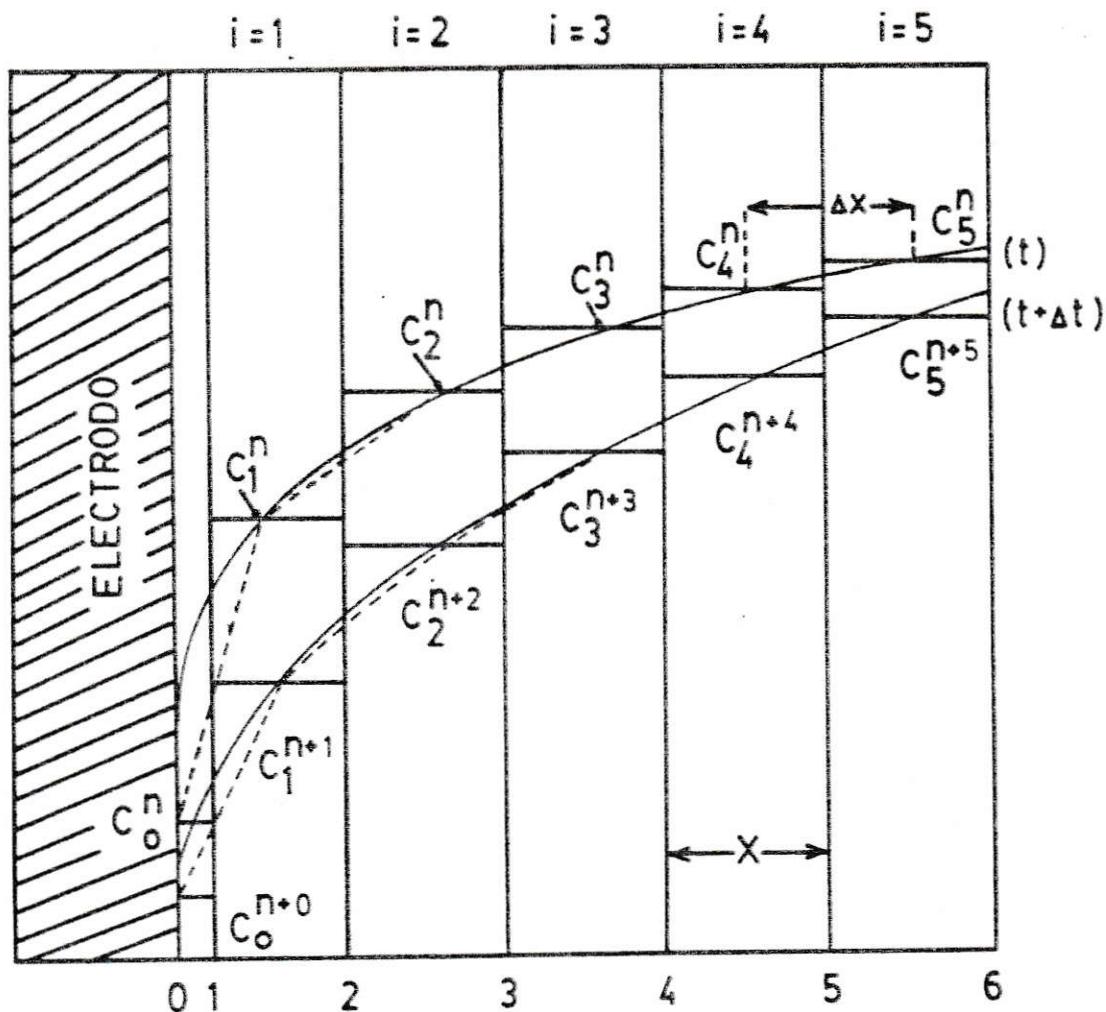


FIG.2-5: Perfil de concentraciones (malla equidistante) para la simulación de transporte de masa en solución.

C_1^n = concentración de la especie en la "caja de solución" 1, al tiempo t .

C_1^{n+1} = concentración de la especie en la "caja de solución" 1, al tiempo $t + \Delta t$

x = longitud de una "caja de solución"



Donde:

$$A = M(\text{CO})_6$$

$$B = M(\text{CO})_5^-$$

$$C = M_2(\text{CO})_{10}^{-2}$$

$$D = M(\text{CO})_5^{-2}$$

La forma de la curva corriente-potencial esta determinada por dos procesos: la transferencia de carga heterogénea y el transporte de masa difusional. La transferencia de carga heterogénea en la interfase electrodo - solución queda descrita por la ecuación de Butler-Volmer: (63)

$$f_{A(0,t)} = i/(nFA) = C_{A(0,t)} k^0 \exp[-\alpha(nF/RT)(E-E^0)] -$$

$$C_{B(0,t)} k^0 \exp [(1-\alpha)(nF/RT)(E-E^0)]$$

donde:

k^0 = Constante de velocidad heterogénea estandar

α = Coeficiente de transferencia de carga

E° = Potencial estandar del sistema A/B que caracteriza la situación en la cual la concentración superficial de las formas oxidadas y reducidas son iguales, bajo condiciones de equilibrio termodinámico.

f = Flujo en la interfase electrodo solución

E = Potencial aplicado

Debido a la diferencia entre las concentraciones superficiales finales (que son dependientes del potencial y de las concentraciones en el resto de la solución), se produce un gradiente en el cual hay transporte de masa controlado por difusión. La distribución de concentraciones en la capa de difusión, que depende del tiempo, puede derivarse de la segunda ley de Fick:

$$[dC_j/dt] = D_j [d^2C_j/dx^2]$$

El gradiente de concentración en la superficie del electrodo es directamente proporcional al flujo de carga:

$$f_{(0,t)} = -D_A [dC_A/dx]_s = D_B [dC_B/dx]_s$$

s = en la superficie del electrodo

La corriente de electrodo (correspondiente a la reacción que tuvo lugar) esta constituida por dos componentes: la transferencia de carga heterogénea y el transporte de masa. El flujo en la superficie del electrodo ($x=0$) se relaciona con la corriente mediante:

$$i/nFA = f_s = D_j [dC_j/dx]_s \quad (2-12)$$

donde f , D_j , A , C_j tienen su significado habitual. De las ecuaciones para velocidad de transferencia heterogénea de electrones, se derivan las siguientes condiciones límite de superficie.

$$(f_A)_s = D_A [dC_A/dx]_s = k_{f1} C_A^s - k_{b1} C_B^s - k_{b3} C_C^s \quad (2-13)$$

C^s = concentración en la superficie del electrodo

$$(f_B)_s = D_B [dC_B/dx]_s = k_{b1} C_B^s - k_{f1} C_A^s \quad (2-14)$$

$$(f_C)_s = D_C [dC_C/dx]_s = k_{f2} C_C^s - k_{b2} C_D^s + k_{b3} C_C^s \quad (2-15)$$

$$(f_D)_s = D_D [dC_D/dx]_s = k_{b2} C_D^s - k_{f2} C_C^s \quad (2-16)$$

El flujo que define la corriente, o flujo faradaico, está dado por:

$$f_{\text{far}} = k_{f1} C_A^S - k_{b1} C_B^S - k_{b3} C_C^S - k_{b2} C_D^S + k_{f2} C_C^S \quad (2-17)$$

$$f_{\text{far}} = [f_A]_s - [f_D]_s \quad (2-18)$$

En la notación del método de las diferencias finitas para simulación digital (53,54), las ecuaciones (2-13) a (2-17) se convierten en:

$$\begin{aligned} (f_A)_s &= 2D_A [C_A(1) - C_A(0)] / \Delta x \\ &= k_{f1} C_A(0) - k_{b1} C_B(0) - k_{b3} C_C(0) \end{aligned} \quad (2-19)$$

$$\begin{aligned} (f_B)_s &= 2D_B [C_B(1) - C_B(0)] / \Delta x \\ &= k_{b1} C_B(0) - k_{f1} C_A(0) \end{aligned} \quad (2-20)$$

$$\begin{aligned} (f_C)_s &= 2D_C [C_C(1) - C_C(0)] / \Delta x \\ &= k_{f2} C_C(0) - k_{b2} C_D(0) + k_{b3} C_C(0) \end{aligned} \quad (2-21)$$

$$\begin{aligned} (f_D)_s &= 2D_D [C_D(1) - C_D(0)] / \Delta x \\ &= k_{b2} C_D(0) - k_{f2} C_C(0) \end{aligned} \quad (2-22)$$

$$\begin{aligned} f_{\text{far}} &= k_{f1} C_A(0) - k_{b1} C_B(0) - k_{b3} C_C(0) \\ &\quad - k_{b2} C_D(0) + k_{f2} C_C(0) \end{aligned} \quad (2-23)$$

Donde para cualquier especie j , $C_{j(1)}$ y $C_{j(0)}$ representan las concentraciones de las especies j en la primera caja y en la superficie del electrodo respectivamente, x es el largo de una caja modelo de solución. Resolviendo para $C_{j(0)}$

$$C_{j(0)} = C_{j(1)} - x(f_j)_s / 2D_j \quad (2-24)$$

Eliminando $C_{j(0)}$ en las ecuaciones (2-19) a (2-22) y haciendo:

$$P_0 = k_{b1} C_B(1) \quad Q_0 = k_{b2} C_D(1)$$

$$P_1 = k_{b1} \quad x / 2D_B \quad Q_1 = k_{b2} \quad x / 2D_D$$

$$R_0 = k_{f1} C_A(1) \quad T_0 = k_{b3} C_C(1)$$

$$R_1 = k_{f1} \quad x / 2D_A \quad T_1 = k_{b3} \quad x / 2D_C$$

$$S_0 = k_{f2} C_C(1) \quad S_1 = k_{f2} \quad x / 2D_C$$

Se obtiene:

$$(f_A)_s = (R_0 - P_0 - T_0) - R_1(f_A)_s + P_1(f_B)_s + T_1(f_C)_s \quad (2-25)$$

$$(f_B)_s = (P_0 - R_0) - P_1(f_B)_s + R_1(f_A)_s \quad (2-26)$$

$$(f_C)_s = (S_0 - Q_0 + T_0) - S_1(f_C)_s + Q_1(f_D)_s - T_1(f_C)_s \quad (2-27)$$

$$(f_D)_s = (Q_0 - S_0) - Q_1(f_D)_s + S_1(f_C)_s \quad (2-28)$$

Las ecuaciones de flujo (2-25) a (2-28) poseen como únicos parámetros desconocidos f_j y $C_{j(1)}$ ya que k_{fn} y k_{bn} son constantes de velocidad que dependen del potencial, calculadas de la ecuación de Butler-Volmer (63).

Introduciendo la ecuación (2-28) en la (2-27) y resolviendo para $(f_C)_s$ se obtiene:

$$(f_C)_s = (S_0 + T_0 - Q_0 + Q_1 T_0) / (1 + S_1 + T_1 + Q_1 + Q_1 T_1) \quad (2-29)$$

Introduciendo la ecuación (2-26) en la (2-25) y resolviendo para $(f_B)_s$ se obtiene:

$$(f_B)_s = [(P_0 - R_0 - T_0 R_1) + R_1 T_1 (f_C)_s] / (P_1 + R_1 + 1) \quad (2-30)$$

Reemplazando los valores encontrados en (2-29) y (2-30), las ecuaciones (2-26) y (2-28) pueden expresarse como:

$$(f_A)_s = [(R_0 - P_0) + (1 + P_1) (f_B)_s] / R_1 \quad (2-31)$$

$$(f_D)_s = [(Q_0 - S_0) + S_1 (f_C)_s] / (1 + Q_1) \quad (2-32)$$

Mediante el uso de las ecuaciones (2-23), (2-31) y (2-32) puede calcularse el flujo faradaico y de allí la corriente puede ser simulada y comparar así el mecanismo propuesto sobre la base de resultados experimentales con el proporcionado por la simulación.

Para este efecto se empleó un computador IBM 4331 modelo L 02, discos virtuales IBM e impresora IBM 3262.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES3.1. REDUCCION ELECTROQUIMICA DE $M(\text{CO})_6$
(M=Cr, Mo, W).3.1.1. VOLTAMETRIA CICLICA DE $\text{Cr}(\text{CO})_6$

La figura 3-1, muestra voltamogramas obtenidos en amoníaco líquido, los cuales permiten algunas observaciones en relación a la reducción del $\text{Cr}(\text{CO})_6$. La onda de oxidación que aparece aproximadamente a -1V vs AgQRE en el voltamograma "a", no está presente en el voltamograma "b", lo que permite afirmar que dicha onda corresponde a la oxidación de algún producto originado en la reducción del hexacarbonilo de cromo.

La tabla 3-1 presenta los resultados voltamétricos de mediciones a diferentes velocidades de barrido. La irreversibilidad de la onda de reducción se mantuvo al bajar la temperatura y aumentar la velocidad de barrido.

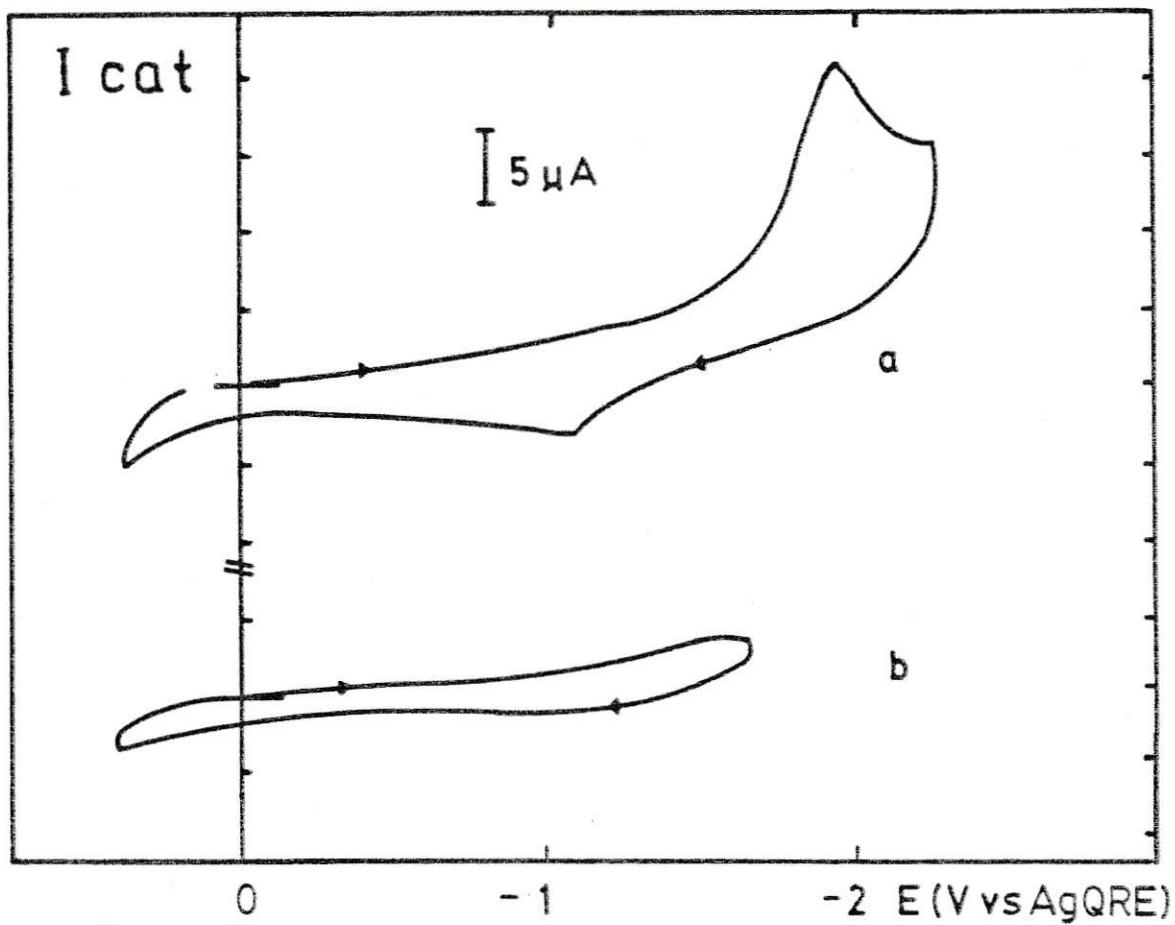


FIG. 3-1 : Voltamogramas cíclicos de $Cr(CO)_6$ en NH_3 líquido a $-40^\circ C$ (KI 0,1M), electrodo de Pt, $v=0,2 V s^{-1}$
 a = $Cr(CO)_6$, potencial de inversión = - 2,4V
 b = $Cr(CO)_6$, potencial de inversión = - 1,4V

T A B L A 3-1

Resultados de voltametría cíclica para la reducción de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sobre electrodo de platino en amoníaco líquido a -40°C .

v (mV/s)	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu\text{A s}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$)	i_{pa}/i_{pc} *	ΔE_p (V)	$-E_{pc}$ (V)	$-E_{pa}$ (V)
50	0,42	0,07	0,88	1,84	0,96
100	0,38	0,16	0,96	1,98	1,02
200	0,36	0,32	0,99	1,98	0,99
300	0,34	0,39	1,00	2,02	1,02
400	0,35	0,39	0,97	1,99	1,02
500	0,33	0,38	1,00	1,98	0,98
600	0,34	0,44	1,04	1,96	0,92

* = Los valores de i_{pa} se tomaron estimando como línea base la que correspondería a una disminución difusional de corriente catódica más allá del potencial de pico catódico.

La gran onda de reducción, que aparentemente corresponde a la reducción global a dos electrones, muestra la aparición de un hombro alrededor de $-1,62$ V vs AgQRE que se observa en los voltamogramas registrados con velocidades de barrido iguales o superiores a $0,4$ Vs^{-1} (Fig. 3-2). Este hombro se estima que puede considerarse como correspondiente al potencial de una de las transferencias de carga del sistema. Si se efectúa un primer barrido a velocidades iguales o superiores a $0,4$ Vs^{-1} sólo se observa una onda de reducción, la figura 3.3 presenta la comparación de un barrido llevado a cabo en una solución fresca con otro que se realizó después de una serie de voltamogramas previos. Se observa una clara diferencia entre ambos por lo que cabe suponer que la onda que aparece a $-1,62$ V corresponde a la reducción de alguna especie originada en los barridos anteriores.

La figura 3-4 presenta los voltamogramas registrados empleando electrodos de trabajo de platino y carbono vítreo. Dado que las curvas son similares en ambos materiales podría pensarse que no estaría presente un efecto de adsorción, el cual se evidenciaría por cambios notorios en las corrientes del pico catódico y en la forma de dichos picos.

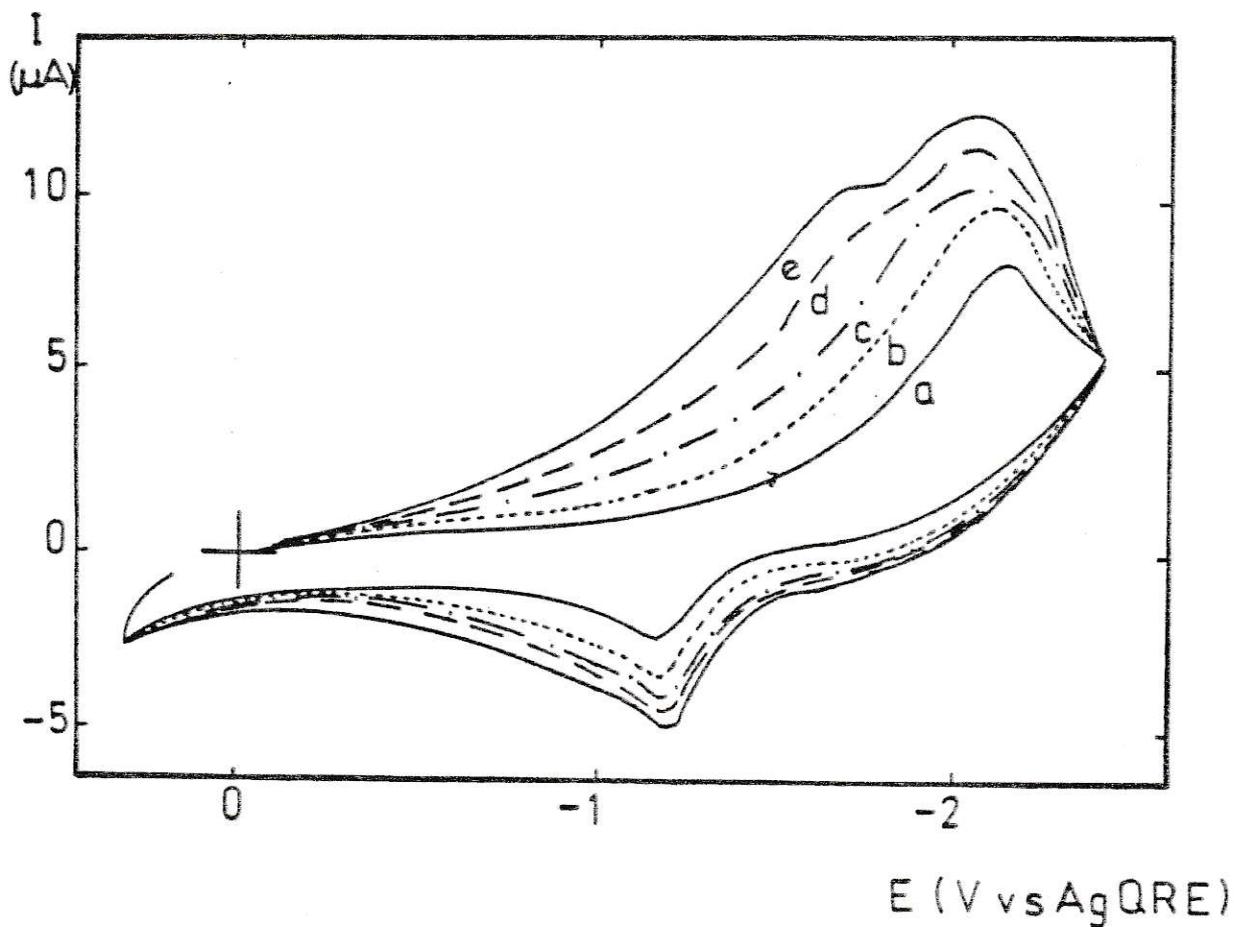


FIG.:3-2: Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en NH_3 líquido a -40°C (KI 0,1M), electrodo de Pt.

a.- $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$

b.- $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

c.- $v = 0,3 \text{ Vs}^{-1}$

d.- $v = 0,4 \text{ Vs}^{-1}$

e.- $v = 0,5 \text{ Vs}^{-1}$

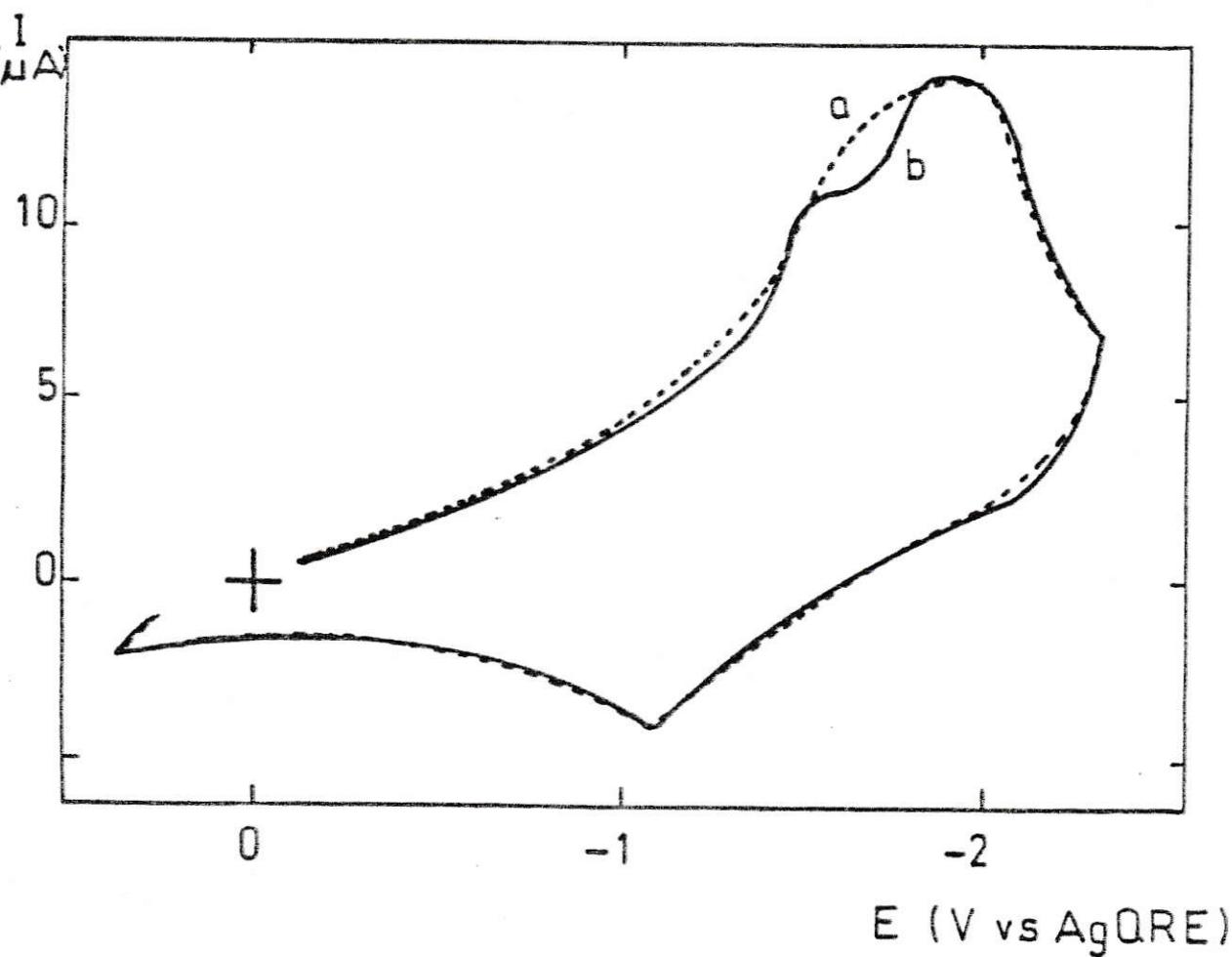


FIG. 3-3: Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (-40°C , KI $0,1 \text{ M}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $0,2 \text{ mM}$) Electrodo de platino, $v = 0,5 \text{ Vs}^{-1}$

a) Primer barrido

b) Después de una serie de barridos

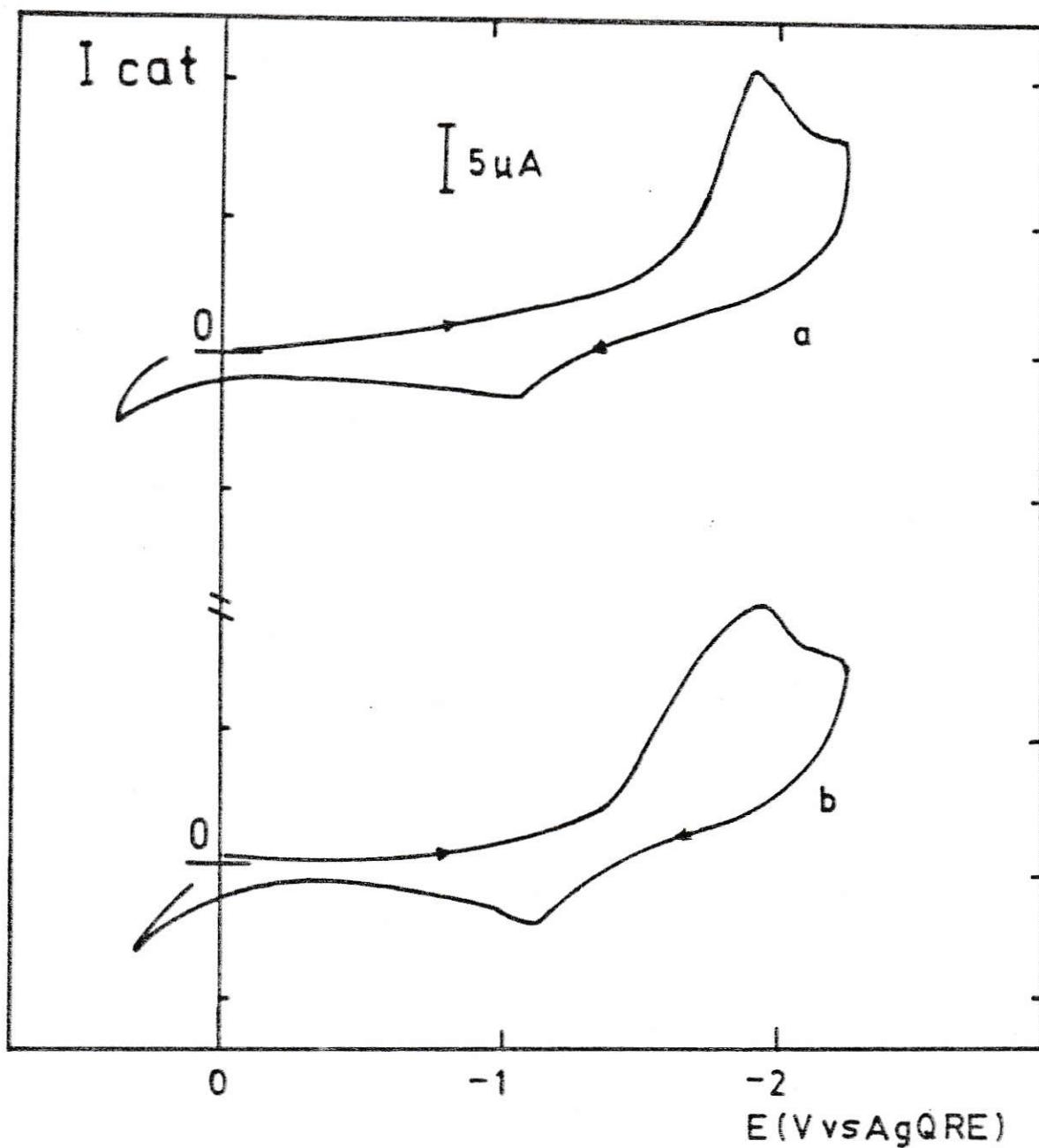


FIG. 3-4: Voltamogramas cíclicos de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en NH_3 líquido

a -40°C (KI 0,1 M)

a) electrodo de Pt, $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$

b) electrodo de carbono vítreo, $v=0,2 \text{ Vs}^{-1}$

3.1.2. VOLTAMETRIA CICLICA DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$

En la figura 3-5 se observa un conjunto de voltamogramas cíclicos obtenidos para estudiar la reducción del $\text{Mo}(\text{CO})_6$, se evidencia un comportamiento similar al presentado por el $\text{Cr}(\text{CO})_6$. La onda de oxidación que se observa aproximadamente a $-1,05\text{V}$ vs AgQRE aparentemente corresponde a la reoxidación de un producto de reducción originado en el barrido hacia el límite negativo lo que se confirma con el voltamograma "b".

La tabla 3-2 muestra los resultados de mediciones voltamétricas a diferentes velocidades de barrido. Los voltamogramas registrados presentan una gran onda de reducción cuya irreversibilidad no fue alterada por aumento de la velocidad de barrido o disminución de la temperatura de trabajo. Este comportamiento es muy similar al observado para el $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Como en el caso precedente, a velocidades de barrido superiores a $0,4\text{Vs}^{-1}$ se observa un ensanchamiento de la onda de reducción, llegando a mostrar un pequeño hombro a un potencial cercano a $-1,68\text{V}$ vs AgQRE, por

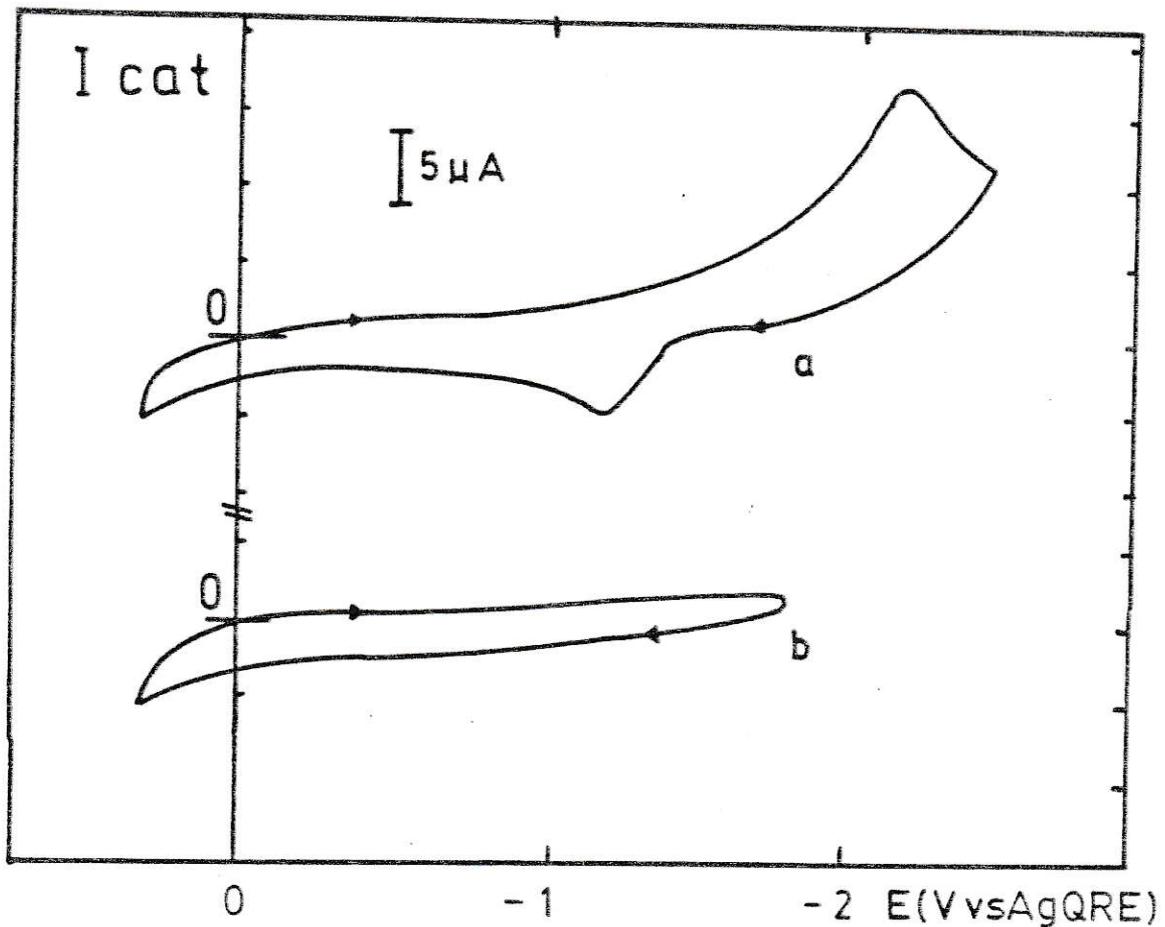


FIG 3-5 : Voltamogramas cíclicos en amoníaco líquido a $-40^{\circ}C$
 (KI 0,1M, $Mo(CO)_6$ 0,2mM). Electrodo de platino,
 $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$
 a = $Mo(CO)_6$, potencial de inversión = -2,4 V
 b = $MoCO_6$, potencial de inversión = -1,4 V

T A B L A 3-2

Resultados de voltametría cíclica para la reducción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, sobre electrodo de platino, en amoníaco líquido a -40°C .

v (mV/s)	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu\text{A s}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$)	i_{pa}/i_{pc} *	ΔE_p (V)	$-E_{pc}$ (V)	$-E_{pa}$ (V)
50	0,79	0,07	0,95	2,05	1,10
100	0,78	0,17	1,04	2,08	1,04
200	0,77	0,35	1,07	2,09	1,02
300	0,78	0,35	1,08	2,12	1,04
400	0,76	0,42	1,05	2,11	1,06
500	0,77	0,47	1,07	2,09	1,02
600	0,77	0,58	1,09	2,07	0,98

* = Los valores de i_{pa} se tomaron estimando como línea base la que correspondería a una disminución difusional de corriente catódica, más allá del potencial de pico catódico.

lo que se toma este potencial como correspondiente a una de las transferencias de carga de la reducción del $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Fig.3-6). Al comparar un primer barrido con otro realizado después de una serie de voltamogramas a velocidades iguales o superiores a $0,4 \text{ Vs}^{-1}$ (Fig. 3-7) se observa un comportamiento similar al del $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

La figura 3-8 presenta voltamogramas registrados con electrodos de trabajo de platino y carbono vitreo, en los cuales no se observan procesos de adsorción; en consecuencia puede decirse que aparentemente los resultados no muestran influencia del material de electrodo, ya que son muy similares.

3.1.3. VOLTAMETRIA CICLICA DE $\text{W}(\text{CO})_6$

Los voltamogramas cíclicos que se presentan en la figura 3-9 permiten inferir que el producto de la reducción del $\text{W}(\text{CO})_6$, o algún producto de una reacción posterior a la reducción, es reoxidado a un potencial aproximado de $-0,85 \text{ V}$ vs AgQRE. En este caso la corriente del pico es más del doble de la observada en la reducción de los hexacarbonilos de cromo y molibdeno. El voltamograma

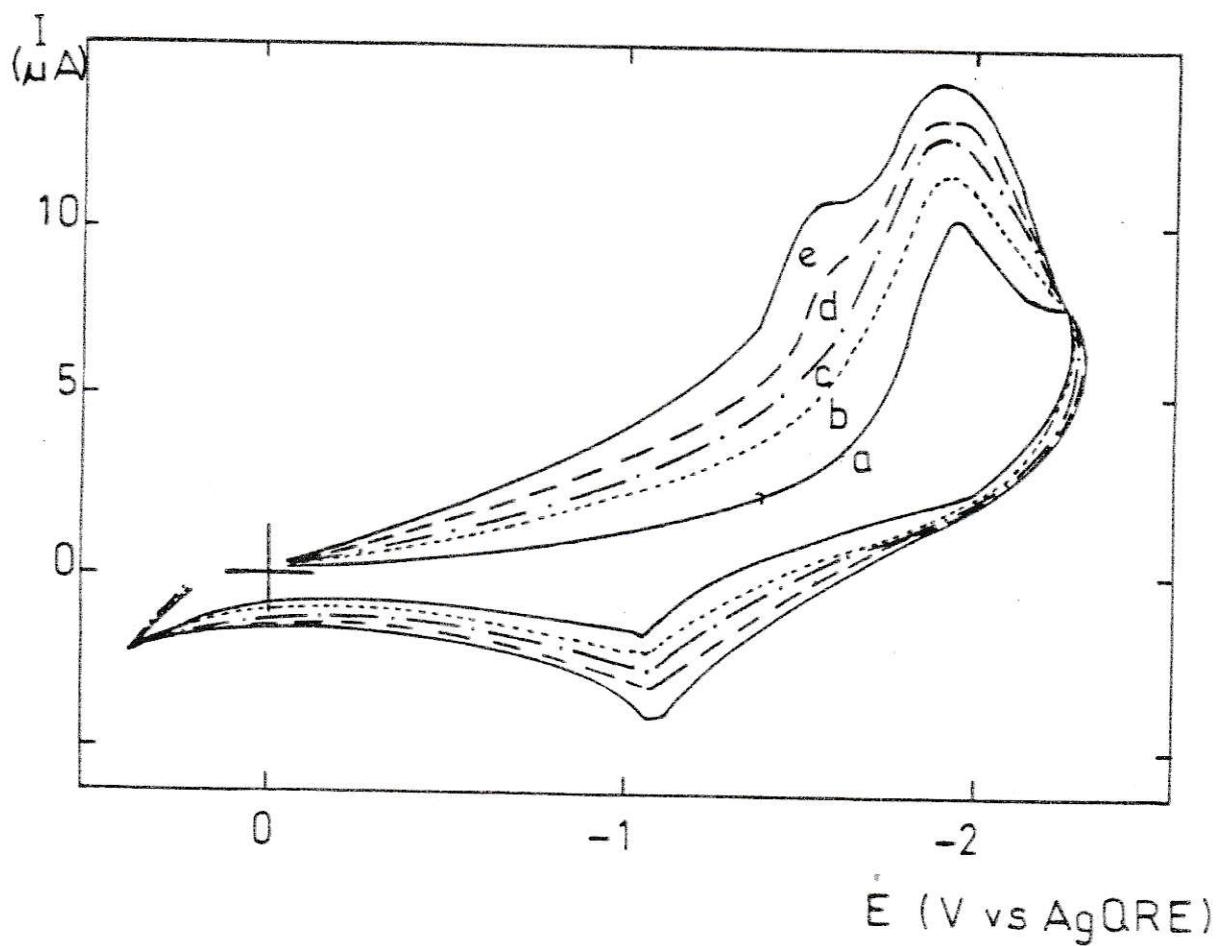


FIG. 3-6: Voltamogramas cíclicos de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en NH_3 líquido a -40°C (KI 0,1M), electrodo de Pt.

- a.- $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$
- b.- $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$
- c.- $v = 0,3 \text{ Vs}^{-1}$
- d.- $v = 0,4 \text{ Vs}^{-1}$
- e.- $v = 0,5 \text{ Vs}^{-1}$

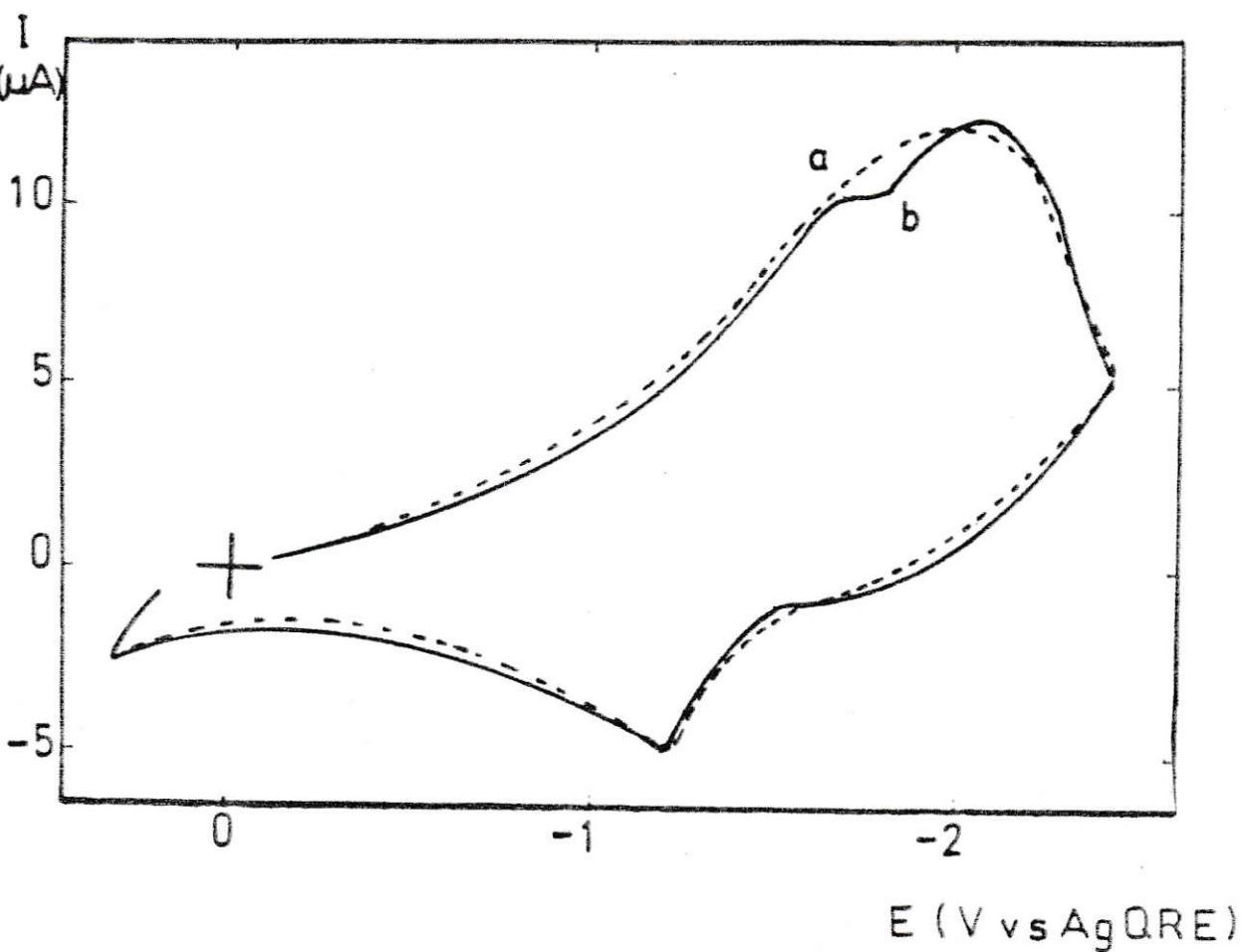


FIG.: 3-7: Voltamogramas cíclicos de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (-40°C , KI $0,1$ M, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $0,2$ mM). Electrodo de platino, $v = 0,5$ Vs^{-1}
a) Primer barrido
b) Después de una serie de barridos

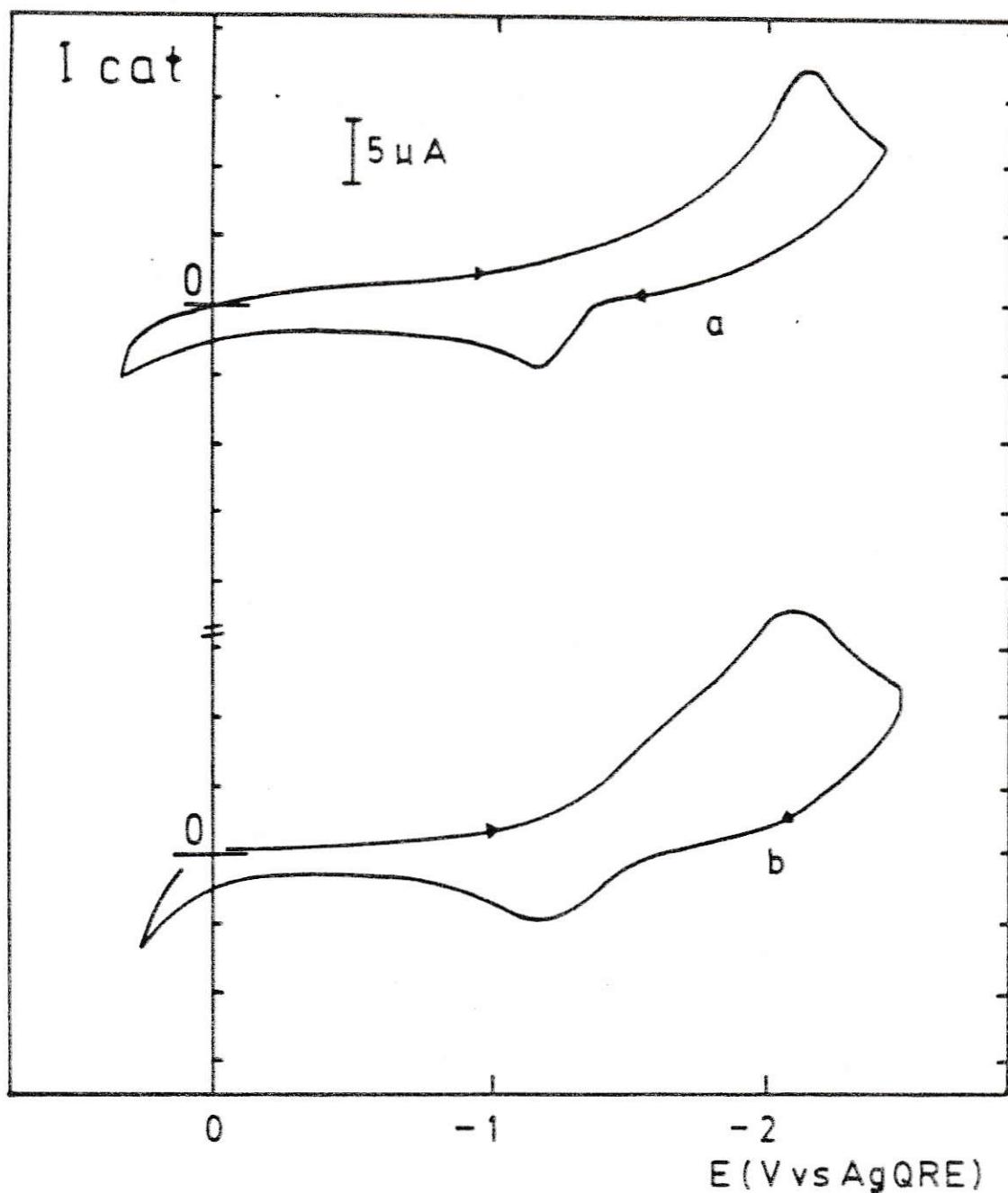


FIG.3-8 Voltamogramas cíclicos de $Mo(CO)_6$ en NH_3 líquido a $-40^\circ C$ (KI 0,1M)

a) Electrodo de Pt, $v=0,2Vs^{-1}$

b) Electrodo de carbono vítreo, $v=0,2 Vs^{-1}$

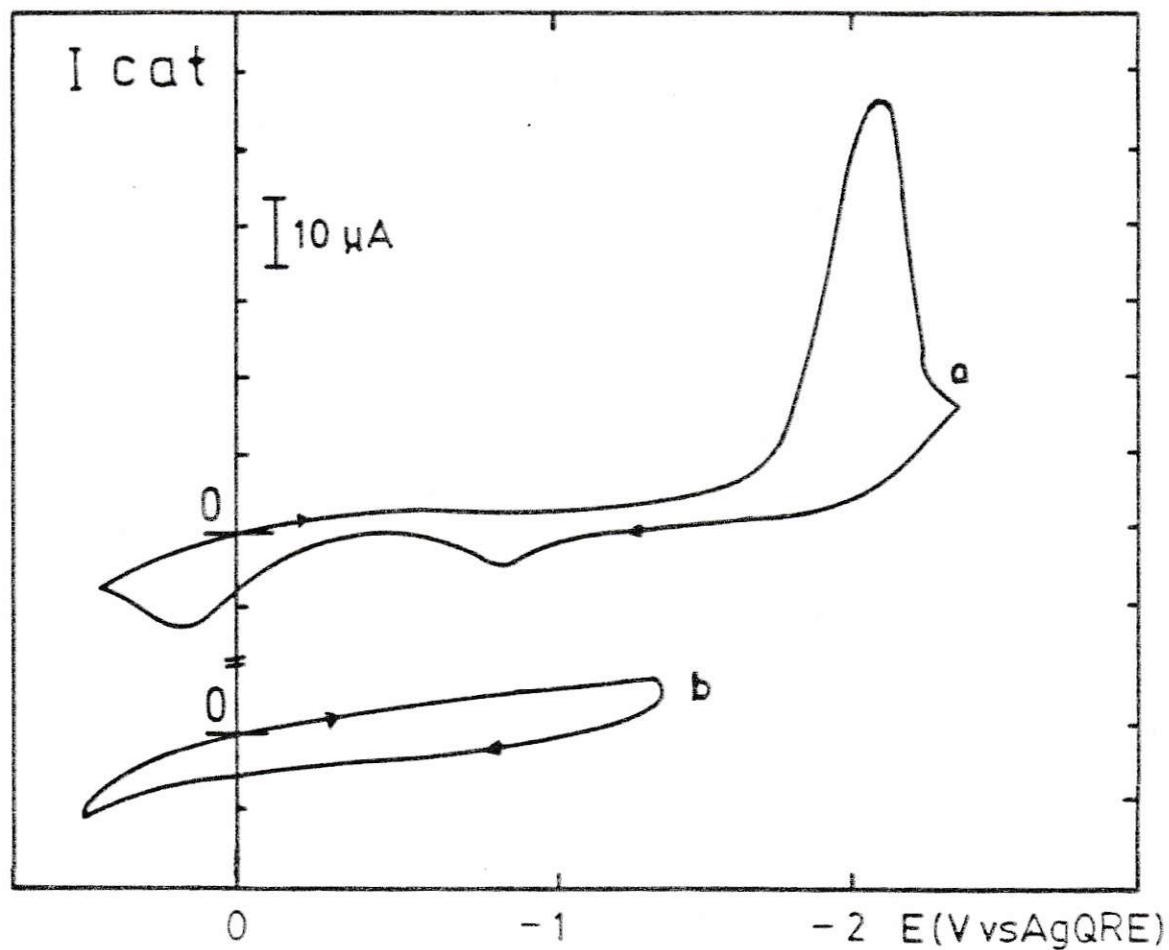


FIG 3-9 : Voltamogramas cíclicos $W(CO)_6$ 0,2mM en NH_3

Líquido a $-40^\circ C$ (KI 0,1M)

Electrodo de platino, $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

a = $W(CO)_6$, potencial de inversión = $-2,4 \text{ V}$

b = $W(CO)_6$, potencial de inversión = $-1,4 \text{ V}$

"b", al igual que en los casos anteriores, muestra que la oxidación que se presenta aproximadamente a $-0,9V$ corresponde a un producto originado en la reducción previa.

Los parámetros, producto de resultados voltamétricos a diferentes velocidades de barrido para el hexacarbonilo de tungsteno se presentan en la tabla 3-3.

La gran onda de reducción mantiene su aparente irreversibilidad aún a altas velocidades de barrido y bajas temperaturas. A velocidades de barrido iguales o superiores a $0,4 \text{ Vs}^{-1}$ se observa un leve desdoblamiento de esta onda, apareciendo un hombro a un potencial de $-1,69V$ vs AgQRE que se magnifica al aumentar la velocidad de barrido, lo que sugiere que este potencial corresponde a una de las reacciones de reducción que presenta este hexacarbonilo. (Figura 3-10).

La figura 3-11 presenta la comparación de barridos a $0,5 \text{ Vs}^{-1}$ con solución fresca (a) y después de una serie de barridos (b). En ella puede observarse un comportamiento similar a los dos casos anteriores.

T A B L A 3-3

Resultados de voltametría cíclica para la reducción de $W(CO)_6$, sobre electrodo de platino, en amoníaco líquido a $-40^{\circ}C$.

v (mV/s)	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu A s^{1/2} V^{-1/2}$)	i_{pa}/i_{pc} *	ΔE_p (V)	$-E_{pc}$ (V)	$-E_{pa}$ (V)
50	0,89	0,06	1,12	2,02	0,90
100	0,88	0,16	1,21	2,00	0,79
200	0,87	0,24	1,24	1,99	0,75
300	0,87	0,31	1,26	2,02	0,76
400	0,85	0,34	1,23	2,04	0,81
500	0,86	0,43	1,25	2,04	0,79
600	0,87	0,53	1,24	2,05	0,81

* = Los valores de i_{pa} se tomaron estimando como línea base la que correspondería a una disminución difusional de corriente catódica más allá del potencial de pico catódico.

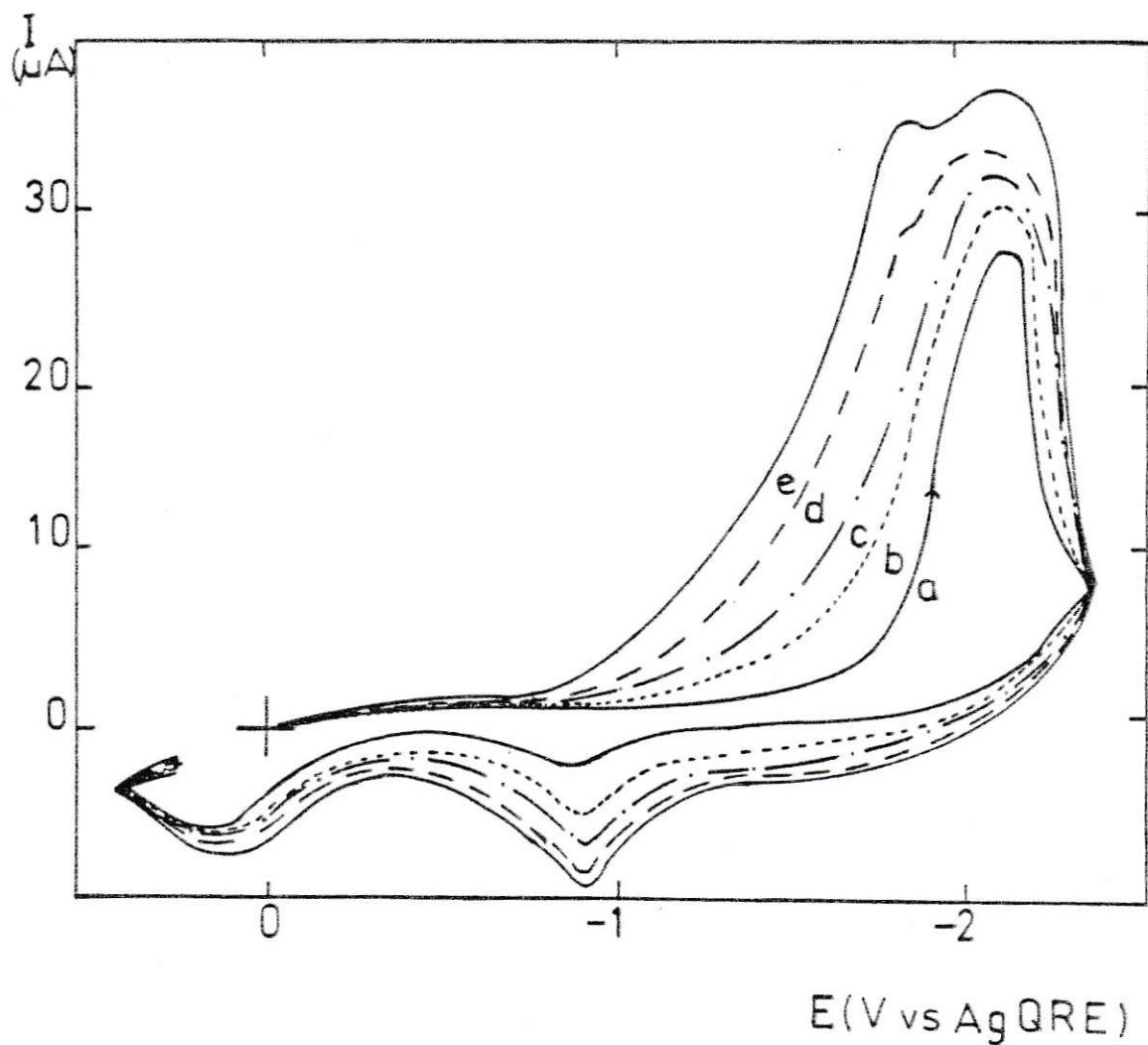


FIG. 3-10: Voltamogramas cíclicos de $W(CO)_6$ en NH_3 líquido a $-40^\circ C$ (KI 0,1M)..electrodo de Pt.

a.- $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$

b.- $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

c.- $v = 0,3 \text{ Vs}^{-1}$

d.- $v = 0,4 \text{ Vs}^{-1}$

e.- $v = 0,5 \text{ Vs}^{-1}$

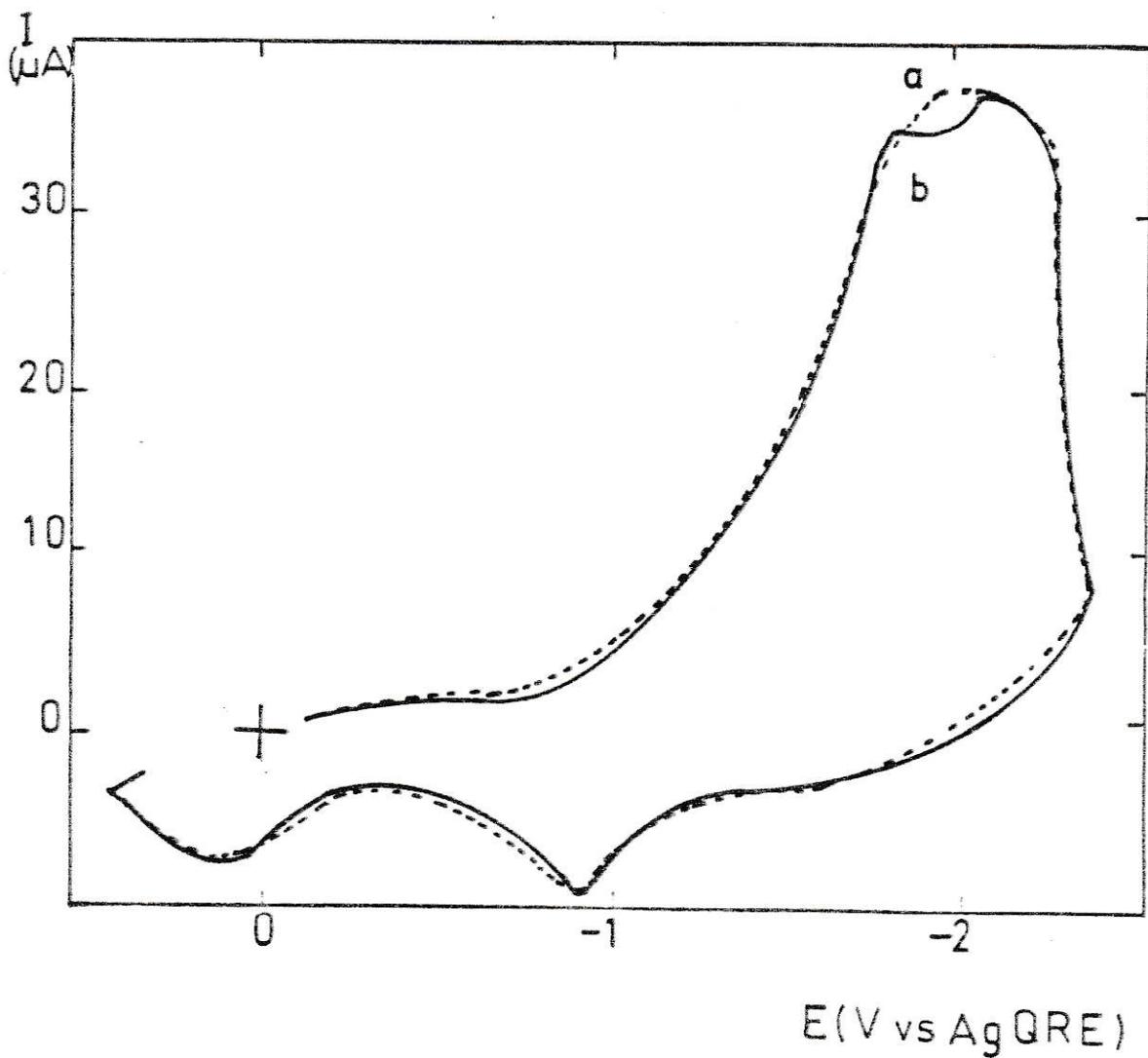


Fig. 3-11: Voltamogramas cíclicos de $\text{W}(\text{CO})_6$ (-40°C , $\text{KI } 0,1\text{M}$, $\text{W}(\text{CO})_6$ $0,2$ mM) electrodo de platino, $v=0,5$ Vs^{-1}

a.- Primer barrido

b.- Después de una serie de barridos

En lo que respecta a la naturaleza del electrodo, la similitud de los resultados voltamétricos registrados empleando platino y carbono vítreo como electrodo de trabajo (figura 3-12) permite inferir que la naturaleza del electrodo no es significativa en los resultados voltamétricos de este hexacarbonilo en amoníaco líquido.

3.2.1. COULOMETRIA DE $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Para el hexacarbonilo de cromo se realizó la coulometría a un potencial de $-2,1$ V vs AgQRE, registrándose la transferencia aparente de $1,96$ faradays para cada mol de hexacarbonilo de cromo electrolizado. Inicialmente se observó la aparición de un producto amarillo, el que cambió a un color verde claro al avanzar la reducción. Los resultados se presentan en la tabla 3-4. La figura 3-13 muestra la dependencia de la corriente con la carga durante la coulometría a $-2,1$ V vs AgQRE, se observa que se trata de un proceso a dos electrones.

Se intentó la electrólisis a potenciales más negativos, llegando al potencial de electrogeneración de electrones y en todos los casos se observó la transferencia de dos electrones por molécula de carbonilo. El producto de la reducción con electrones solvatados electrogenerados,

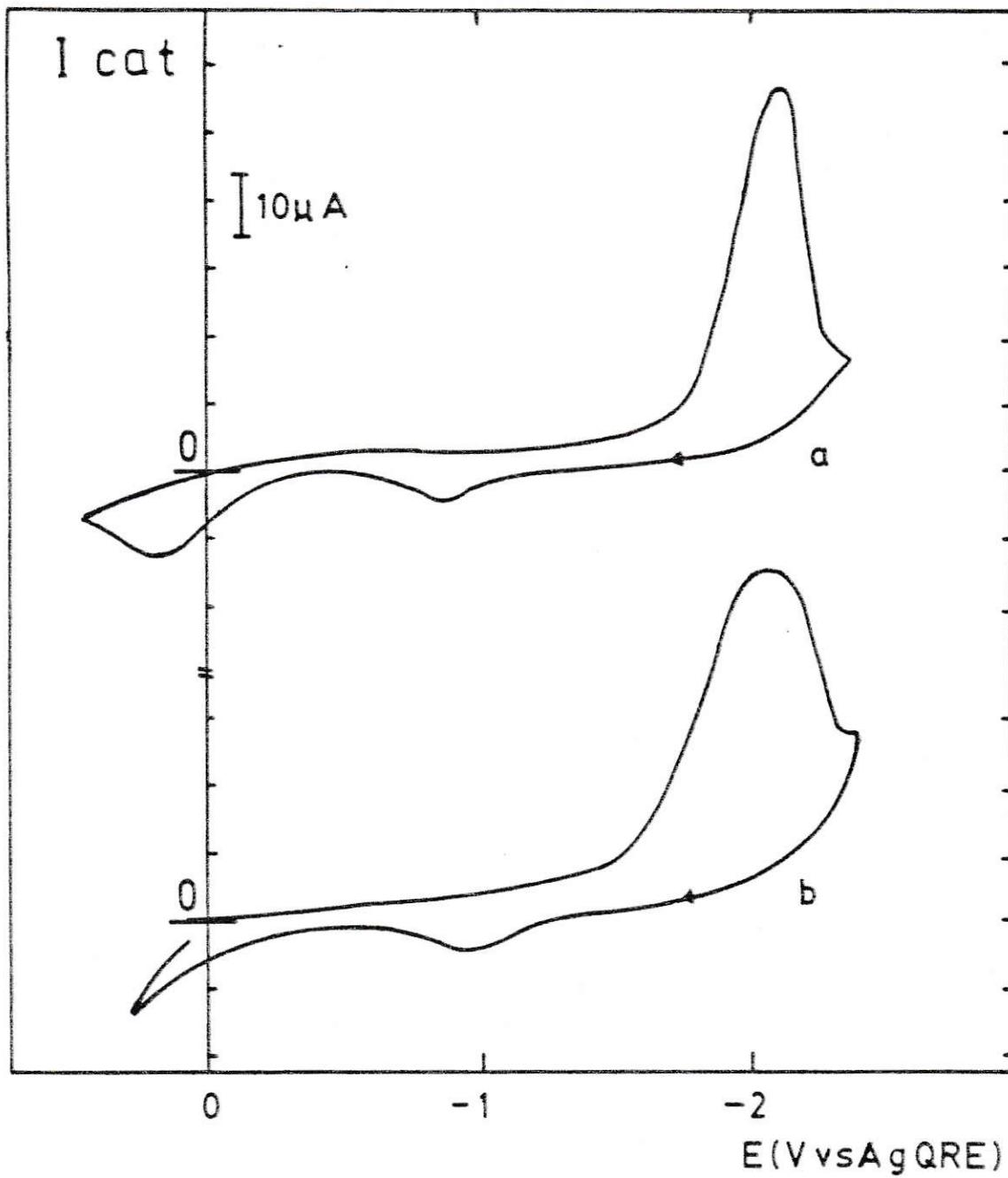


FIG. 3-12: Voltamogramas cíclicos de $\text{W}(\text{CO})_6$

en NH_3 líquido a -40°C (KI 0,1M)

a) electrodo de platino, $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

b) electrodo de carbono vítreo, $v = 0,2 \text{ Vs}^{-1}$

TABLA 3-4

Electrólisis a potencial controlado de los hexacarbonilos de metales del grupo 6 en NH_3/KI 0,1M a -40°C . $C=10^{-2}$ M; $V=30\text{ml}$

$\text{M}(\text{CO})_6$	E (V vs AgQRE)	n (Faraday/mol)	Q (C)
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	-2,1	1,96	56,7
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	-2,5	1,98	57,3
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	-2,2	1,94	53,3
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	-2,5	-	18,3
$\text{W}(\text{CO})_6$	-2,15	1,97	57,0
$\text{W}(\text{CO})_6$	-2,5	3,96	114,6

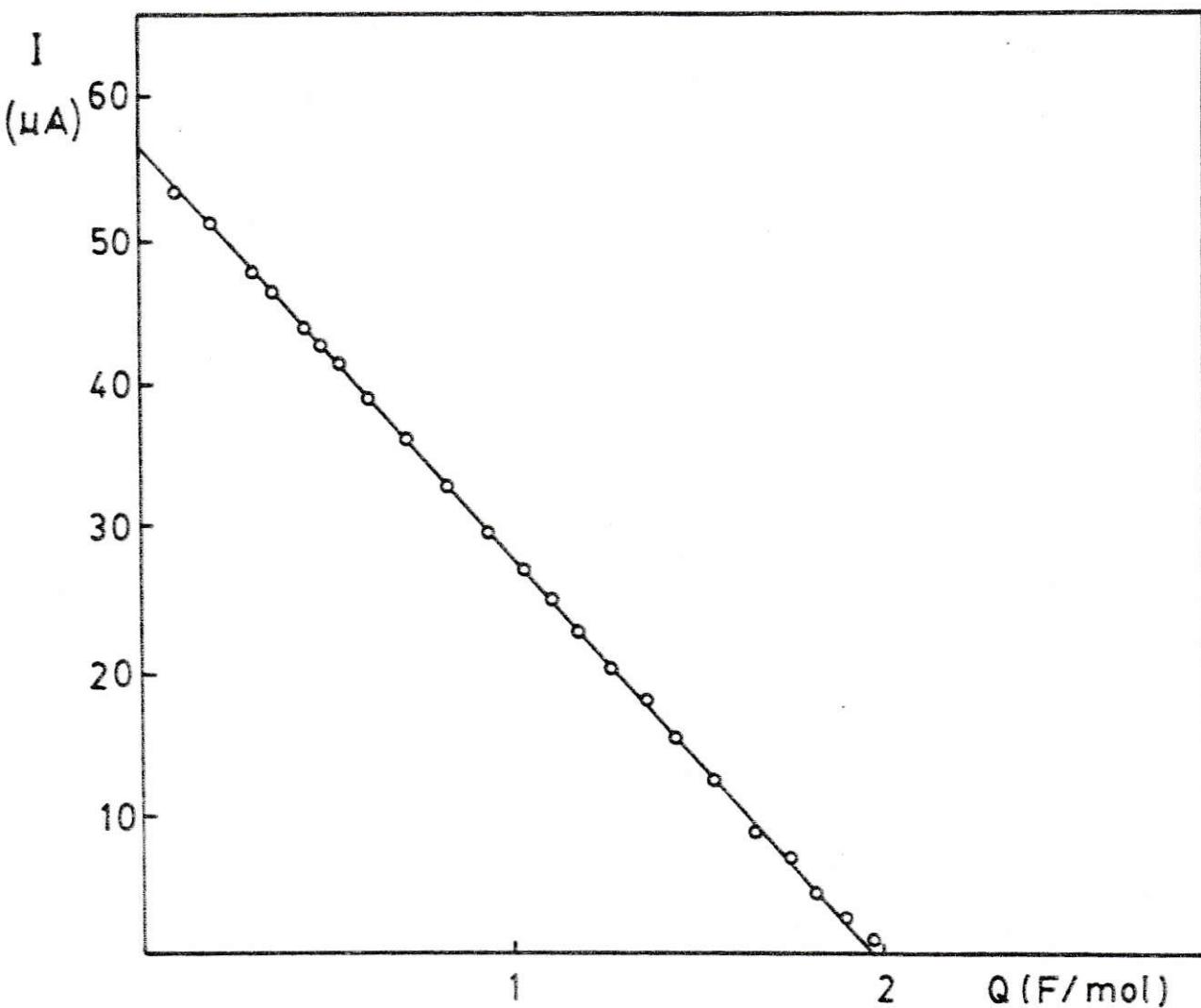


FIG.3-13: Dependencia de la corriente con la carga durante la coulometría a potencial controlado para la reducción de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en NH_3/KI 0,1M a -40°C , a un potencial de $-2,1 \text{ V}$ vs (AgQRE).

cuando se han transferido 2 faradays por cada mol de hexacarbonilo de cromo es el mismo obtenido por coulometría a $-2,1$ V vs AgQRE. Al continuar la electrogeneración de electrones se obtuvo mezclas de productos las que fueron detectadas mediante espectroscopia IR, lo que sugiere una reacción más compleja.

3.2.2 COULOMETRIA DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$

En la electrólisis del $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $-2,2$ V vs AgQRE se produjo la transferencia de 1,94 faradays por cada mol de hexacarbonilo de molibdeno. El producto de la coulometría, inicialmente amarillo, tomó un color anaranjado al concluir la reducción a dos electrones. Los resultados se presentan en la tabla 3-4. La dependencia de la corriente con la carga durante la electrólisis se observa en la Figura 3-14.

Al intentar la reducción con electrones solvatados electrogenerados, se obtuvo un producto anaranjado, el cual cambió a café oscuro después del paso de una carga insuficiente para la reducción a un electrón, coincidiendo esta variación de color con cambios significativos en el consumo aparente de los electrones

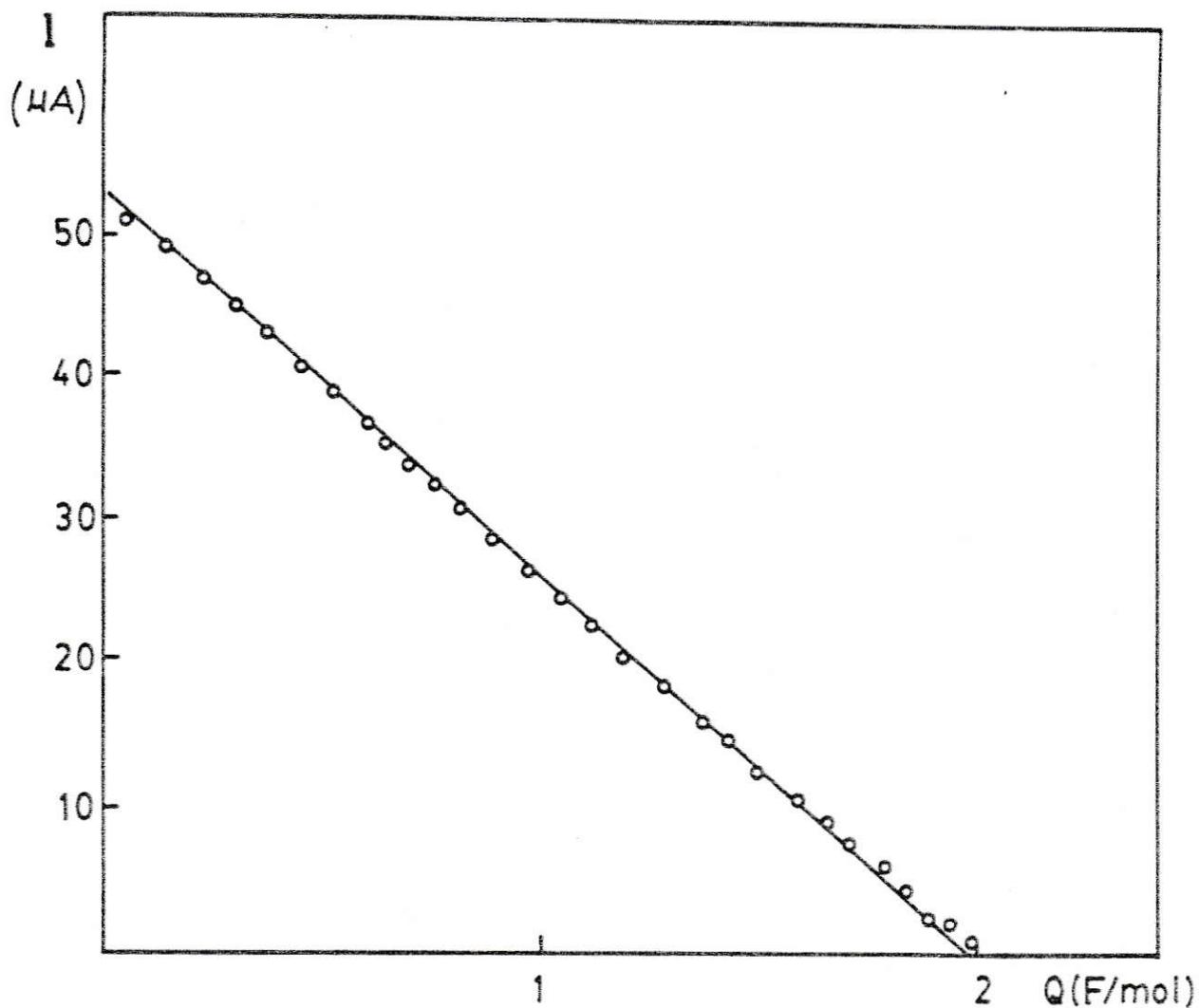


FIG. 3-14: Dependencia de la corriente con la carga durante la coulometría a potencial controlado para la reducción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, en NH_3/KI 0,1M a -40°C , a $-2,2$ V vs AgQRE.

solvatados, lo que sugiere una reacción de descomposición.

Los productos de reducción fueron aislados en cámara seca para su posterior identificación.

3.2.3 COULOMETRIA DE $W(CO)_6$

Para el hexacarbonilo de tungsteno se realizó la electrólisis de -2,15 V vs AgQRE con una transferencia de 1,97 faradys por cada mol de $W(CO)_6$. Se obtuvo un producto amarillo, el cual cambió a café anaranjado a medida que avanzaba la reacción. La figura 3-15 muestra la dependencia de la corriente con la carga durante las coulometrias A -2,15 y -2,4V vs AgQRE.

Al repetir la electrólisis a potenciales más negativos se obtuvo la transferencia de 3,96 faradays por cada mol a potenciales inferiores a -2,4 V vs AgQRE, casi en el límite de la electrogeneración de electrones. Esto indica que la reducción a cuatro electrones del $W(CO)_6$ ocurre a un potencial más positivo que las similares para $Cr(CO)_6$ y $Mo(CO)_6$, las cuales no se observan dentro del rango de potenciales que pueden emplearse al trabajar con amoníaco líquido.

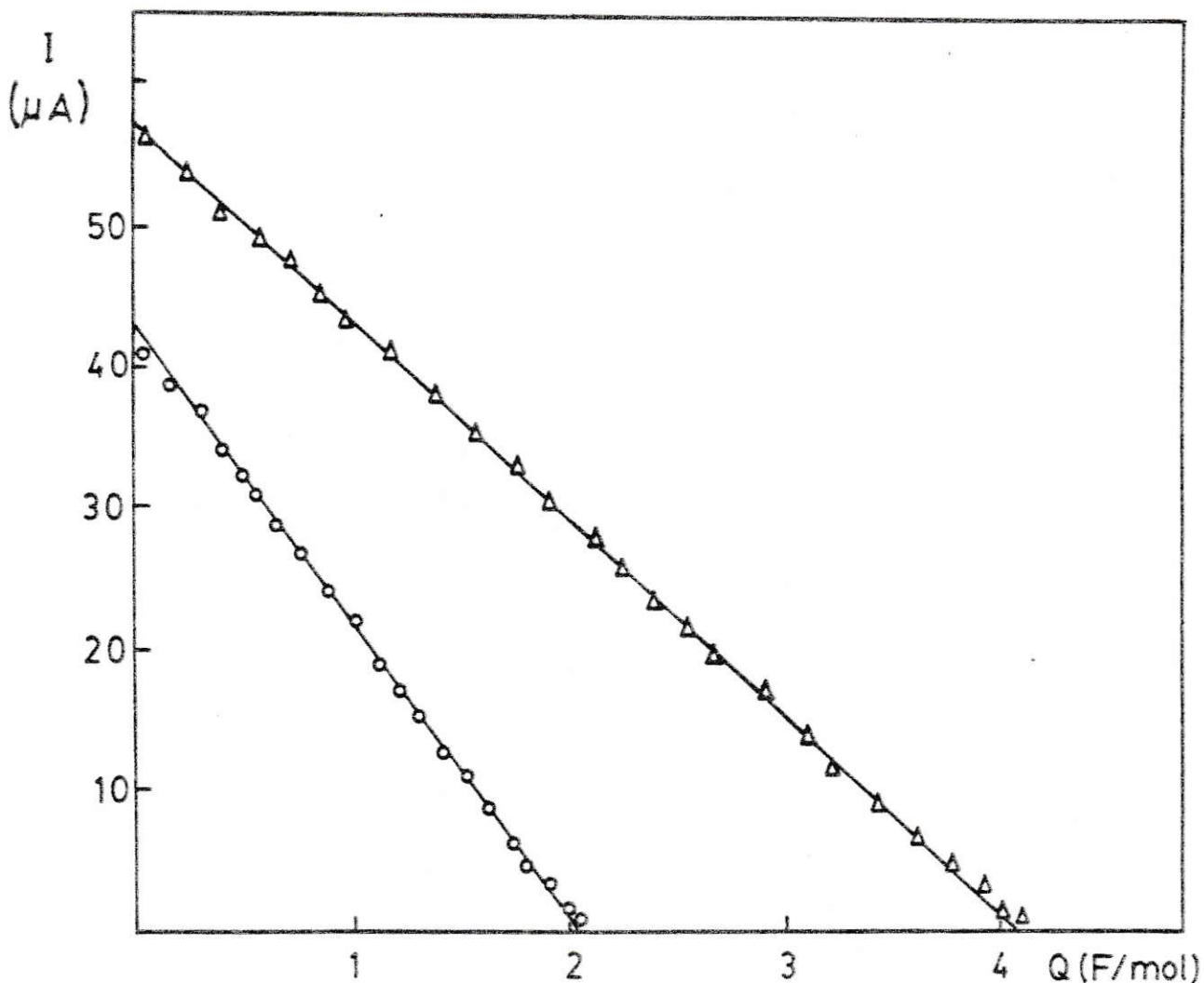


FIG. 3-15: Dependencia de la corriente con la carga

durante la coulometría a potencial controlado para la
reducción de $\text{W}(\text{CO})_6$ en NH_3/KI 0,1M a -40°C .

\circ a $-2,15\text{V}$ vs AgQRE

Δ a $-2,4\text{V}$ vs AgQRE

Con electrones solvatados electrogenerados pudo lograrse las reducciones a 2 y a 4 electrones, obteniéndose productos que no presentaron diferencias con los de las electrólisis ya mencionadas.

La Tabla 3-4 compara los resultados de las coulometrias de los hexacarbonilos de Cr, Mo y W.

Los productos se aislaron en nitrógeno seco para identificarlos posteriormente.

3.3 ANALISIS DE LA REDUCCION ELECTROQUIMICA DE LOS HEXACARBONILOS DEL GRUPO 6.

Dado que los procesos de reducción evidencian un comportamiento similar de estos compuestos, en primera instancia se analizarán los resultados en conjunto.

La tabla 3-5 permite comparar los valores de los parámetros, producto de resultados voltamétricos, en que se utiliza amoníaco líquido como solvente con datos obtenidos de la bibliografía para la reducción de $M(CO)_6$ en tetrahidrofurano. (43).

T A B L A 3-5

Resultados de voltamogramas cíclicos de $M(\text{CO})_6$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en tetrahidrofurano y amoniaco líquido a $0,3 \text{ Vs}^{-1}$

	ΔE_p (V)	$i_p/v^{1/2}c$ ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{V}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$)	i_{pa}/i_{pc}	Longitud de enlace M-M(A°)(c)
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	a) 0,56	0,119	0,34	3,471
	b) 0,88	0,112	0,33	
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	a) 0,45	0,124	0,32	3,371
	b) 0,96	0,118	0,35	
$\text{W}(\text{CO})_6$	a) 0,50	0,103	0,33	3,347
	b) 1,1	0,101	0,32	

- a) Valores tomados de la referencia (43) en la que se utiliza tetrahidrofurano como solvente, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ como electrolito soporte a temperatura ambiente y Pt como electrodo de trabajo.
- b) Valores obtenidos en amoniaco líquido, con KI como sal de fondo, a -40°C y electrodo de trabajo de Pt.
- c) Referencia 104.

La reducción electroquímica de los hexacarbonilos del grupo 6 ha sido informada de proceder por un mecanismo cualitativamente similar, cuando se utiliza acetonitrilo o dimetilformamida como solvente (43). Considerando que los valores de los parámetros electroquímicos (tabla 3-5) son muy cercanos para los distintos casos esto indicaría una notable similitud de los procesos de reducción. Por otra parte, esto hace pensar que el solvente no influye notoriamente en dicho proceso. Si este no fuera el caso, sería posible detectar especies en las cuales el solvente estuviese actuando como ligante. La obtención de resultados comparables al utilizar carbono vítreo como electrodo de trabajo en lugar de platino permite descartar la posibilidad de adsorción sobre el electrodo. Los electrodos usados son altamente conductores, lo que hace posible estimar remota la posibilidad de que originen problemas de transferencia de carga.

Como se demostrará más adelante, la gran onda de reducción que se observa en el barrido catódico, (figuras 3-2, 3-6, y 3-10), contiene dos reducciones monoelectrónicas probablemente separadas por una etapa química. La aparente irreversibilidad de la gran onda de reducción que se observa en dichas figuras puede

originarse en una etapa lenta de transferencia de carga o en una reacción química acoplada que dificulte la reoxidación posterior. No se observó cambios en esta situación al bajar la temperatura y subir la velocidad de barrido, por lo que se cree que la causa de esta irreversibilidad es una reacción química acoplada.

Se postula un esquema general en el cual la reacción química que sigue a la primera transferencia de carga es muy rápida, de manera que la barrera energética para la transferencia electrónica contiene la energía libre necesaria para la transformación química, de acuerdo a la teoría de Marcus (64). Esto origina una disminución de la velocidad de transferencia de carga y la posibilidad de una cinética irreversible o cuasi reversible. Se plantea así un esquema de reacción ECEC (65) del cual existen amplios precedentes en otros sistemas. Por ejemplo en los estudios de Bond (72-74) en oxidación de isómeros de carbonilos metálicos del grupo del Cr.

De acuerdo a lo observado en las figuras 3-3, 3-7 y 3-11 es posible proponer un mecanismo de reacción que establece que la segunda transferencia electrónica para la reacción de reducción ocurre a un potencial más positivo que la primera.

3.4 DIAGNOSTICO DE LA ETAPA DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD

Las transferencias multielectrónicas rápidas son reconocidas como difíciles de separar en las distintas etapas experimentales (66-68). Cada reacción de transferencia monoelectrónica tiene sus propios valores de n , α (coeficiente de transferencia de carga) y k° (constante de velocidad heterogénea).

Electroreducciones en las cuales $E_2^\circ < E_1^\circ$ (i.e. E_2° es más negativo que E_1°) pueden tratarse con facilidad, dado que se observa, ya sea una onda ensanchada si E_2° está cercano a E_1° , o dos ondas diferentes si $E_2^\circ \ll E_1^\circ$. Si k° es pequeño (primera reducción cuasi-reversible o irreversible) será necesaria una mayor diferencia entre E_2° y E_1° para poder observar dos ondas separadas. Existen cálculos de valores teóricos de ancho de onda para sistemas de transferencia de carga con valores cercanos para E° que obedecen a la ecuación de Nernst (67) y, en principio, todos los sistemas con $E_2^\circ < E_1^\circ$ están sujetos a cuidadoso análisis teórico (69). En este caso el intermediario monoelectrónico puede ser monitoreado por alguna técnica, por ejemplo espectroscópica.

El caso más difícil es aquel en que $E^{\circ}_2 > E^{\circ}_1$, vale decir el intermediario monoelectrónico es termodinámicamente inestable. Si las dos transferencias electrónicas son rápidas (vale decir ambas poseen control difusional, i.e. Er-Er) se ve una sola onda y la voltametría es característica de la transformación a dos electrones como un todo y no de alguna de las etapas individuales. El valor de E° que se observa es el promedio de los valores de E° de las etapas individuales (53-66) y la forma de la onda y sus respuestas a los cambios en las variables experimentales están gobernados por un "valor efectivo" o aparente de α (α_{ap}) y un valor de k° de significado similar (k°_{ap}). Sin embargo, cuando una de las transferencias electrónicas es lenta (Er Ei o Ei Er) es posible analizar las etapas del proceso en forma separada. Esta última posibilidad es la que se estima más adecuada a las características del sistema en estudio.

Para dos reacciones sucesivas pueden considerarse dos casos límites, en los cuales la primera o la segunda etapa es la etapa determinante de la velocidad (edv).

Los estudios que comparan voltamogramas cíclicos para ambos casos (68,70), han permitido desarrollar un conjunto de criterios para distinguir entre ambos modelos, los cuales fueron aplicados en este estudio.

Si se comparan los valores experimentales con los calculados para diagnosticar la etapa lenta de la reacción, se observa que en la tabla 3-6 los valores obtenidos experimentalmente coinciden con los criterios de diagnóstico que indicarían que se trata de un proceso E_iC_ErC en el que las etapas químicas son rápidas.

3.5. SIMULACION DIGITAL DE LA VOLTAMETRIA CICLICA DE M(CO)₆

Las curvas de voltametría cíclica fueron simuladas, empleando los métodos descritos en el capítulo 2 (58-62). Una simulación exitosa requiere que los potenciales y corrientes de pico correspondan a los observados experimentalmente como función del potencial de inversión (E_{λ}) y la velocidad de barrido. Deben elegirse varios parámetros para llegar a la mejor concordancia con los datos experimentales. Las constantes de velocidad heteróneas, los potenciales estandar y los coeficientes de transferencia se determinaron a partir de los resultados de voltametría cíclica y cronoamperometría.

Los coeficientes de difusión utilizados (D_o y D_r) se otuvieron mediante el uso de la ecuación de Cottrell (57), con los datos de cronoamperometría.

T A B L A 3-6

Comparación de valores experimentales con criterios de diagnóstico para un mecanismo EE (70).

	CRITERIO		Relación Ei Er (mV)	Calculada Er Ei (mV)	Experimental (mV)
	Ei Er (mV)	Er Ei (mV)			
$E_{pc} - E_{pc}/2$	$\frac{37,4}{\alpha_1}$	$\frac{37,4}{1 + \alpha_2}$	187-47	31 - 21	Cr(CO) ₆ 160 Mo(CO) ₆ 170 W (CO) ₆ 178
$dE_{pc}/d\log v$	$\frac{23,5}{\alpha_1}$	$1 + \frac{23,5}{\alpha_2}$	118-29	21 - 14	Cr(CO) ₆ 102 Mo(CO) ₆ 106 W (CO) ₆ 113

Los valores de los criterios de diagnóstico se calcularon sobre un rango de valores de α entre 0,2 y 0,8, para la temperatura de trabajo (233°K).

$$i(t) = nF A D_o^{\frac{1}{2}} C_o^* / (\pi t)^{\frac{1}{2}}$$

Se empleó el área del electrodo determinada previamente por cronoamperometría en una solución de $K_3Fe(CN)_6$ 4×10^{-3} M, empleando KCl 1M como electrolito soporte (75).

El valor de k° se calculó sobre un rango de velocidades de barrido, empleando la medida de ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) a cada velocidad de barrido y la ecuación (56):

$$k^\circ = \Psi [D_o \pi v (nF/RT)]^{\frac{1}{2}} / (D_o/D_r)^{(1-\alpha)/2}$$

en la cual D_o es el coeficiente de difusión del $M(CO)_6$ y D_r el del anión correspondiente; los demás parámetros tienen su significado usual. Ψ es un parámetro adimensional relacionado con el valor de ΔE_p . La curva que relaciona Ψ y ΔE_p publicada originalmente por Nicholson (56) no contenía valores en el rango requerido en este estudio, de manera que se utilizó una curva con un rango más amplio de valores de ΔE_p publicada recientemente (76). Dicha curva de ΔE_p vs $\log \Psi$ varía linealmente para valores de ΔE_p superiores a 170 mV (figura 3-16).

Para disponer de una medición independiente del valor de k° se empleó cronoamperometría. De los datos obtenidos se calculó un valor de k° . Para dicho cálculo (77) se analizaron las curvas $i-t$ que se muestran en las figuras 3-17, 3-18 y 3-19 empleando las ecuaciones :

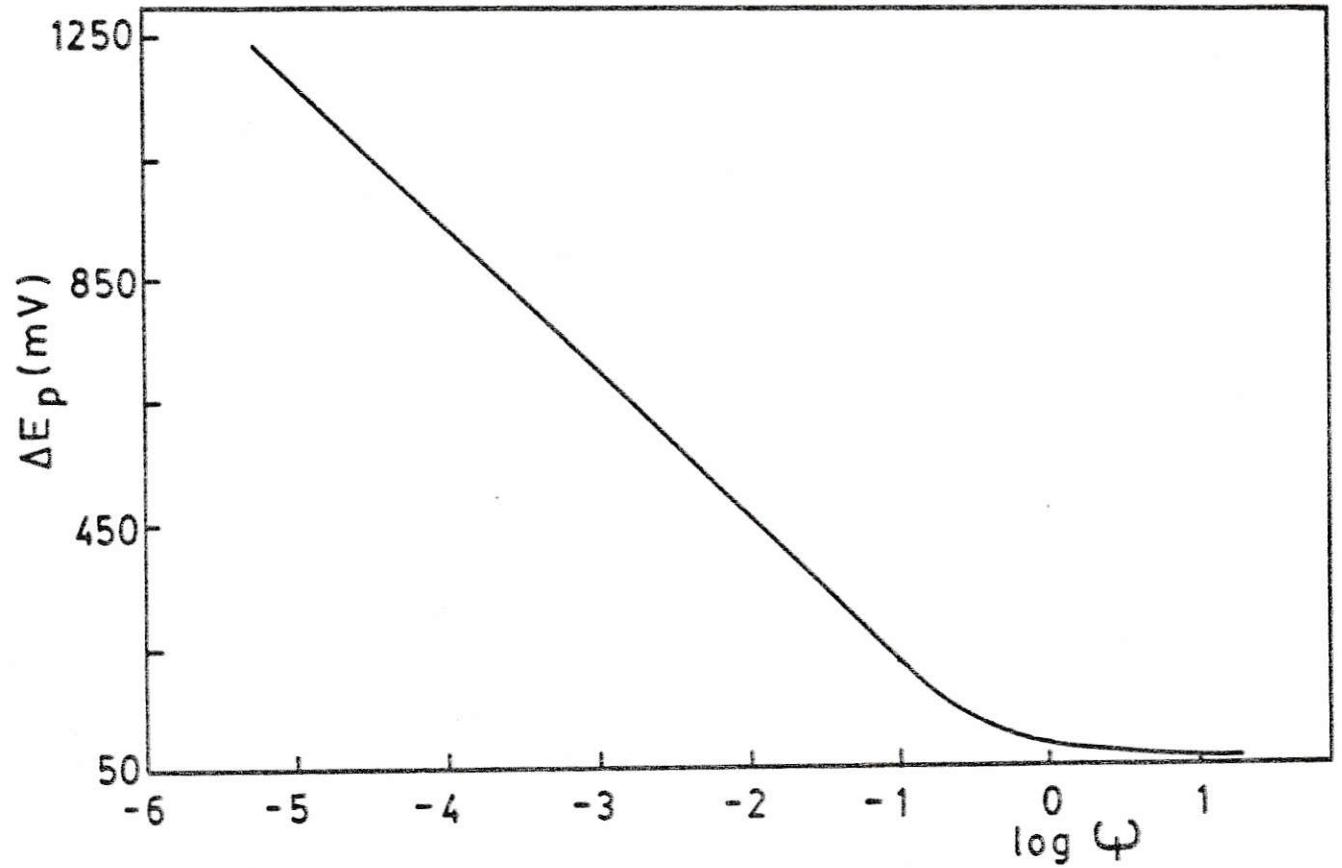


FIG. 3-16: Curva de trabajo ΔE_p en función de $\log \psi$ según referencia (77)

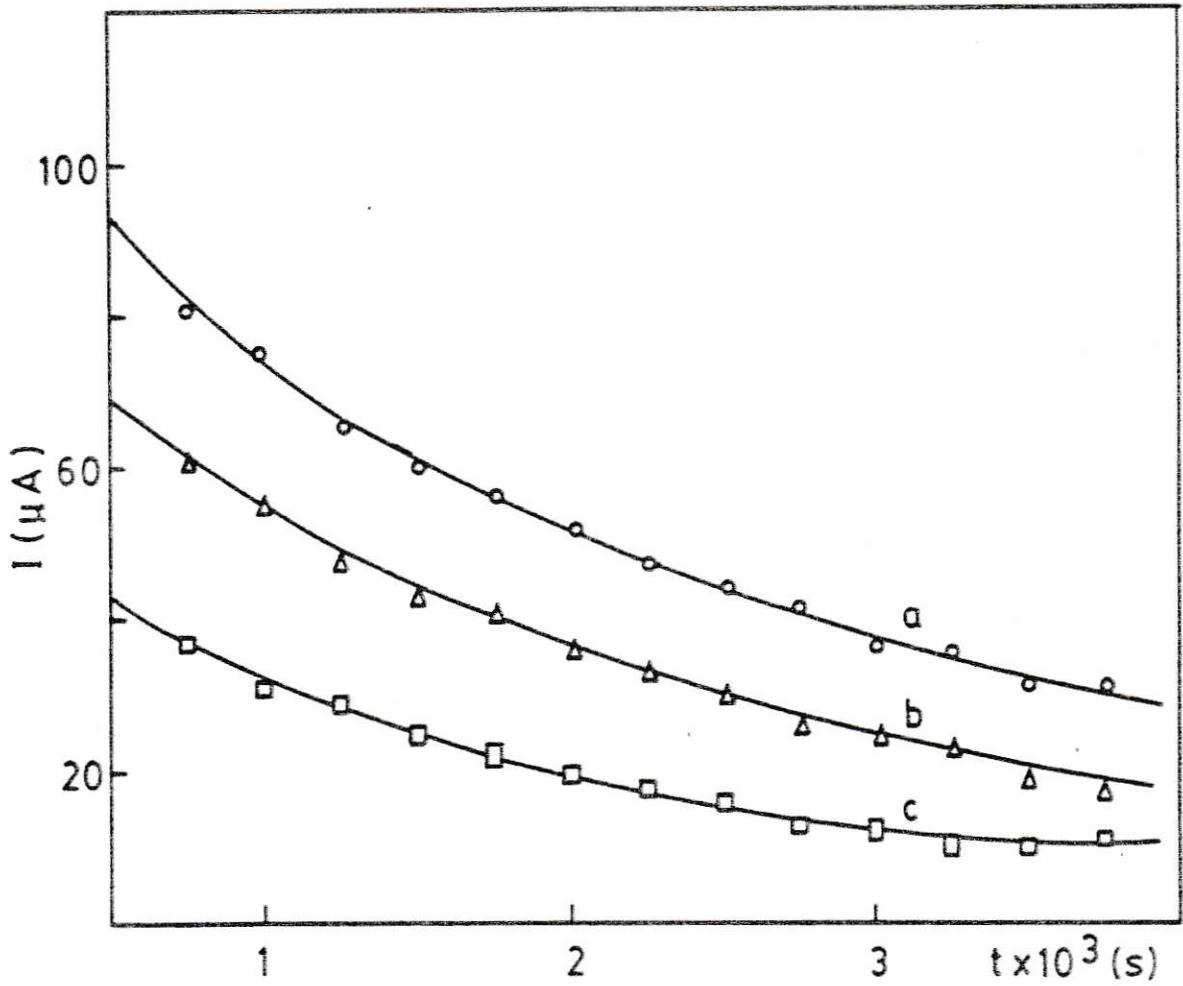


FIG. 3-17: Transiente corriente tiempo de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 10^{-2}M en amoníaco líquido (KI 0,1M) sobre electrodo de platino, para escalones de potencial:

a) -1,6 V a -2,3 V

b) -1,8 V a -2,3 V

c) -2,0 V a -2,3 V

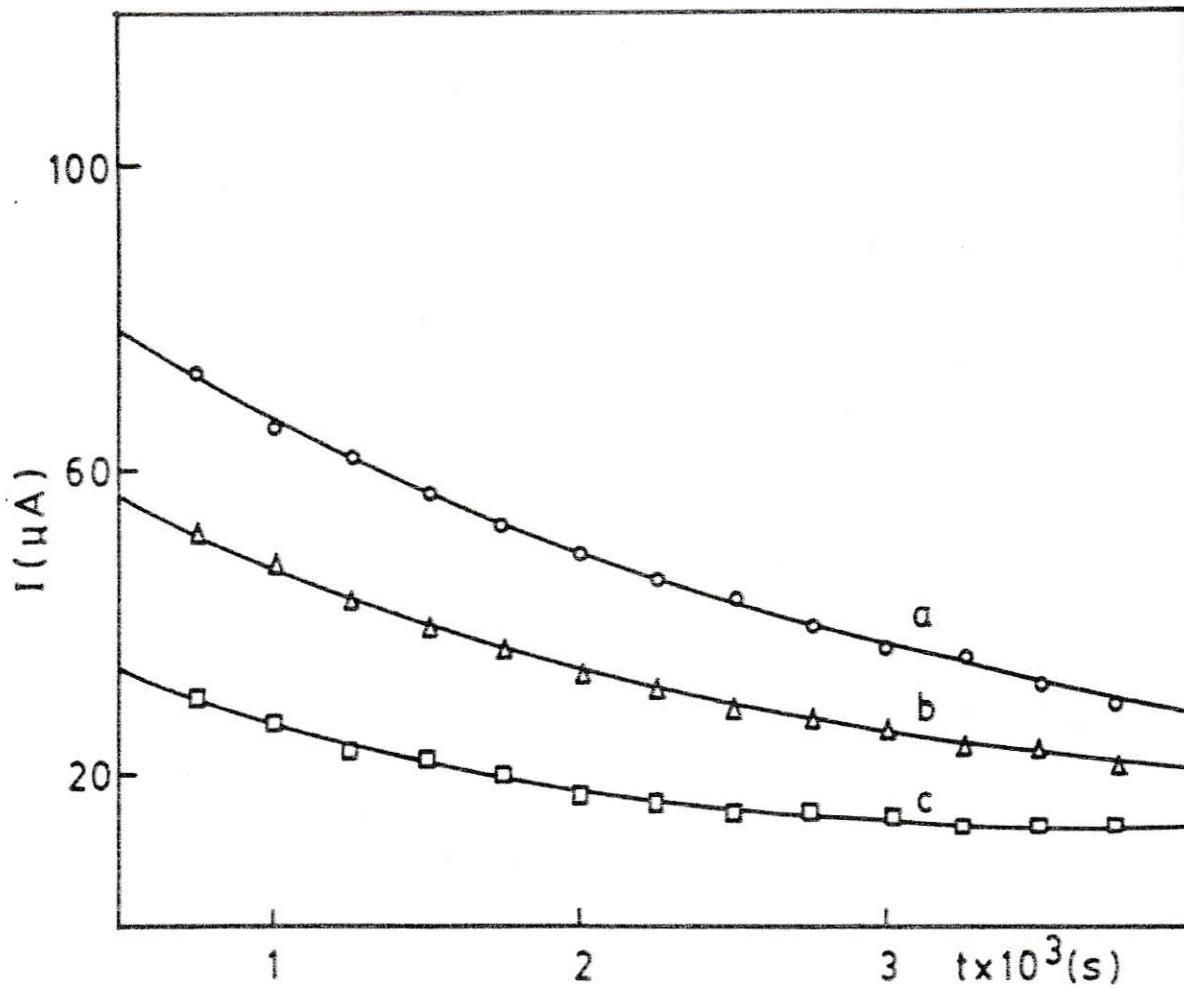


FIG. 3-18: Transiente corriente tiempo de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 10^{-2} M en amoníaco líquido (KI 0,1M) sobre electrodo platino para escalones de potencial:

a) - 1,7 V a - 2,3 V

b) - 1,9 V a - 2,3 V

c) - 2,1 V a - 2,3 V

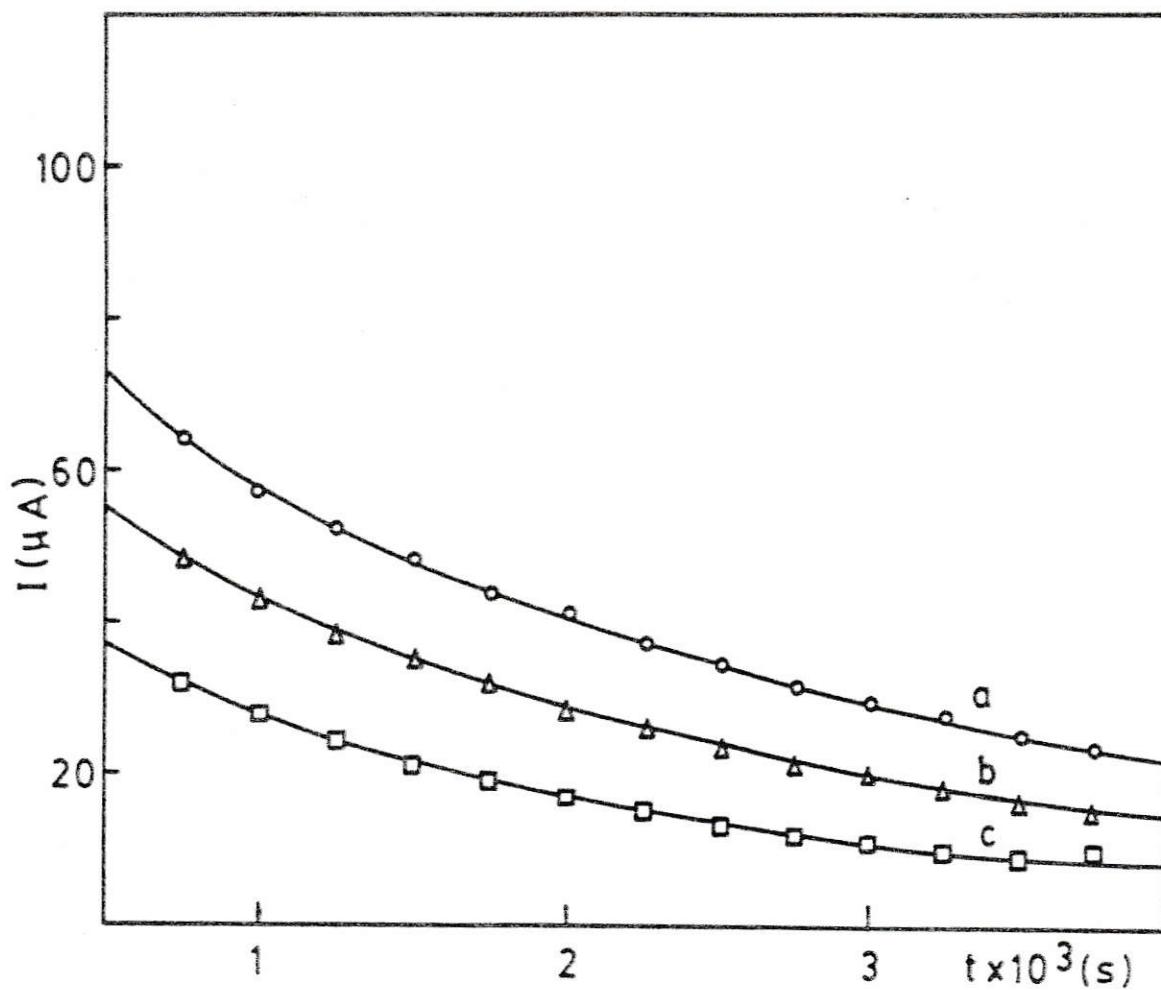


FIG. 3-19: Transiente corriente tiempo de $\text{W}(\text{CO})_6 10^{-2} \text{M}$ en amoniaco líquido (KI 0,1M) sobre electrodo de platino, para escalones de potencial:

a) - 1,6 V a- 2,3 V

b) - 1,8 V a- 2,3 V

c) - 2,0 V a- 2,3 V

$$i(t) = nFA k_f C_o^* \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2})$$

$$H = k_b / D_o^{1/2} + k_f / D_R^{1/2}$$

$$k_f = k^o \exp[-\alpha nF(E-E^o')/RT]$$

$$k_b = k^o \exp[(1-\alpha)(nF(E-E^o')/RT)]$$

a $t = 0$

$$i(t) = nFA k_f C_o^*$$

El valor de k_f se obtiene del intercepto de la curva, en base a él se calculan H , k_b y k_o . Los valores de k_o obtenidos por este método concuerdan con los calculados a partir de los datos de voltametría cíclica.

Los valores de E^o fueron calculados a partir de los datos de voltametría cíclica (78).

Al ajustar las curvas teóricas con las experimentales se obtiene el valor de α que mejor concuerda con los resultados obtenidos.

A las constantes de velocidad química K_f y K_b se les dio un valor suficientemente grande como para que la

T A B L A 3-7

Parámetros empleados en simulación digital de voltametría cíclica de $M(\text{CO})_6$ a -40°C sobre electrodo de platino en amoniaco líquido/KI 0,1 Molar.

$$A = 0,0104(\text{cm}^2), \quad v = 0,2(\text{Vs}^{-1}), \quad \alpha_1 = 0,45 \quad \alpha_2 = 0,5$$

$$C_o (\text{Mol l}^{-1}), \quad D_o (\text{cm}^2\text{s}^{-1}), \quad E_1^o (\text{V}), \quad E_2^o (\text{V}), \quad K_f (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$K_b (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{W}(\text{CO})_6$
C_o	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$
D_o	$1,94 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-6}$
E_1^o	-1,49	-1,56	-1,37
E_2^o	-1,31	-1,35	-1,22
Ψ_1	$4,5 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	5×10^{-6}
Ψ_2	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	7×10^{-4}
K_f	150	150	300
K_b	10	10	10

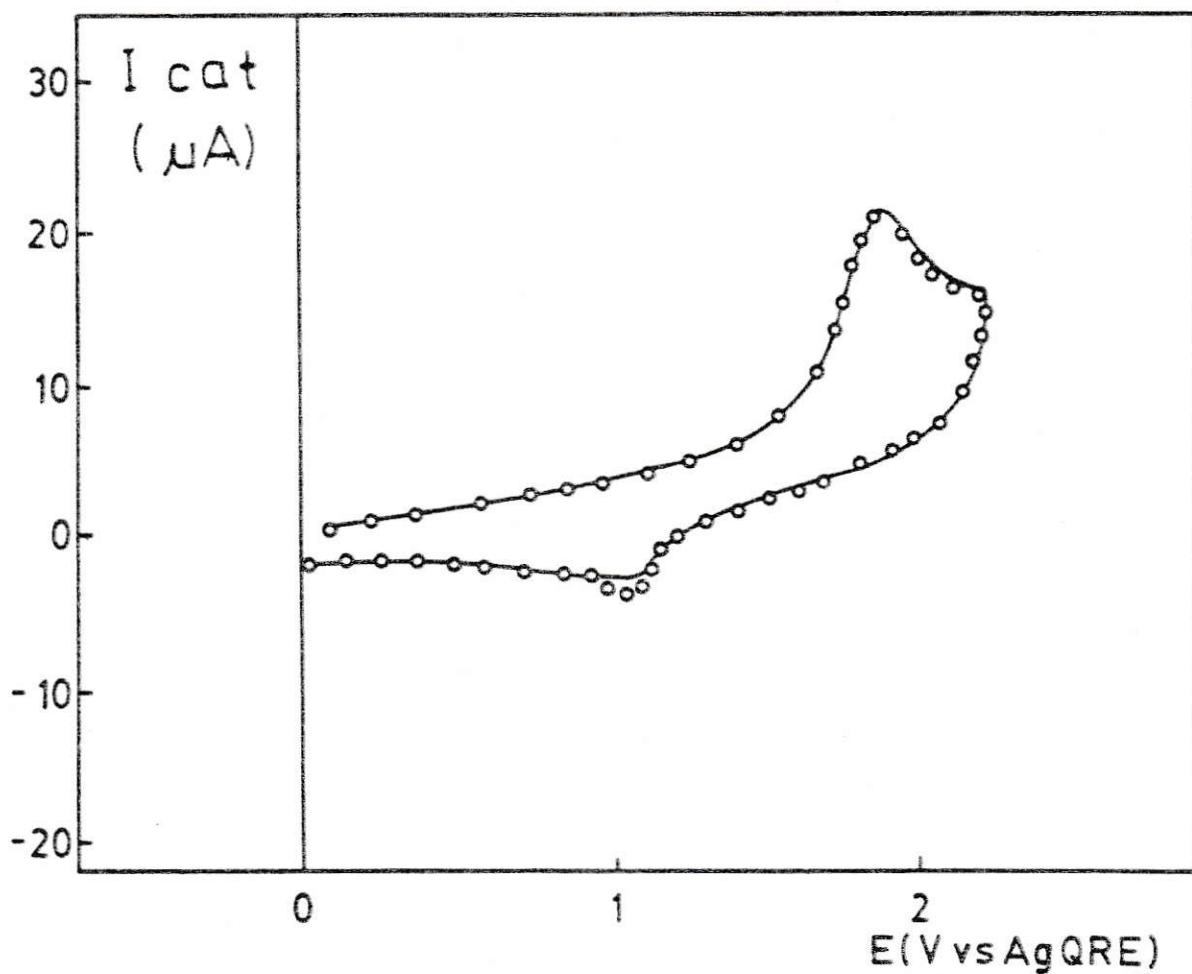


FIG. 3-20: Voltamograma cíclico experimental (línea llena) de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido, con KI 0,1M como electrolito soporte, sobre electrodo de platino. Los círculos muestran los valores obtenidos de la simulación digital con los parámetros de la tabla 3-7.

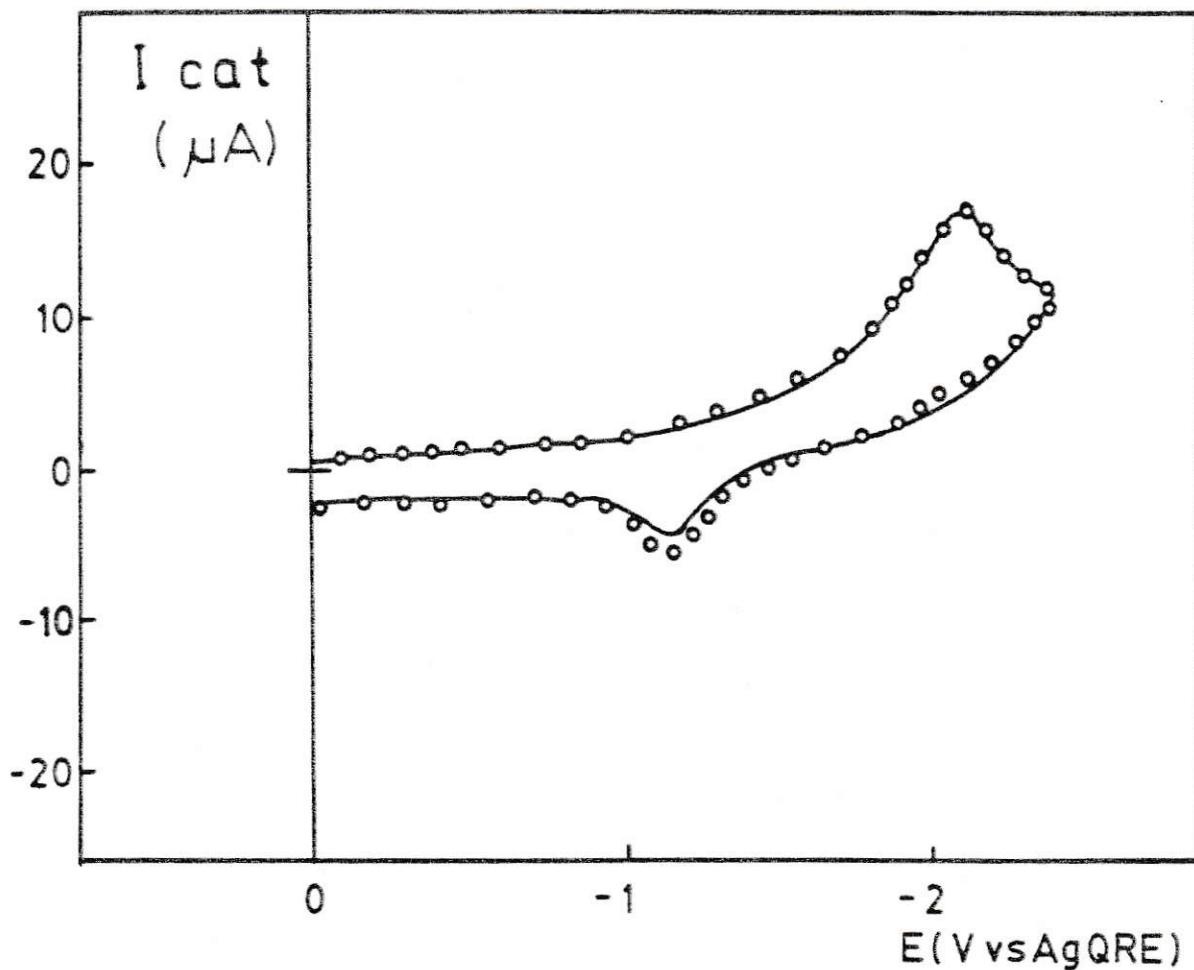


FIG.3-21: Voltamograma cíclico experimental (línea llena) de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido, con KI 0,1M como electrolito soporte, sobre electrodo de platino a -40°C , velocidad de barrido 0,2 V/s. Los círculos muestran los valores obtenidos de la simulación digital con los parámetros de la tabla 3-7.

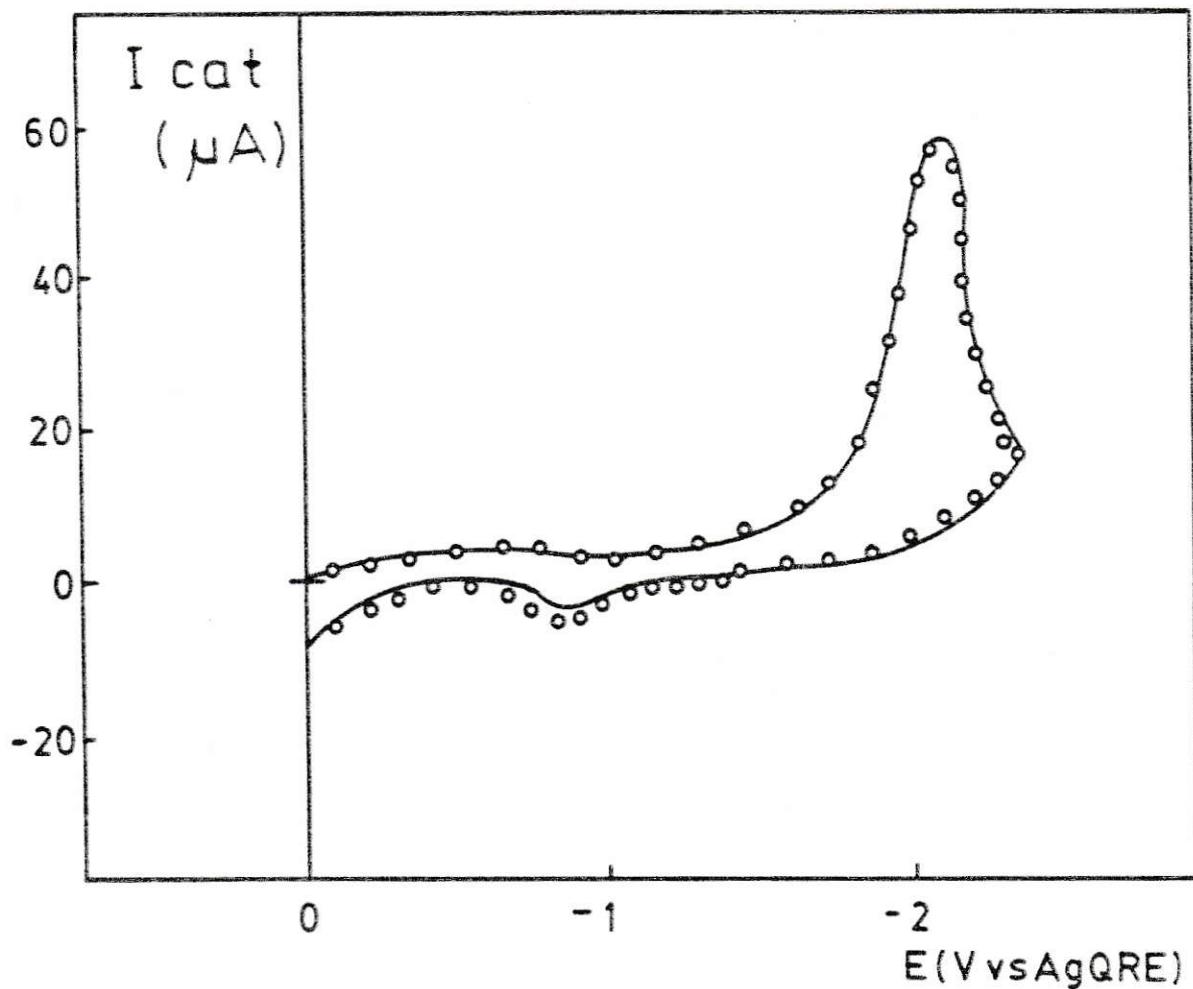


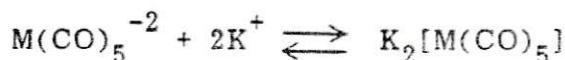
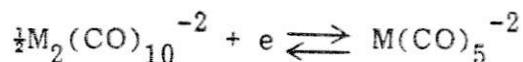
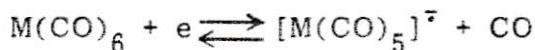
FIG. 3-22: Voltamograma cíclico experimental (línea llena), de $W(CO)_6$ en amoníaco líquido, con KI 0,1 M como electrolito soporte, sobre electrodo de platino, velocidad de barrido $0,2 \text{ Vs}^{-1}$. Los círculos muestran los valores obtenidos de la simulación digital con los parámetros de la tabla 3-7.

efecto podría ser atribuido a difusión de productos, lo que es improbable porque no existe un gradiente considerable de concentraciones; a desorción de alguna especie, lo que se descarta porque no se observó adsorción en el sistema, o a la convección natural, dado que la densidad de la solución del dianión es mayor en la vecindad del electrodo que en el seno de la solución y en el caso del electrodo de disco orientado hacia abajo la convección causada por la gravedad tendería a remover el dianión de la superficie del electrodo. Tales efectos han sido discutidos en estudios electroquímicos previos (79).

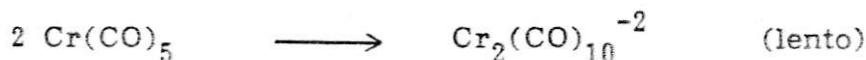
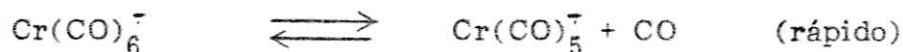
3-6 MECANISMO DE LA REACCION DE REDUCCION DE LOS HEXACARBONILOS DEL GRUPO 6.

Para el caso de la reducción química de $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) Kaska (18) propone como primera etapa la formación de un anión-radical del tipo $[M(CO)_6]^{-\cdot}$, el cual rápidamente pierde CO para formar un anión estabilizado por el solvente. Este monoanión puede dimerizar si no dispone de un segundo electrón originando así el dianión dimérico $[M_2(CO)_{10}]^{-2}$. En caso de aceptar un segundo electrón originará el dianión monomérico $[M(CO)_5]^{-2}$.

Sobre la base de los resultados experimentales electroquímicos ya expuestos, es posible proponer para todos los casos el siguiente mecanismo:



Este mecanismo no estaría de acuerdo con lo postulado por Pickett y Pletcher para la reacción electroquímica, empleando THF como solvente (43):



La reducción a dos electrones solo la lograron mediante electrólisis en presencia de haluros de alquilo, empleados como electrófilos.

El mecanismo aquí planteado difiere de los anteriores en que postula la formación del anión radical $[M(CO)_5]^{-\cdot}$ directamente, haciendo prácticamente simultánea la captación del electrón con la pérdida de CO. El radical anión $[M(CO)_6]^{-\cdot}$ postulado por Pickett y Pletcher no ha sido detectado y su existencia es discutible por tratarse de un especie de 19 electrones que iría en contra de la regla del número atómico efectivo, o de 18 electrones. Los carbonilos del grupo 6 poseen una gran separación entre los orbitales t_{2g} y e_g^* , por lo que tienden a obedecer la regla de 18 electrones, aceptando los electrones suficientes para adquirir la configuración electrónica del gas noble más cercano.

El segundo paso de este mecanismo propone la obtención del dianión dímico $[M_2(CO)_{10}]^{-2}$ el cual ha sido detectado en la reducción química por Kaska (18) y en la electroquímica por Pickett y Pletcher (43-44). En este trabajo se ha obtenido evidencia de su formación mediante espectroscopía infraroja (Fig. 3-23).

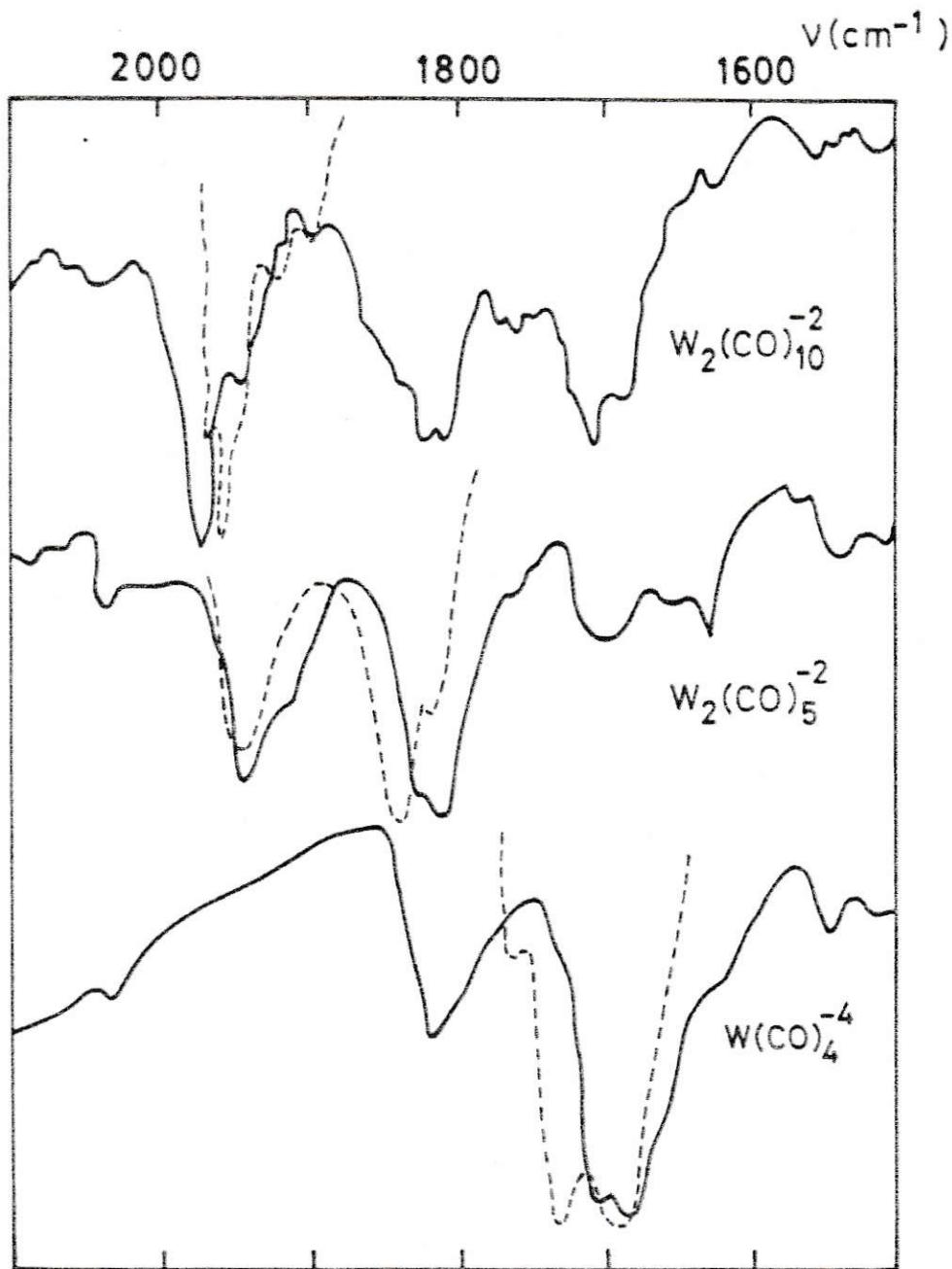


FIG. 3-23. Espectros IR de los productos e intermediarios aislados de la reducción electroquímica de $\text{W}(\text{CO})_6$ en amoníaco líquido (sólido/KBr) a temperatura ambiente.

———— este trabajo

----- referencias N°9,19,101

La dimerización en el proceso de reducción y la posterior separación de los dianiones hace parecer razonable la idea que el sistema mono-dianión se reestructura ubicándose cada electrón en el orbital molecular de menor energía posible.

Es posible postular que una vez que ha ocurrido la dimerización, el primer electrón se introduce en el orbital antienlazante metal-metal, reduciendo el orden de enlace y originando un anión-radical con una geometría desfavorable. La molécula entonces se relaja hacia una simetría menos tensionada. Esto resulta en un corrimiento en las energías de los orbitales, de manera que la reducción del anión-radical ocurre más fácilmente que la del material inicial. Entonces se observa una transferencia global de dos electrones. Los potenciales termodinámicos y los niveles de energía correspondientes de los orbitales no pueden determinarse a partir de los datos de voltametría cíclica porque la cinética de la formación y ruptura del enlace metal-metal desplaza los potenciales de pico alejándolos de los valores reversibles.

Sin embargo, si se considera que los efectos de cinética homogénea y heterogénea en los potenciales de pico son similares para todas las reducciones y reoxidaciones de los hexacarbonilos del grupo 6, puede decirse que los valores de

ΔE_p que se presentan en la Tabla 3-5 sugieren que la fuerza del enlace metal-metal sigue la tendencia $Cr < Mo < W$, lo que es consistente con la mayor capacidad de los orbitales 5d del W para solaparse formando un fuerte enlace metal-metal comparado con los orbitales 3d del átomo de Cr que son menos extendidos. De hecho la longitud del enlace Cr-Cr es tal vez la más larga observada para un enlace simple metal-metal ((104) tabla 3-5) y esta gran longitud de enlace es un reflejo de la incapacidad de los orbitales más pequeños del cromo para superponerse en forma adecuada.

Cabe señalar que la especie $M(CO)_5^{\pm}$ debería originar una señal en el ESR dada su condición de especie de 17 electrones, que corresponde a un radical libre. Se intentó la obtención de dicha señal en repetidas oportunidades pero no fue posible obtenerla, lo que hace suponer que el proceso de dimerización es muy rápido y dicha especie existe en este sistema sólo por períodos muy cortos de tiempo.

3-7 ELECTRÓSINTESIS DE CARBONILMETALATOS

La coulometría a potencial controlado permitió reducir los hexacarbonilos del grupo 6 en amoníaco líquido, obteniéndose los carbonilmetalatos correspondientes con rendimientos no inferiores al 80% (Tabla 3-8).

T A B L A 3-8

ELECTROSINTESIS DE CARBONILMETALATOS EN AMONIACOLIQUIDO

Producto	Potencial de electrólisis (V vs AgQRE)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
$K_2[Cr(CO)_5]$	-2,10	-50	87
$K_2[Mo(CO)_5]$	-2,20	-45	83
$K_2[W(CO)_5]$	-2,15	-55	85
$K_4[W(CO)_4]$	-2,50	-60	82

Una vez evaporado el amoníaco, la celda electroquímica se llevó a cámara seca y se aisló cada producto tomando precauciones para evitar su descomposición, dada su gran sensibilidad al O_2 y el H_2O (80-81). Se disolvió el sólido en THF a $-40^\circ C$, precipitándose la sal potásica por adición de éter etílico a temperaturas menores que $-40^\circ C$. Estas sales aparentemente no son estables a temperatura ambiente, dado que con una hora o más de exposición oscurecen su color y se vuelven insolubles en THF.

Se ha informado (24) que las sales de metales alcalinos de los carbonilmetalatos del grupo 6 (por ejemplo $Na_2[W(CO)_5]$, $Li_2[Cr(CO)_5]$) poseen características similares de manipulación. Son térmicamente estables en solución, pero al estado sólido sufren cambios de color y solubilidad. La rapidez en el cambio de solubilidad es paralela al orden decreciente de la razón carga-radio del catión ($Li^+ > Na^+ > K^+$). La razón de este cambio no está muy clara; las bandas IR que presentan las soluciones de estos sólidos no son bien definidas y no corresponden a las absorciones de estiramiento de carbonilo (stretching) de los carbonilmetalatos conocidos. Podrían interpretarse como resultado de un apareamiento iónico de contacto, el cual afecta los espectros vibracionales porque las interacciones catión-anión cambian la simetría del campo de fuerza efectivo en el ión molecular y en consecuencia cambia

la naturaleza, simetría y actividad de los modos normales de vibración del ión (82-94). Dentro de este apareamiento iónico se consideran las interacciones isocarbonilo que corresponden a coordinación directa entre el catión y el oxígeno del ligante carbonilo. Parece posible que a temperatura ambiente la sal potásica del carbonilmetalato inicialmente forme un sólido que contenga unidades discretas de pares catión-anión, los cuales posteriormente podrían sufrir una reacción lenta. Esta podría corresponder a la formación de un racimo (cluster) aniónico o, alternativamente, podría implicar un reordenamiento del estado sólido para formar una estructura polimérica de menor solubilidad (similares a los oligómeros de $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$ con cationes divalentes como el Cd^{+2}) (95).

Las dificultades de manipulación y la falta de medios para realizar de inmediato los análisis de las muestras sólidas fueron los motivos que llevaron a considerar los espectros infrarojos en solución como el medio de identificación más confiable para los carbonilmetalatos. Sin embargo es necesario hacer notar que se hizo espectroscopía de masas a todos los productos y, a pesar del tiempo transcurrido hasta el análisis de las muestras (2 a 3 semanas), no se obtuvo resultados que contradigan lo aquí expuesto.

3-8 ANALISIS DE ESPECTROS INFRAROJOS DE LOS CARBONIL- METALATOS

Considerando que las frecuencias de estiramiento C=O son diferentes para cada uno de los hexacarbonilos y sus carbonilmetalatos por ejemplo :

$$\text{W(CO)}_6 \quad T_{1u} = 1976 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{-2} \quad E = 1896 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{W(CO)}_5]^{-2} \quad A''_2 = 1775 \text{ cm}^{-1} \quad E' = 1731 \text{ cm}^{-1}$$

se ha considerado que los espectros IR en solución proveen un medio sensitivo para vigilar las reducciones e identificar los productos obtenidos determinando así rápidamente hasta que punto se alcanza el objetivo de cada reducción.

La estructura de los complejos carbonílicos neutros con frecuencia puede ser determinada rápidamente a partir de espectros vibracionales de las moléculas en solución por aplicación directa de consideraciones de simetría (96-97). En el caso de los carbonilmetalatos, este proceso es considerablemente complicado debido al apareamiento iónico en solución, el cual afecta el espectro vibracional porque las interacciones

cación-anión, cambian la naturaleza, simetría y actividad de los modos normales del ion (82-94). Sin embargo, se ha señalado (91-93) que en el espectro IR de los carbonilmetalatos, a diferencia de la mayoría de los apareamientos iónicos de contacto, este fenómeno no reduce en forma significativa la simetría del campo cristalino.

Los espectros en solventes diferentes como CH_3CN y HMPA son similares y correlacionan bien con lo que se esperaría si los iones tuviesen estructura de bipirámide trigonal. Esta simetría ha sido sugerida para los dianiones en HMPA (19) y es la misma que se estableció para $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (98) que son isoelectrónicos.

Las bandas de mayor energía ($1750\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) pueden asignarse a los estiramiento (stretching) A''_2 de los ligantes axiales (99-100), mientras las bandas más intensas de menor energía ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) pueden asignarse a los modos E' de estiramiento (stretching) de los ligantes ecuatoriales (99-100).

En sales de carbonilmetalatos del grupo 6 con Li se observan absorciones de baja energía en la zona de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ que sugieren apareamiento iónico de contacto de tipo isocarbonilo, que corresponde a coordinación directa del catión al oxígeno del ligante carbonilo (83). En las sales sódicas y potásicas

no se observan las absorciones de baja energía características de las interacciones isocarbonilo, pero la frecuencia de las absorciones de estiramiento (stretching) de carbonilo, marcadamente más altas, indican una fuerte interacción entre el ion y el contraión, lo que reduce la densidad electrónica del centro metálico. Esto probablemente implica la interacción del metal alcalino con el metal del grupo 6. El contacto metal-metal es menos común para carbonilmetalatos que el apareamiento iónico de isocarbonilos o interacciones de contacto simultáneas de un contraión con los oxígenos de varios ligandos carbonilo, pero hay evidencias IR de que se presenta en soluciones de $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ y $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (88). El apareamiento iónico de contacto para las sales potásicas de los carbonilmetalatos, es similar al inferido de los espectros de las sales sódica, pero las absorciones en las primeras son a energías más bajas, lo que concuerda con el bajo poder de polarización del K^+ , que es más voluminoso.

Varios autores han informado frecuencias de estiramiento (stretching) carbonilo en solventes tales como THF, HMPA y DME, las cuales se muestran en la tabla 3-9, comparándolas con las obtenidas en este trabajo.

T A B L A 3-9

Principales absorciones de estiramiento (stretching) carbonilo en el infrarojo para las sales de carbonilmetalatos del grupo 6.

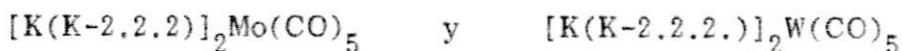
COMPLEJO	MEDIO	ν (C=O), cm^{-1}	FUENTE
$\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	THF	1817(mf);1766(mf)	19
$\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	HMPA	1760(f); 1722(f)	13
$\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	THF	1819(f); 1768(f,a)	13
$\text{Na}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$	HMPA	1769(f); 1723(f)	13
$\text{Na}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$	THF	1832(f); 1772(f), 1750(h)	19
$\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$	HMPA	1775(f);1731(f)	13
$\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$	THF	1828(mf);1772(mf)	19
$\text{K}_2\text{W}(\text{CO})_5$	THF	1816(mf);1743(mf)	19
$\text{W}(\text{CO})_5^{-2}$	DME	1827(f); 1757(f)	18
$\text{K}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	THF	1805(mf);1753(mf)	*
$\text{K}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$	THF	1819(f);1758(f),1739(h)	*
$\text{K}_2\text{W}(\text{CO})_5$	THF	1814(mf);1742(mf)	*
$\text{K}_4\text{W}(\text{CO})_5$	THF	1782(d); 1533(f); 1485(f,a)	*

f=fuerte; mf=muy fuerte; a=ancha; h=hombro; *=este trabajo

La figura 3-23 muestra una comparación entre los espectros de las sales de carboniltungstato obtenidos en este trabajo con los informados por Ellis y sus colaboradores. (9,19,101)

Tomando en cuenta la conveniencia de disponer de sales de los iones pentacarbonilmetalato (que puedan manipularse y guardarse como sólidos) y la necesidad de confirmar las asignaciones IR (mediante la eliminación del apareamiento iónico en solución y reducción del efecto de éste en el espectro vibracional) se consideró lo demostrado recientemente por Edgell y Chanjamsri (10) en relación a encriptar el catión potasio. Al encriptar un catión metálico se lo hace reaccionar con un ligante macrobicciclico, lo que da origen a un gran catión orgánico, el cual presenta interacciones mucho más débiles con el medio. Como resultado disminuyen marcadamente las interacciones soluto-soluto y las soluto-solvente. Para un determinado par catión-criptato el metal encerrado en el ligante esta efectivamente resguardado del medio. La formación de criptato permite la estabilización de especies, tales como aniones metálicos o estados de oxidación poco usuales, e influencia marcadamente la reactividad química induciendo la activación de los aniones e inhibiendo la participación de los cationes en las reacciones en solución (101).

Se obtuvo:



Los espectros IR de dichos criptatos (Tabla 3-10) (fig.3-24), en solución de CH_3CN contienen dos bandas que podrían interpretarse como correspondientes a especies aisladas con mínima interacción soluto-solvente (85). Los espectros en CH_3CN son similares a los informados para $\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$ y $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ en HMPA con bandas a 1775(f) y 1731(f) cm^{-1} y 1769(f) y 1723(f) cm^{-1} respectivamente, (se ha informado que este solvente, por ser excepcionalmente polar inhibe el apareamiento iónico de contacto de las sales de carbonilmetalatos (10,87,92)) y correlacionan bien con los que se esperarían si los aniones tuviesen estructura trigonal-bipiramidal, la cual había sido postulada anteriormente (97) y confirmada mediante la difracción de rayos X de un monocristal de $[\text{Na}(\text{K}-2.2.1)]_2\text{W}(\text{CO})_5$ (24).

Al observar los espectros de la figura 3-24 puede comprobarse que en el caso de los criptatos estos espectros son mucho mejor definidos que los presentados en la figura 3-23, evidenciándose mucho mejor las bandas de estiramiento carbonilo.

T A B L A 3-10

Principales absorciones de estiramiento (stretching) carbonilo en el infrarojo para las sales encriptadas de los carbonilmetalatos del grupo 6.

COMPUESTO	MEDIO	ν (C=O), cm^{-1}	FUENTE
$[\text{Na}(\text{K}-2.2.1)]_2\text{W}(\text{CO})_5$	CH_3CN	1787(m.f.), 1741(m.f.)	23
$[\text{Na}(\text{K}-2.2.1)]_2\text{Mo}(\text{CO})_5$	CH_3CN	1789(m.f.); 1741(m.f.)	23
$[\text{K}(\text{K}-2.2.2.)]_2\text{W}(\text{CO})_5$	CH_3CN	1792(m.f.); 1742(m.f.)	*
$[\text{K}(\text{K}-2.2.2.)]_2\text{Mo}(\text{CO})_5$	CH_3CN	1795(m.f.); 1745(m.f.)	*

m.f. = muy fuerte; * = este trabajo.

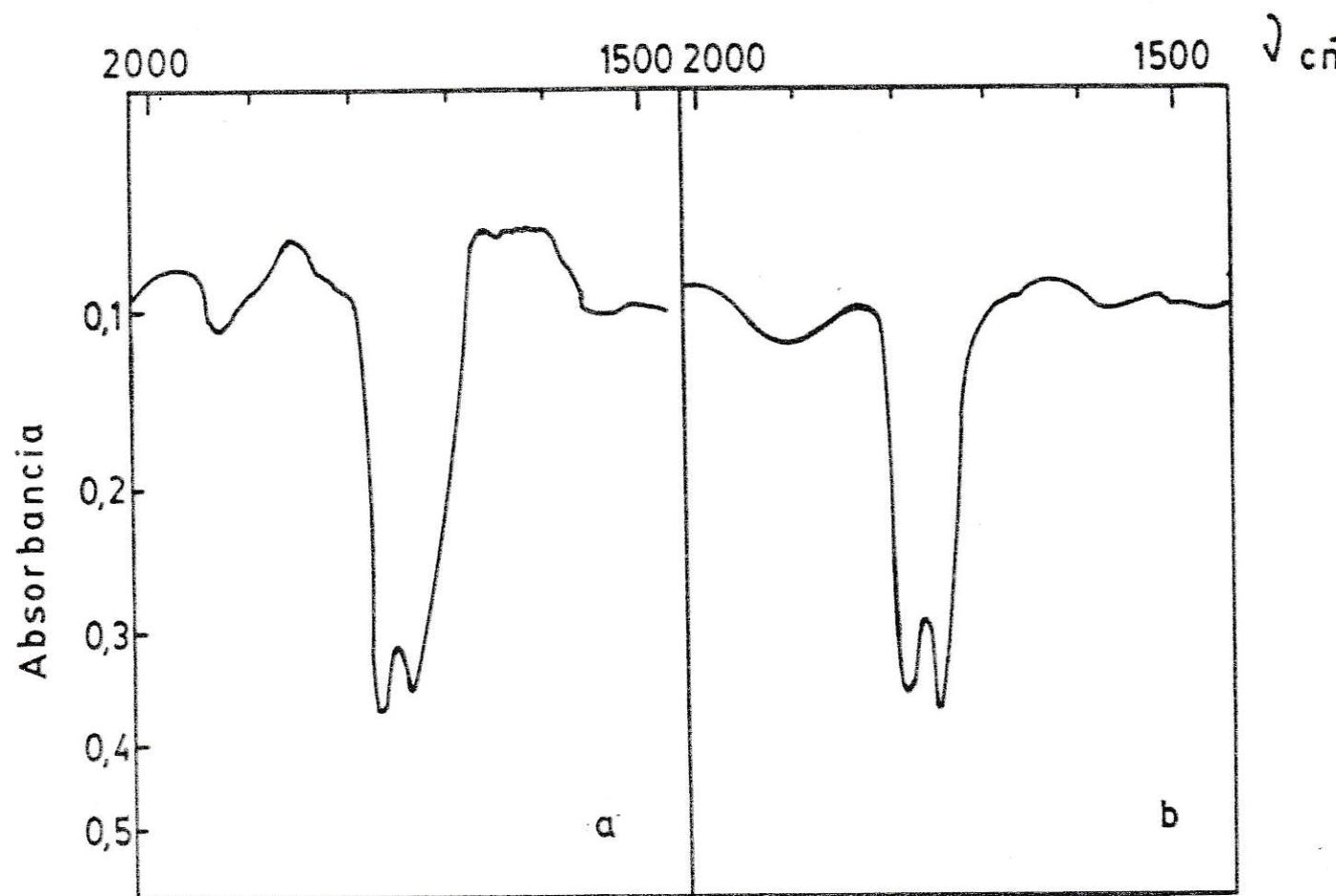
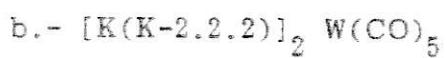
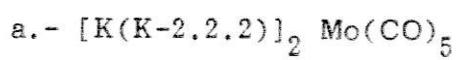


FIG. 3-24. Espectros IR en CH_3CN de:



CAPITULO IV

CONCLUSIONES

La electroreducción en amoníaco líquido provee una ruta conveniente para la síntesis de los carbonilmetalatos del grupo 6, los cuales se obtienen sin contaminar y con rendimientos superiores al 80%.

Las principales diferencias responsables del alto rendimiento y la pureza de los productos en la obtención de carbonilmetalatos de cromo, molibdeno y tungsteno por electrosíntesis en amoníaco líquido, sobre las informadas previamente (16-24) son:

- Al trabajar en sistemas aislados (i.e. línea de vacío) se evita cualquier proceso de contaminación que pudieran sufrir los productos.

- Mediante electrólisis a potencial controlado es posible generar algunas especies y no otras que podrían impurificar los productos deseados, o hacer las separaciones e identificaciones más difíciles.

- El comportamiento de estos compuestos frente a la reducción electroquímica en amoníaco líquido es similar al observado en otros solvente, esto permite concluir que el solvente no es un ligante importante, lo que descarta la posibilidad de obtener complejos en los cuales el metal central estuviera coordinado simultáneamente a grupos carbonilos y moléculas de amoníaco.

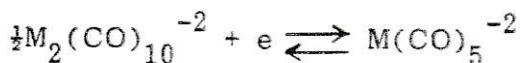
- La electroreducción puede vigilarse con pocas dificultades mediante la obtención de espectros infrarrojos de la solución electrolítica.

- Al no emplear otras especies como reactivos redox (método clásico) se evita la contaminación de los productos y la necesidad de añadir pasos a la obtención y purificación de los carbonilmetalatos. Estas etapas adicionales podrían disminuir el rendimiento y/o contaminar los productos.

- La cualidad del amoníaco líquido, de presentar baja densidad a bajas temperaturas, hace posible la electrosíntesis en mejores condiciones que en otros solventes, porque al hacer más lenta la cinética de las reacciones químicas acopladas permite detener la electrólisis en forma precisa en el producto deseado.

En relación al mecanismo de la reacción la conducta similar de los hexacarbonilos frente a la reducción sobre cátodos de diferentes materiales (platino, carbono vítreo) permite concluir que los factores relacionados con los cambios estructurales de la molécula reaccionante son los responsables de la lenta cinética de transferencia de carga.

Se postula un mecanismo de electroreducción de tipo EiCERc cuyas etapas son:



BIBLIOGRAFIA

- 1.- ELLIS, J.E.; J.Organomet. Chem. 86, 1,(1975)
- 2.- BEHRENS, H.; Adv. Organomet. Chem. 18, 1, (1980)
- 3.- KING,R.B.; Acc. Chem. Res. 3,417,(1970)
- 4.- COLLMAN, J.P.; Acc. Chem. Res. 8, 342 (1975)
- 5.- FUKUOKA, S.; RYANG, M.; TSUTSUMI, S.J., Org. Chem. 33, 2973, (1968)
- 6.- FORSTER, D.; Adv. Organomet. Chem. 17, 255, (1979)
- 7.- WRIGHTON, M.S.; Chem. Rev. 74, 401, (1975)
- 8.- LEES, A.J.; FABARE, J.M.; MATTIMORE, E.; Inorg. Chem. 23, 2709, (1984)
- 9.- DARENSBOURG, M. Y.; DARENSBOURG, D.J.; BURNS, D.; DREW, D.A.; J. Am. Chem. Soc. 98, 3127, (1976).
- 10.- EDGELL, W.; CHANJAMSRI,S.; J. Am. Chem. Soc. 102, 147, (1980).
- 11.- HIEBER, W. BECK, W. BRANUN, G.; Angew. Chem. 72, 795 (1960) y Referencias citadas.
- 12.- BEHRENS, H.; WEBER, R.; Z. Naturforsch. Teil B. 7,321 (1952).

- 13.- BEHRENS, H.; WEBER, R; Angew. Chem. 67, 521, (1955).
- 14.- BEHRENS, H.: HAAG, Z.; Naturforsch. Teil B. 14 600 (1959).
- 15.- ELLIS, J.: PARNELL, C.P.: HAGEN, G.P.; J. Am. Chem Soc. 100, 3605 (1978).
- 16.- PODALL, H.E.; PRESTRIDGE, H.B.; SHAPIRO, H.; J. Am. Chem. Soc. 83, 2057, (1961).
- 17.- ANDERS, V.; GRAHAM, W.A.G.; J. Chem. Soc.; Chem. Commun; 499 (1965).
- 18.- KASKA, W.C.; J. Am. Chem. Soc. 90, 6340, (1974).
- 19.- ELLIS, J.E.; HAGEN, G.P.; J. Am. Chem. Soc. 96, 7825, (1974).
- 20.- ELLIS, J.E.; HENTGES, S.G. KALINA, D.G.; HAGEN, G.P.; J. Organomet. Chem. 97, 79 (1975).
- 21.- ELLIS, J.E.; FLOM.E.A.; J. Organomet. Chem 99, 263, (1975)
- 22.- BEHRENS, H.; WEBER, R.; Z. Anorg. Allg. Chem. 291,122; (1957).
- 23.- ELLIS, J.E.; HAGEN, G.P.; Inorg. Chem. 16, 1357(1977).
- 24.- MAHER, J.M.; BEATTY, R.P.; COOPER, J.; Organome-

- tallics, 4, 1354, (1985).
- 25.- TANDER, J. LAFRENZ, CH.; "IONIZING SOLVENTS"
Wiley and Sons, Verlag Chemie, 1970 Pag. 1-72.
- 26.- LAGOWSKY, J.J.; MOCZIGEMBA, G.A.; "THE CHEMISTRY
OF NON AQUEOUS SOLVENTS" Volume II, Chapter
7, Academic Press, New York, 1977.
- 27.- LAGOWSKI, J.J.; J.Chem. Ed. 55, 752 (1978).
- 28.- KRAUS, C.A.; J. Am. Chem. Soc. 30 1323 (1908)
Ibid 36 864 (1914)
Ibid 43 749 (1921)
- 29.- BARD, A.J. ITAYA, K.; MALPAS, R; TEHERANI, T.;
J. Phys. Chem. 84, 1262, (1980).
- 30.- TEHERANI, T; ITAYA, K; BARD, A.J.; Nouveau
Journal de Chimie 2, 481, (1978).
- 31.- TEHERANI, T. BARD, A.J.; Acta Chemica Scand Sr. B,
37, 413, (1983).
- 32.- SMITH, W.H.: BARD, A.J.; J. Am. Chem. Soc. 97, 5203
(1975).
- 33.- DEMORTIER, A.; BARD, A.J.; J. Am. Chem. Soc. 95,
3495 (1973)
- 34.- URIBE, F.; SHARP, P.R.; BARD, A.J.; J. Electroanal.
Chem. 152, 173, (1983).

- 35.- TEHERANI, T., PEER, W.J.; LAGOWSKI, J.J.; BARD, A.J.; J. Am. Chem. Soc. 100, 7768 (1978).
- 36.- SAVEANT, J.M.; THIEBAULT, A.J.; J. Electroanal. Chem. 30, 203, (1971).
- 37.- HERLEM, M.; MINET, J.J.; THIEBAULT, A. J. Electroanal. Chem. 30, 203, (1971).
- 38.- LAITINEN, H.A.; SHOEMAKER, C.E.; J. Am. Chem. Soc. 72,663, (1950).
- 39.- LAITINEN, H.A.; NYMAN, C.J.; J. Am. Chem. Soc. 70, 3002 (1948).
- 40.- SCHINDEWOLF, V.; WERNER, M.; J. Phys. Chem 84, 1123, (1980).
- 41.- DESSY, R.E.; STARY, F.E.; KING, R.B.; WALDROP, M.; J. Am. Chem. Soc.. 88, 471,1966
- 42.- LEMOINE, P.; GIRAUDEAU, A.; GROSS, M.; Proc. 25th I.S.E. Meeting, Brighton, 1974, P.458.
- 43.- PICKETT, C.J. PLETCHER, D.; J.Chem. Soc. Dalton, 879, (1975).
- 44.- PICKETT, C.J.; PLETCHER, D.; *ibid*, 749,(1976).
- 45.- NICHOLS, D.; "Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia". Elsevier, Sci. Publish.; Amsterdam 1979. p.29
- 46.- *Ibid*, Chapter 2

- 47.- HILLS, G.J.; "Reference Electrodes; Theory and Practice" Academic Press, New York, 1961 p.433-460.
- 48.- URIBE, F.A.; Ph. D. Dissertation, University of Texas, 1982, p. 41.
- 49.- MATHESON, L.A.; NICHOLS, S.; Trans. Electrochem. Soc. 37, 193 (1938).
- 50.- MATSUDA, H.; AYABE, Y.Z.; Electrochem 59, 494, (1955).
- 51.- REINMUTH, W.H.; J. Am. Chem. Soc. 79, 6358, (1957).
- 52.- DELAHAY, P.; J. Am. Chem. Soc. 75, 1190, (1953).
- 53.- NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I.; Anal. Chem. 36, 706, (1964).
- 54.- BARD, A.J., FAULKNER, L.R.; "Electrochemical Methods", J. Wiley and Sons, New York, 1980, cap. 11 y 12.
- 55.- WOPSCHALL, R.H.; SHAIN I.; Anal. Chem 39, 1514, (1967).
- 56.- NICHOLSON, R.S.; Anal. Chem. 37, 1351 (1965).
- 57.- ADAMS, R.N.; "Electrochemistry at solid electrodes" Marcel Dekker, Inc. New York, 1972, p. 219.
- 58.- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; op. cit. Appendix B.

- 59.- FELDBERG, S.W.; "Electroanalytical Chemistry". BARD, A.J. Ed. Dekker, New York, N.Y.1969, Vol 3 p.199
- 60.- PRATER, K.B.; BARD, A.J.; J. Electrochem. Soc. 117, 207, (1970).
- 61.- PUGLISI, V.J.; BARD, A.J.; J. Electrochem. Soc. 119, 833, (1972).
- 62.- YEH. L.S.R.; BARD, A.J.; J. Electrochem. Soc. 124, 180, (1977).
- 63.- BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A.K.N.; "Modern Electrochemistry"; Plenum Press, New York, 1970. Vol 2 p.877.
- 64.- MARCUS, R.A.; J. Chem. Phys, 43, 679 (1965).
- 65.- El uso de los símbolos E y C simplifica la caracterización de los mecanismos electroquímicos. E corresponde a una transferencia de electrones (heterógena) y C se refiere a una reacción química homogénea acoplada. Los subíndices indican reversibilidad, irreversibilidad, órdenes de reacción, etc.
- 66.- VETTER, J.J.; "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York, 1967, P. 149-157.
- 67.- BOCKRIS, J.O'M.; REDDY, A.K.N.; op.cit. Vol 2 p. 991-1008.
- 68.- POLCYN D.S.; SHAIN, I.; Anal. Chem. 38,370, (1966).

- 69.- MYERS, R.L.; SHAIN; I. Anal. Chem. 41, 980, (1969).
- 70.- RYAN, M.B.; J. Electrochem. Soc. 125, 547, (1978).
- 71.- WIMMER, F.L.; SNOW, M.R.; BOND, A.M.; Inorg. Chem.
13, 1617 (1974).
- 72.- BOND, A.M.; COLTON, R.; JACKOWSKI, J.; Inorg. Chem. 14, 274, (1975)
- 73.- BOND, A.M.; COLTON, R.; JACKOWSKI, J.; Inorg. Chem. 14, 2526, (1975)
- 74.- NADJO, L. SAVEANT, J. M.; Electroanal. Chem. 48, 113, (1973).
- 75.- ADAMS, R.N. op. cit. p. 56.
- 76.- TULYATHAN, B.; GEIGER, W.; J. Am. Chem. Soc. 107, 5960, (1985).
- 77.- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. op. cit p. 165
- 78.- HEINZE, J.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 831, (1984)
- 79.- BARD, A.J.; Anal. Chem, 33, 11 (1961).
- 80.- DARENSBOURG, M.Y.; DEATON, J.C.; Inorg. Chem. 20, 1644 (1981)
- 81.- DARENSBOURG, M.Y.; SLATER, S.J.; J. Am. Chem.

- Soc. 103, 5914, (1981).
- 82.- EDGELL, W.F.; YANG, M.T.; KOIZUMI, N.; J. Am. Chem. Soc. 87, 2563, (1965).
- 83.- EDGELL, W.F.; LYFORD, J.; BARBETTA A.; JOSE, C.I.; J. Am. Chem. Soc. 93, 6403 (1971).
- 84.- EDGELL, W.F.; LYFORD, J.; J. Am. Chem. Soc. 93, 6407, (1971).
- 85.- EDGELL, W.F.; BARBETTA, A.; J. Am. Chem. Soc. 96, 415 (1974).
- 86.- DARENSBOURG, M.; BORMAN, C.; Inorg. Chem. 15, 3121, (1976).
- 87.- DARENSBOURG, M.Y.; DARENSBOURG, D.J.; BURNS, D.; DREW, A.; J. Am. Chem. Soc. 98, 3127, (1976).
- 88.- PANNELL, K.H.; JACKSON, D.; J. Am. Chem. Soc. 98, 4443, (1976).
- 89.- PANNELL, K.H.; CHEN, Y.S.; BELKNAP, K.L.; WU, C.C.; BERNAL, I.; CRESWICK, M.W.; HUANG, H.N.; Inorg. Chem. 22, 418, (1983).
- 90.- DARENSBOURG, M.Y.; DARENSBOURG, D.J.; BARROS, H. L.C.; Inorg. Chem. 17, 297, (1978).
- 91.- EDGELL, W.F.; HEDGE, S.; BARBETTA, A.; J. Am. Chem. Soc. 100, 1406 (1978).

- 92.- DARENSBOURG, M.Y.; BARROS, H.L.C.; Inorg. Chem. 18, 3286, (1979).
- 93.- DARENSBOURG, M.Y.; JIMINEZ, P.; SACKETT, J.R.; HANCKEL, J.M.; KUMP, R.L.; J. Am. Chem. Soc. 104, 1521, (1982).
- 94.- EDGELL, W.F.; PAUWE, N.; J. Chem. Soc.; Chem. Commun. 285, (1969).
- 95.- ERNST, R.D. MARKS, T, J.; IBERS, J. A.; J. Am. Chem. Soc. 99, 2098 (1977).
- 96.- BRATERMAN, P.S.; "Metal Carbonyl Spectra"; Academic Press. London. 1975
- 97.- COTTON, F.A.; "Chemical Applications of Group Theory" 2nd. ed.; Wiley Interscience. New York, 1971, Chapter 10.
- 98.- FRENZ, V.A.; IBERZ; J.A. Inorg. Chem. 11, 1109 (1972).
- 99.- EDGELL, W.F.; WILSON, W.E.; SUMMITT, R.; Spectrochim. Acta 19, 863, (1963).
- 100.- BIGORGNE, M.; J. Organomet. Chem. 24, 211 (1970).
- 101.- LIN. J.T. HAGEN, G.P.; ELLIS, J.E.; J. Am. Chem. Soc. 105, 2296, (1983).
- 102.- DESSY, R.E.; STANG. F.E.; KING. R.B.; WALDROP, M.; J. Am. Chem. Soc. 88, 471, (1966).

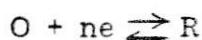
- 103.- LEHN, J.M.; Pure and Appl. Chem. 52, 2303, (1980).
- 104.- VOLLHARDT, K.P.C.; WEIDMAN, T.W.; J. Am. Chem. Soc. 105. 1676 (1985)

A P E N D I C E I

CRITERIOS DE DIAGNOSTICO PARA VOLTAMETRIA CICLICA

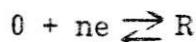
En los esquemas de reacción siguientes, E representa la etapa de transferencia de electrones, y C la reacción homogénea asociada.

I Transferencia electrónica reversible:



- a) $i_{pc} / v^{1/2} = \text{constante}$
- b) E_{pc} independiente de v
- c) $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} \approx 2.3 RT/nF$
- d) $i_{pa} / i_{pc} = 1$

II Transferencia electrónica irreversible:



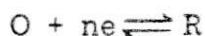
- a) $i_{pc} / v^{1/2} = \text{constante}$
- b) E_{pc} se hace más negativo al aumentar v
- c) $i_{pa} / i_{pc} = 0$
- d) ΔE_p no puede calcularse porque no hay pico anódico

III Reacción previa (CE)



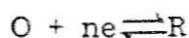
- a) $i_{pc} / v^{1/2}$ disminuye al aumentar v
- b) E_{pc} se hace más positivo al aumentar v , un aumento de 10 veces en v origina un cambio del pico de reducción de $1.15 T/n \log v$, en la dirección positiva.
- c) $i_{pa} / i_{pc} > 1$ y aumentando al aumentar v .

IV Reacción sucesiva (EC)



- $i_{pc}/v^{1/2}$ cambia sólo levemente con v , y se aproxima al caso reversible para valores grandes de v .
- E_{pc} cambia a valores más negativos al aumentar v , con una variación de $1,15T/n \log v$, para un aumento de 10 veces en v
- $i_{pa}/i_{pc} < 1$, aumenta al aumentar v .

V Reacción catalítica (EC')



- $i_{pc}/v^{1/2}$ disminuye al aumentar v , y puede hacerse independiente, como en el caso reversible.
- E_{pc} es independiente de v a altos y bajos valores de v , con un máximo entre esos límites.
- $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ para todo v .

VI Transferencia de electrones cuasi-reversible.

- $i_{pc}/v^{1/2}$ no es constante y disminuye al aumentar v
- E_{pc} salta a valores negativos al aumentar v
- ΔE_p aumenta al aumentar v .

Se considera una reacción cuasi-reversible si los órdenes de magnitud de las constantes para las reacciones directa (k_f) e inversa (k_b) son comparables para gran parte del rango de potencial utilizado. Esto se refleja en un aumento en la diferencia de potencial de pico al aumentar la velocidad de barrido.

En este caso la corriente medida está determinada simultáneamente por las velocidades de transporte de masa (control difusional) y de transferencia de carga.

Los sistemas cuasi-reversibles no siguen la ecuación de Nernst, debido a bajas velocidades de transferencia de carga. En estos sistemas ΔE_p y la forma de la curva son funciones de parámetro Ψ definido por la ecuación:

$$\Psi = \frac{(D_O / D_R)^{\alpha/2} k^0}{[D_O \pi v (nF/RT)]^{1/2}}$$

donde:

D_O = coeficiente de difusión de O

D_R = coeficiente de difusión de R

α = coeficiente de transferencia

n = número de electrones transferidos.

F = constante de Faraday

R = constante molar de los gases

T = temperatura

v = velocidad de barrido

k^0 = constante de velocidad heterogenea para la transferencia electrónica (i.e. el valor común de k_f y k_b a $E = E^0$).

A P E N D I C E II

PROGRAMAS DE COMPUTACION

```

$JOB
ESTE PROGRAMA SIMULA UNA VOLTAMETRIA CICLICA PARA LA SIGUIENTE REACCION
A <====> B -----> C <====> D
A <-----> C <====> D
A + D <====> C + D
ESTE PROGRAMA ESTA ESCRITO PARA SIMULAR REDUCCIONES, POR LO TANTO DEBE
BARRERSE EN DIRECCION NEGATIVA. LOS POTENCIALES ESTAN EN VOLTS. LAS VE-
LOCIDADES DE BARRIDO ESTAN EN VOLTS/SEG Y LA CONSTANTE DE VELOCIDAD QUI-
MICA ESTA EN L/SEG.
DEFINICIONES
DMA=COEFICIENTE DE DIFUSION ADIMENSIONAL DE A
DMB=COEFICIENTE DE DIFUSION ADIMENSIONAL DE B
DMC=COEFICIENTE DE DIFUSION ADIMENSIONAL DE C
DMD=COEFICIENTE DE DIFUSION ADIMENSIONAL DE D
ALPH1= COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CUPLA A/B
ALPH2= COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CUPLA C/D
ALPH3= COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CUPLA C/A
EO1= POTENCIAL STANDARD CUPLA A/B
EO2= POTENCIAL STANDARD CUPLA C/D
EO3= POTENCIAL STANDARD CUPLA C/A
EI= POTENCIAL INICIAL
ES= POTENCIAL DE CORTE
SCAN= VELOCIDAD DE BARRIDO
PSI1= PARAMETRO DE VELOCIDAD ADIMENSIONAL CUPLA A/B
PSI2= PARAMETRO DE VELOCIDAD ADIMENSIONAL CUPLA C/D
PSI3= PARAMETRO DE VELOCIDAD ADIMENSIONAL CUPLA C/A
N1= NUMERO DE ELECTRONES PARA CUPLA A/B
N2= NUMERO DE ELECTRONES PARA CUPLA C/D
N3= NUMERO DE ELECTRONES PARA CUPLA C/A
RATE= CONSTANTE DE VELOCIDAD DE PRIMER ORDEN PARA B-->C EN L/SEG
EQB= CONSTANTE DE VELOCIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA A+D-->C+D EN L/M SEG
EQC= CONSTANTE DE VELOCIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA C+B-->A+D EN L/M SEG
AREA= AREA DEL ELECTRODO EN CM**2
DO=COEFICIENTE DE DIFUSION DE A EN CM**2/SEG
CO=CONCENTRACION DE A EN MOLES/CM**3
T= TEMPERATURA (K)
R= CONSTANTE DE LOS GASES 8.3144 V
F= FARADAY 96485 C
JTIMES= NUMERO DE CICLOS
JMAX= DISTANCIA DE DIFUSION
L= NUMERO TOTAL DE ITERACIONES PARATODOS LOS CICLOS
Q= NUMERO DE ITERACIONES PARA UN BARRIDO
ALEJANDRA MELO 1986
SIM00010
SIM00020
SIM00030
SIM00040
SIM00050
SIM00060
SIM00070
SIM00080
SIM00090
SIM00100
SIM00110
SIM00120
SIM00130
SIM00140
SIM00150
SIM00160
SIM00170
SIM00180
SIM00190
SIM00200
SIM00210
SIM00220
SIM00230
SIM00240
SIM00250
SIM00260
SIM00270
SIM00280
SIM00290
SIM00300
SIM00310
SIM00320
SIM00330
SIM00340
SIM00350
SIM00360
SIM00370
SIM00380
SIM00390
SIM00400
SIM00410
SIM00420
SIM00430
SIM00440
SIM00450
SIM00460
SIM00470

```

C
IMPLICIT REAL*8 (A-H,D,F-Y)
REAL*4 X,Y,XS,XL,YS,YL,SIGNOS
REAL*8 N
INTEGE# NPTS
INTEGER Q2
INTEGER Q
REAL N1,N2,N3

C
C
C
ACTIVA ARREGLOS PARA DATOS DEFINIDOS ANTES

DIMENSION FAOLD(650),FANEW(650),FBOLD(650),FBNEW(650),FCOLD(650)
DIMENSION FCNEW(650),FDOLD(650),FDNEW(650),POT(20000),Z(20000)
DIMENSION X(100,10),Y(100,10),NPTS(10),SIGNOS(10)
DATA SIGNOS/10*'*/
DO 1000 I = 1,10
NPTS(I)=0
1000 CONTINUE
M=3
MM=3
JLOOP=-1
R=6.31441
F=96485.
READ 200, DMA, DMB, DMC, DMD
READ 210, ALPH1, ALPH2, ALPH3
READ 220, E01, E02, E03
READ 220, EI, ES, SCAN
READ 230, PSI1, PSI2, PSI3, RATE
READ 240, N1,N2,N3
READ 250, T
READ 260, Q
READ 270, JTIMES
READ 280, CO, DO
READ 290, AREA, EQF, EQB
IN=Q
L= Q * JTIMES

C
C
C
INICIALIZA ARREGLOS

DO 10 K=1,625
FAOLD(K)=1.0
FANEW(K)=1.0
FBOLD(K)=0.0
FBNEW(K)=0.0
FCOLD(K)=0.0
FCNEW(K)=0.0

SIM00480
SIM00490
SIM00500
SIM00510
SIM00520
SIM00530
SIM00540
SIM00550
SIM00560
SIM00570
SIM00580
SIM00590
SIM00600
SIM00610
SIM00620
SIM00630
SIM00640
SIM00650
SIM00660
SIM00670
SIM00680
SIM00690
SIM00700
SIM00710
SIM00720
SIM00730
SIM00740
SIM00750
SIM00760
SIM00770
SIM00780
SIM00790
SIM00800
SIM00810
SIM00820
SIM00830
SIM00840
SIM00850
SIM00860
SIM00870
SIM00880
SIM00890
SIM00900
SIM00910
SIM00920
SIM00930

	FDOLD(K)=0.0	SIM00940
	FDNEW(K)=0.0	SIM00950
10	CONTINUE	SIM00960
C		SIM00970
	K1=L+10	SIM00980
	DO 20 K=1,K1	SIM00990
	PJT(K)=0.0	SIM01000
	Z(K)=0.0	SIM01010
20	CONTINUE	SIM01020
C		SIM01030
C	CALCULA EL TIEMPO TOTAL DEL EXPERIMENTO	SIM01040
C		SIM01050
	EI2=(EI-ES) *2.0	SIM01060
	TF=EI2/SCAN	SIM01070
	Q2=Q/2	SIM01080
C		SIM01090
C	CALCULA CONSTANTES DE VELOCIDAD STANDARD HETEROGENEAS ADIMENSIONALES	SIM01100
C		SIM01110
	S11=((SCAN*N1*F*TF)/R)/(T*(FLOAT(IN)))	SIM01120
	RKS11=DSQRT(S11)*(1.77245*DMA*PSI1)	SIM01130
	S22=SCAN*N2*F*TF/R/T*(100.)	SIM01140
	RKS22=DSQRT(S22)*(1.77245*DMC*PSI2)	SIM01150
	S33=SCAN*N3*F*TF/R/T*(100.)	SIM01160
	RKS33=DSQRT(S33)*(1.77245*DMC*PSI3)	SIM01170
	RKS12=(DMA/DMB)**(ALPH1/2.0)	SIM01180
	RKS23=(DMC/DMD)**(ALPH2/2.0)	SIM01190
	RKS34=(DMC/DMA)**(ALPH3/2.0)	SIM01200
C		SIM01210
	RKS1= RKS11/RKS12	SIM01220
	RKS2= RKS22/RKS23	SIM01230
	RKS3= RKS33/RKS34	SIM01240
C		SIM01250
C	CALCULA NUMERO DE CICLOS	SIM01260
C		SIM01270
	DO 180 I=1,JTIMES	SIM01280
	JLOOP=JLOOP + 1	SIM01290
C		SIM01300
C	PRINCIPAL BUCLE DE ITERACION	SIM01310
C		SIM01320
	DO 170 J=1,Q	SIM01330
C		SIM01340
C	CALCULA BARRIDO EN POTENCIAL	SIM01350
C		SIM01360
	IF (J.GE.Q2) GO TO 40	SIM01370
	GO TO 30	SIM01380

30	POT(J)=EI-EI2*J/Q	SIM01390
	GO TO 50	SIM01400
40	POT(J)=ES+EI2*(J-Q/2)/Q	SIM01410
C		SIM01420
C	CALCULA VALOR DE POTENCIAL ADIMENSIONAL	SIM01430
C		SIM01440
50	POTNO1=(POT(J) - E01)*F*N1/R/T	SIM01450
	POTNO2=(POT(J) - E02)*F*N2/R/T	SIM01460
	POTNO3=(POT(J) - E03)*F*N3/R/T	SIM01470
C		SIM01480
C	CALCULA CONSTANTES DE VELOCIDAD HETEROGENEAS ADIMENSIONALES PARA	SIM01490
C	REACCIONES DIRECTA E INVERSA	SIM01500
C		SIM01510
	RKF1=RKS1*DEXP(-ALPH1*POTNO1)	SIM01520
	RKB1=RKS1*DEXP((1.0-ALPH1)*POTNO1)	SIM01530
	RKF2=RKS2*DEXP(-ALPH2*POTNO2)	SIM01540
	RKB2=RKS2*DEXP((1.0-ALPH2)*POTNO2)	SIM01550
	RKB3=RKS3*DEXP((1.0-ALPH3)*POTNO3)	SIM01560
C		SIM01570
C	CALCULA FLUJOS PARA A,B,C,D.	SIM01580
C		SIM01590
	FLUXCA=(RKF2*FCOLD(1))+(RKB3 * FCOLD(1))-(RKB2 * FCOLD(1))	SIM01600
	FLUXC1 = FLUXCA +(RKB2 * RKB3 *FCOLD(1))/2.0/DMD	SIM01610
	FLUXC2 = (RKB3/2.0/DMC)+(RKB2/2.0/DMD)+(RKB2/2.0/DMD*RKB3/2.0/DMC)	SIM01620
	FLUXC2 = FLUXC2 +1.0+ RKF2/2.0/DMC	SIM01630
	FLUXC = FLUXC1 / FLUXC2	SIM01640
	FLUXBA = RKB1 *FCOLD(1) - RKF1 * FAOLD(1)	SIM01650
	FLUXBA = FLUXBA - RKB3 *FCOLD(1) * RKF1/2.0/DMA	SIM01660
	FLUXB1 = FLUXBA/(1.0 + RKB1/2.0/DMB + RKF1/2.0/DMA)	SIM01670
	FLUXB2 = RKF1/2.0/DMA *RKB3/2.0/DMC * FLUXC	SIM01680
	FLUXB2 = FLUXB2/(1.0 + RKB1/ 2.0/DMB + RKF1/2.0/DMA)	SIM01690
	FLUXB = FLUXB1 + FLUXB2	SIM01700
	FARK1=RKF1*FAOLD(1)	SIM01710
	FBRK1=RKB1*FCOLD(1)	SIM01720
	RKDM=RKF1/2.0/DMA	SIM01730
	FLUXA1=(FARK1-FBRK1)/RKDM	SIM01740
	FLUXA2=((1.0 +(RKB1/2.0/DMB)) * FLUXB)/(RKF1/2.0/DMA)	SIM01750
	FLUXA = FLUXA1 + FLUXA2	SIM01760
C		SIM01770
C	IGUALA FLUXA A CERO SI LLEGA A SER DEMASIADO PEQUENO	SIM01780
C		SIM01790
	IF (FLUXA1.GE.FLUXA2) GO TO 60	SIM01800
	GO TO 70	SIM01810
60	FLUXAA =DABS(FLUXA2)	SIM01820
	GO TO 80	SIM01830

```

70 FLUXAA =DABS (FLUXA1)
80 CUTOFF =DABS (FLUXA)/FLUXAA
   ERROR = 1.0E-25
   IF (CUTOFF.LE.ERROR) GO TO 90
   GC TO 100
90 FLUXA = 0.C
100 FLUXD1=(RKB2*FDOLD(1) -RKF2* FCOLD(1))/(1.0+RKB2/2.0/DMD)
    FLUXDC=RKF2/2.0/DMC
    FLUXDR=FLUXDC*FLUXC
    DFLUXD=1.0+(RKB2/2.0/DMD)
    FLUXD =FLUXD1 + FLUXDR/DFLUXD

```

C
C
C

CALCULA CONDICIONES DE SUPERFICIE, FLUJO EN LA PRIMERA CAJA

```

FANEW(1)= FAOLD(1) + DMA*(FAOLD(2) - FAOLD(1)) - FLUXA
FBNEW(1)= FBOLD(1) + DMB*(FBOLD(2)- FBOLD(1)) - FLUXB
FCNEW(1)= FCOLD(1) + DMC*(FCOLD(2) - FCOLD(1)) - FLUXC
FDNEW(1)= FDOLD(1) + DMD*(FDOLD(2)- FDOLD(1)) - FLUXD
M = M + 1

```

C
C
C

HACE M=JMAX SI M >JMAX

```

JMAX= 4.2 *DSQRT (DFLOAT(L))
IF (M.GE.JMAX) GO TO 110
GO TO 120

```

110 M= JMAX

C
C
C

CALCULA DIFUSION MAS ALLA DE LA PRIMERA CAJA

120 DC 130 K=2,M

```

FANEW(K)=FAOLD(K) + DMA*(FAOLD(K+1)- 2.0*FAOLD(K) +FAOLD(K-1))
FBNEW(K)=FBOLD(K) + DMB*(FBOLD(K+1)- 2.0*FBOLD(K) +FBOLD(K-1))
FCNEW(K)=FCOLD(K) + DMC*(FCOLD(K+1)- 2.0*FCOLD(K) +FCOLD(K-1))
FDNEW(K)=FDOLD(K) + DMD*(FDOLD(K+1)- 2.0*FDOLD(K) +FDOLD(K-1))

```

C
C
C

MODIFICACION DE CONCENTRACIONES DEBIDA A CINETICA HOMOGENEA

```

DEQF=EQF*TF*CO*(FANEW(K)+FDNEW(K))/(DFLOAT(IN))
DEQB=EQB *TF *CO *(FBNEW(K) +FCNEW(K))/(DFLOAT(IN))
DRATE=RATE *TF *FBNEW(K)/(DFLOAT(IN))
FANEW(K)=FANEW(K) -DEQF +DEQB
FBNEW(K)=FBNEW(K) -DRATE +DEQF -DEQB
FCNEW(K)=FCNEW(K) +DRATE +DEQF -DEQB
FDNEW(K)=FDNEW(K) -DEQF +DEQB

```

130 CONTINUE

SIM01840
SIM01850
SIM01860
SIM01870
SIM01880
SIM01890
SIM01900
SIM01910
SIM01920
SIM01930
SIM01940
SIM01950
SIM01960
SIM01970
SIM01980
SIM01990
SIM02000
SIM02010
SIM02020
SIM02030
SIM02040
SIM02050
SIM02060
SIM02070
SIM02080
SIM02090
SIM02100
SIM02110
SIM02120
SIM02130
SIM02140
SIM02150
SIM02160
SIM02170
SIM02180
SIM02190
SIM02200
SIM02210
SIM02220
SIM02230
SIM02240
SIM02250
SIM02260
SIM02270
SIM02280

```

      MM = MM + 1
C     HACE MM=JMAX SI MM>JMAX
C
      IF (MM.GE.JMAX) GO TO 140
      GO TO 150
140   MM=JMAX
C
C     ACTIVA AFEGGLOS PARA PROXIMA ITERACION
C
150   DO 160 K=1,MM
      FACLD(K)=FANEW(K)
      FBOLD(K)=FBNEW(K)
      FCOLD(K)=FCNEW(K)
      FDOLD(K)=FDNEW(K)
160   CONTINUE
C
C     CALCULA LA CORRIENTE
C
      ZZ = FLUXA/DSQRT(EI2*DMA/DFLOAT(IN))
      Z(J +Q*JLOOP) = ZZ - FLUXD/DSQRT(EI2*DMD/DFLOAT(IN))
      Z(J+Q*JLOOP) = Z(J +Q *JLOOP)*F *AREA*CO *DSQRT(DO*SCAN)/1000
      POT(J +JLOOP*Q) = POT(J)
C
C     VUELVE A LA PROXIMA ITERACION SI J<Q
C
170   CONTINUE
C
C     VUELVE AL CICLO SIGUIENTE SI I=JTIMES
C
180   CONTINUE
C
C     IMPRIME PARAMETROS DE ENTRADA, POTENCIALES Y CORRIENTES
C
      PRINT 300,E01, E02, E03
      PRINT 310, EI,ES,SCAN
      PRINT 320, DMA,DMB
      PRINT 330,DMC,DMD
      PRINT 340,ALPH1, ALPH2, ALPH3
      PRINT 350,PSI1,PSI2,PSI3
      PRINT 360,N1,N2,N3
      PRINT 370,AREA,DO,CO
      PRINT 380,EQF,EQB
      PRINT 390,RATE,Q
      PRINT 400
      K2= L/2
      NPTS(1)=100

```

```

SIM02290
SIM02300
SIM02310
SIM02320
SIM02330
SIM02340
SIM02350
SIM02360
SIM02370
SIM02380
SIM02390
SIM02400
SIM02410
SIM02420
SIM02430
SIM02440
SIM02450
SIM02460
SIM02470
SIM02480
SIM02490
SIM02500
SIM02510
SIM02520
SIM02530
SIM02540
SIM02550
SIM02560
SIM02570
SIM02580
SIM02590
SIM02600
SIM02610
SIM02620
SIM02630
SIM02640
SIM02650
SIM02660
SIM02670
SIM02680
SIM02690
SIM02700
SIM02710
SIM02720
SIM02730
SIM02740
SIM02750

```

```

XS=-3.5
XL=1.0
YL=0.00001
YS=-0.00001
DO 190 K=1,K2
X(K,1)=POT(K)
Y(K,1)=Z(K)
Y(K+L/2,1)=Z(K+L/2)
PRINT 410,POT(K),Z(K),POT(K+L/2),Z(K+L/2)
CONTINUE
190

```

GRAFICA CORRIENTE VERSUS POTENCIAL

```

CALL DIBUJA (X,Y,XL,XS,YL,YS,NPTS,1,2,1,1,1,1,1,SIGNS)
STOP
FORMAT (4(F5.2))
FORMAT (3(F4.2))
FORMAT (3(F6.3))
FORMAT (4(F9.5))
FORMAT (3(F2.0))
FORMAT (14)
FORMAT (11)
FORMAT (2(E3.2))
FORMAT (3(F9.4))
FORMAT (2X,4HEO1=,F6.3,5X,4HEO2=,F6.3,5X,4HEO3=,F6.3/)
FORMAT (2X,7HINI1POT=,F6.3,5X,8HS.POT=,F6.3,5X,5HSCAN=,F6.3/)
FORMAT (2X,4HDMC=,F5.2,5X,4HDMB=,F5.2/)
FORMAT (2X,4HDMC=,F5.2,5X,4HDMD=,F5.2/)
FORMAT (2X,6HALPH1=,F4.2,5X,6HALPH2=,F4.2,5X,6HALPH3=,F4.2/)
FORMAT (2X,5HPS11=,F9.5,5X,5HPS12=,F9.5,5X,5HPS13=,F9.5/)
FORMAT (2X,3HN1=,F2.0,5X,3HN2=,F2.0,5X,3HN3=,F2.0/)
FORMAT (2X,5SHAREA=,E9.3,5X,8HDI1F.CDEF=,E9.3/)
FORMAT (2X,5SHAREA=,E9.3,5X,8HDI2F.CDEF=,E9.3/)
FORMAT (2X,5SHAREA=,E9.3,5X,8HDI3F.CDEF=,E9.3/)
FORMAT (2X,20HCHEMICAL RATE 1/SEC=,F6.2,5X,8H#DFBOXES,14/)
FORMAT (2X,3HPOT,14X,8HCURRENT,/)
FORMAT (2X,F7.4,5X,E12.5,25X,F7.4,5X,E12.5/)
END

```

```

SIM02760
SIM02770
SIM02780
SIM02790
SIM02800
SIM02810
SIM02820
SIM02830
SIM02840
SIM02850
SIM02860
SIM02870
SIM02880
SIM02890
SIM02900
SIM02910
SIM02920
SIM02930
SIM02940
SIM02950
SIM02960
SIM02970
SIM02980
SIM02990
SIM03000
SIM03010
SIM03020
SIM03030
SIM03040
SIM03050
SIM03060
SIM03070
SIM03080
SIM03090
SIM03100
SIM03110
SIM03120
SIM03130
SIM03140
SIM03150

```

```

SUBROUTINE DIBUJA(X,Y,XL,XS,YL,YS,NPTS,NSET,IPLT,IROT,IPAGE,ILAB,SIM03230
*IAX,IND,SIGNOS) SIM03240
C PROPOSITO SIM03250
C GRAFICAR HASTA UN MAXIMO DE 10 FUNCIONES. SIM03270
C USO: SIM03280
C CALL DIBUJA (X,Y,XL,XS,YL,YS,PTS,NSET,IPLT,IROT,IPAGE,ILAB,IAX, SIM03290
C IND,SIGNOS) SIM03300
C DESCRIPCION DE PARAMETROS: SIM03310
C X : MATRIZ DIMENSIONADA EN (100,10) QUE CONTIENE LAS SIM03320
C ASCISAS DE LOS PUNTOS A GRAFICAR. SIM03330
C Y : MATRIZ DIMENSIONADA EN (100,10) QUE CONTIENE LAS ORDENA- SIM03340
C DAS DE LOS PUNTOS A GRAFICAR. SIM03350
C NPTS : VECTOR DIMENSIONADO EN (10) QUE INDICA LA CANTIDAD DE SIM03360
C PUNTOS DE CADA FUNCION. SIM03370
C NSET : NUMERO DE FUNCIONES A GRAFICAR. MAXIMO 10. SIM03380
C IPLT : INDICA EL ORIGEN DE LOS LIMITES DEL GRAFICO. SIM03390
C 1: SE DETERMINAN DESDE LOS DATOS. SIM03400
C 2: SON PROPORCIONADOS POR EL USUARIO EN: SIM03410
C XL : LIMITE SUPERIOR DEL EJE X SIM03420
C XS : LIMITE INFERIOR DEL EJE X SIM03430
C YL : LIMITE SUPERIOR DEL EJE Y SIM03440
C YS : LIMITE INFERIOR DEL EJE Y SIM03450
C IROT : 1: EJE X HORIZONTAL SIM03460
C 2: EJE X VERTICAL SIM03470
C IPAGE : NUMERO DE PAGINAS EN LAS QUE SE IMPRIME EL GRAFICO. SIM03480
C ILAB : 1: SE IMPRIMEN VALORES EN EL MARCO SIM03490
C 2: NO SE DIBUJA SIM03500
C IAX : 1: SE DIBUJAN LOS EJES SIM03510
C 2: NO SE DIBUJAN SIM03520
C IND : INDICADOR DE SIMBOLOS A UTILIZAR EN LOS GRAFICOS. SIM03530
C 0 : LAS FUNCIONES SE REPRESENTAN CON LAS LETRAS J. SIM03540
C DE A HASTA J. SIM03550
C OTRO VALOR : LAS FUNCIONES SE REPRESENTAN CON LOS CARAC- SIM03560
C TERES ENTREGADOS EN EL ARREGLO SIGNOS. SIM03570
C SIGNOS : VECTOR DE 10 ELEMENTOS QUE CONTIENE LOS CARACTERES PARA SIM03580
C GRAFICAR CADA FUNCION. SIM03590
C DIMENSIONAC(113),IPX(100,10),IPY(100,10),JXBLK(100),NNDATA(13),NPTS SIM03600
C *S(10),CHAR(3),PCHAR(10),INDU(31),ULAB(31),WLAB(11),NDTA(10),X(100, SIM03610
C *10),Y(100,10),SIGNOS(10) SIM03620
C SIM03630
C SIM03640
C SIM03650
C SIM03660
C SIM03670

```

	DATACHAR/'**',Z40404040,'+'/'',PCHAR/'A','B','C','D','E','F','G','H',	SIM03680
	*'I','J'/'	SIM03690
	IF(IND)3,1,3	SIM03700
3	DO21=1,NSET	SIM03710
2	PCHAR(I)=SIGNOS(I)	SIM03720
1	KAX=0	SIM03730
	DO4J=1,31	SIM03740
4	INDU(J)=0	SIM03750
	KAX=0	SIM03760
	IKAX=0	SIM03770
	IAXX=1	SIM03780
	IAXY=1	SIM03790
	IYX=1	SIM03800
	IXCN=0	SIM03810
	JYU=11	SIM03820
	IF(IPAGE.LT.3)GOTO9	SIM03830
	JYU=5*IPAGE+1	SIM03840
	IF(JYU.GT.31)JYU=31	SIM03850
9	DO11J=1,NSET	SIM03860
	NDTA(J)=NPTS(J)	SIM03870
11	NNDATA(J)=NPTS(J)	SIM03880
	GOTU(10,30),IPL0T	SIM03890
10	XS=X(1,1)	SIM03900
	XL=XS	SIM03910
	YL=Y(1,1)	SIM03920
	YS=YL	SIM03930
	DO12J=1,NSET	SIM03940
	NDATA=NNDATA(J)	SIM03950
	DO12I=1,NDATA	SIM03960
	XS=AMINI(XS,X(I,J))	SIM03970
	XL=AMAXI(XL,X(I,J))	SIM03980
	YS=AMINI(YS,Y(I,J))	SIM03990
12	YL=AMAXI(YL,Y(I,J))	SIM04000
30	PAGEA=55.+66.*[IPAGE-1]	SIM04010
	IPAGEA=PAGEA	SIM04020
	IPA=IPAGEA-1	SIM04030
	PRINT201,XS,XL,YS,YL	SIM04040
	DELX=XL-XS	SIM04050
	IF(DELX.EQ.0.)DELX=XL	SIM04060
	DELY=YL-YS	SIM04070
	IF(DELY.EQ.0.)DELY=YL	SIM04080
	GOTO(304,312),IAX	SIM04090
304	IF((XL.LT.0.)OR((XL*XS).GT.0.))GOTO305	SIM04100
	IF(XL.EQ.0.)XAX=XL	SIM04110
	IF((XL*XS).LE.0.)XAX=-XS	SIM04120

```

GOTO305
305 IAXY=2
306 IF((YL.LT.0.).OR.((YL*YS).GT.0.))GOTO311
IF(YL.EQ.0.)YAX=YL
IF((YL*YS).LE.0.0)YAX=-YS
GOTO312
311 IAXX=2
312 GOTO(313,314),IROT
313 Fw=ABS(111./DELX)
FU=ABS((PAGEA-2.)/DELY)
GOTO(3130,3132),ILAB
3130 D03131J=1,JYU
DU=(JYU-J)/(JYU-1.)
INDU(J)=IPA-IFIX(DU*DELY*FU)
3131 ULAB(J)=YS+DELY*DU
D03133J=1,11
3133 WLAB(J)=XS+DELX*0.1*(J-1)
3132 PRINT203
GOTO315
314 FU=ABS((PAGEA-2.)/DELY)
Fw=ABS(111./DELY)
J=IAXY
IAXY=IAXX
IAXX=J
GOTO(3140,3142),ILAB
3140 D03141J=1,JYU
DU=(J-1.)/(JYU-1.)
INDU(J)=DELX*FU*DU+2.
3141 ULAB(J)=XS+DELX*DU
D03143J=1,11
3143 WLAB(J)=YS+(J-1)*0.1*DELY
3142 PRINT204
315 D035J=1,NSET
NDATA=NNDATA(J)
GOTO(351,353),IROT
351 D0352I=1,NDATA
IPY(I,J)=IPA-IFIX((Y(I,J)-YS)*FU)
352 IPX(I,J)=2+IFIX((X(I,J)-XS)*FW)
GOTO35
353 D0354I=1,NDATA
IPY(I,J)=2+IFIX((X(I,J)-XS)*FU)
354 IPX(I,J)=2+IFIX((Y(I,J)-YS)*FW)
35 CONTINUE
GOTO(360,364),IAX
360 GOTO(361,362),IROT
361 IF(IAXX.NE.2)KAX=PAGEA-YAX*FU-2.

```

```

SIM04130
SIM04140
SIM04150
SIM04160
SIM04170
SIM04180
SIM04190
SIM04200
SIM04210
SIM04220
SIM04230
SIM04240
SIM04250
SIM04260
SIM04270
SIM04280
SIM04290
SIM04300
SIM04310
SIM04320
SIM04330
SIM04340
SIM04350
SIM04360
SIM04370
SIM04380
SIM04390
SIM04400
SIM04410
SIM04420
SIM04430
SIM04440
SIM04450
SIM04460
SIM04470
SIM04480
SIM04490
SIM04500
SIM04510
SIM04520
SIM04530
SIM04540
SIM04550
SIM04560
SIM04570
SIM04580

```

```

IF(IAXY.NE.2) IKAX=XAX*FW+2.
GOTO364
362 IF(IAXX.NE.2) KAX=XAX*FU+2.
IF(IAXY.NE.2) IKAX=YAX*FW+2.
364 GOTO(365,371), IROT
371 GOTO(370,365), ILAB
370 PRINT211, WLAB
365 JJ=1
IF(((KAX*IAX).GE.1).OR.((IKAX*IAX).GE.1))IXCN=1
DO4BK=1, IPAGEA
AC(1)=CHAR(1)
AC(113)=CHAR(1)
IF(K.EQ.1)GOTO44
IF(K.EQ.2)GOTO45
IF(K.LE.IPA)GOTO410
IF(IPAGEA.GT.K)GOTO45
44 DO40J=2,112
40 AC(J)=CHAR(1)
GOTO410
45 DO41J=2,112
41 AC(J)=CHAR(2)
410 GOTO(417,412), IAX
417 GOTO(411,412), IAXX
411 IF(KAX.NE.K)GOTO412
IYX=2
DO414J=2,112
414 AC(J)=CHAR(3)
IAXX=2
412 GOTO(413,416), IAX
413 GOTO(415,416), IAXY
415 IF(K.GT.1.AND.K.LT.IPAGEA)AC(IKAX)=CHAR(3)
416 DO54NS=1, NSET
INC=0
NDATA=NDTA(NS)
IF(NS.EQ.1)GOTO490
AC(1)=CHAR(2)
AC(113)=AC(1)
490 IF(NDATA.EQ.0)NDATA=1
DO49I=1, NDATA
500 IF(IPY(I,NS).NE.K)GOTO49
AC(IPX(I,NS))=PCHAR(NS)
INC=INC+1
JXBLK(INC)=IPX(I,NS)
49 CONTINUE
IF(INC.EQ.0)GOTO491
I=0

```

```

SIM04590
SIM04600
SIM04610
SIM04620
SIM04630
SIM04640
SIM04650
SIM04660
SIM04670
SIM04680
SIM04690
SIM04700
SIM04710
SIM04720
SIM04730
SIM04740
SIM04750
SIM04760
SIM04770
SIM04780
SIM04790
SIM04800
SIM04810
SIM04820
SIM04830
SIM04840
SIM04850
SIM04860
SIM04870
SIM04880
SIM04890
SIM04900
SIM04910
SIM04920
SIM04930
SIM04940
SIM04950
SIM04960
SIM04970
SIM04980
SIM04990
SIM05000
SIM05010
SIM05020
SIM05030
SIM05040

```

	DO47I=1,NDATA	SIM05050
	IF(1PY(1,NS).LE.K)GOTO47	SIM05060
	II=II+1	SIM05070
	IPY(II,NS)=IPY(1,NS)	SIM05080
	IPX(II,NS)=IPX(1,NS)	SIM05090
47	CONTINUE	SIM05100
	NDTA(NS)=II	SIM05110
491	IF((NS.GT.1).AND.(INC.EQ.0))GOTO54	SIM05120
	IF((NS.GT.1).AND.(INC.GT.0))GOTO520	SIM05130
52	PRINT200.AC	SIM05140
	IF(IXCN#IKAX)53,53,524	SIM05150
524	AC(1KAX)=CHAR(2)	SIM05160
	GOTO53	SIM05170
520	PRINT2000.AC	SIM05180
53	IF(IYX.EQ.1)GOTO56	SIM05190
	DO562J=2,112	SIM05200
562	AC(J)=CHAR(2)	SIM05210
	IYX=1	SIM05220
	GOTO54	SIM05230
56	IF(INC.EQ.0)GOTO54	SIM05240
	DO50J=1,INC	SIM05250
50	AC(JXBLK(J))=CHAR(2)	SIM05260
54	CONTINUE	SIM05270
	GOTO(541,48),ILAB	SIM05280
541	IF(INDU(JJ).NE.K)GOTO48	SIM05290
	PRINT209,ULAB(JJ)	SIM05300
	JJ=JJ+1	SIM05310
48	CONTINUE	SIM05320
	GOTO(481,198),IRDT	SIM05330
481	GOTO(199,198),ILAB	SIM05340
199	PRINT210,WLAB	SIM05350
198	RETURN	SIM05360
200	FORMAT(* *.11X,113A1)	SIM05370
201	FORMAT(*1*.37X,*INTERVALOS: *.G10.3,* < X < *.G10.3,* . *.G10.3,	SIM05380
	* * < Y < *.G10.3)	SIM05390
203	FORMAT(*+ X-HORIZONTAL*/ * *)	SIM05400
204	FORMAT(*+ X-VERTICAL*/ * *)	SIM05410
209	FORMAT(*+*.G10.3)	SIM05420
210	FORMAT(13X,10(* * *.10X),* * */ 9X,11G11.3)	SIM05430
211	FORMAT(11X,11G11.2/13X,10(* * *.10X),* * *)	SIM05440
2000	FORMAT(*+*.11X,113A1)	SIM05450
	END	SIM05460
	\$ENTRY	SIM05470