

## REACCION DE Ru(III) CON HIDRACINA

**Mirko Balan, Sandra L. Quiroga, Valentín T. Amorebieta\***

**Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad Nacional de Mar del Plata, \* CONICET  
Funes 3350, Mar del Plata (7600); slquirog@mdp.edu.ar**

### Introducción

Los primeros complejos de nitrógeno se sintetizaron a mediados de los 60, en la búsqueda de sustancias que permitan fijar nitrógeno en condiciones relativamente accesibles. A partir  $N_2H_4.H_2O$  con  $RuCl_3$  [1] o de  $K_2[Ru^{III}Cl_5H_2O]$  con  $N_2H_4.HCl$  [2] se preparó  $[Ru^{II}(NH_3)_5N_2]^{2+}$ . La última reacción realizada reflujiendo solución acuosa de  $K_2[Ru^{III}Cl_5H_2O]$  con  $N_2H_4.HCl$ , produce  $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+}$  en lugar de  $[Ru^{II}(NH_3)_5N_2]^{2+}$  [2].  $[Ru^{II}(NH_3)_5N_2]^{2+}$  también se obtiene a partir de  $[Ru^{III}(NH_3)_5H_2O]^{3+}$  y  $NaN_3$ . Se forma  $[Ru^{III}(NH_3)_5N_3]^{2+}$  ( $\nu = 2090\text{ cm}^{-1}$ ) que se descompone en el complejo de nitrógeno sin formar  $[Ru^{II}(NH_3)_6]^{2+}$  como producto secundario [2,3].

En la reacción de  $[Ru^{III}Cl_5H_2O]^{2-}$  con  $N_2H_5Cl$  en solución neutra o alcalina, la sustitución por  $NH_3$  requiere la reducción a Ru(II) ya que en sol. acuosa Ru(III) y  $NH_3$  forman hidroxicomplejos o polímeros. Con exceso de hidracina,  $[Ru^{II}(NH_3)_6]^{2+}$  se oxida luego a  $[Ru^{III}(NH_3)_6]^{3+}$  [4].

Experiencias con  $^{15}N$  demostraron que la obtención de  $NH_3$  por reducción de  $[Ru^{II}(NH_3)_5N_2]^{2+}$  con  $NaBH_4$  [1] no proviene del  $N_2$  coordinado sino de impurezas de  $N_2H_4$  coordinada, con bandas IR en  $945$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$  [5].

La formación de  $[Ru^{II}(NH_3)_5N_2]^{2+}$  ocurre con importante evolución de gases. Observamos que cuando se mezcla  $K_2[Ru^{III}Cl_5H_2O]$  con exceso de  $N_2H_4.H_2O$ , la evolución de productos gaseosos se detiene después de un tiempo.

En este trabajo nos proponemos retomar el estudio de la reacción de  $K_2[Ru^{III}Cl_5H_2O]$  con exceso de  $N_2H_4.H_2O$ , con el objetivo de obtener información relevante para conocer su mecanismo.

### Parte Experimental

Distintas mezclas de reacción se prepararon con  $150\text{ mg}$  de  $K_2[Ru^{III}Cl_5H_2O]$  (Sigma-Aldrich,  $PM = 374,55\text{ g/mol}$ ),  $0,9\text{ mL}$  de  $N_2H_4.H_2O$  64% (Sigma-Aldrich,  $\delta = 1,032\text{ g/mL}$ ,  $20,64\text{ M}$ ) y cantidades variables de  $H_2O$  ( $0,45$  y  $0,9\text{ mL}$ ). La reacción procedió con agitación constante durante varios días a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , en un recipiente evacuado de  $V = 305\text{ mL}$ . Los productos gaseosos se analizaron por espectrometría de masas, y los sólidos por espectrofotometría IR.

Para identificar los productos sólidos en vacío, y en presencia de  $O_2$  y de  $Ar$ , se repitieron las mezclas de reacción en tubos de centrifuga. La evolución de la reacción se siguió además por EPR, y por espectrofotometría UV-Visible en una celda de cuarzo ( $V = 3\text{ mL}$ ) en atmósfera de  $Ar$  y en presencia de  $O_2$ .

Se realizaron ensayos analíticos para a cuantificar  $NH_3$  en solución por el método del fenol-hipoclorito, una vez finalizada la evolución de productos gaseosos [6].

### Resultados

#### a) Productos gaseosos

En la fase gaseosa se determinaron  $N_2$  y  $NH_3$ . El  $NH_3$  es muy soluble en agua pero a la presión de trabajo, la solución está saturada ( $K_H = 57\text{ M} \times \text{atm}^{-1}$ ).

Ambos productos se cuantificaron utilizando la altura de los picos correspondientes a las masas 28 y 17 m/ze (el último corregido según 20% de la altura del pico de masa 18 correspondiente al H<sub>2</sub>O). Las fracciones molares de estos gases fueron aproximadamente constantes ( $X_{N_2} \approx 0,7$  y  $X_{NH_3} \approx 0,3$ ).

e x p	Reactivos			Productos			
	mmoles K <sub>2</sub> [Ru <sup>III</sup> Cl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]	mmoles N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	mmoles H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	Vol. /mL	P <sub>Final</sub> / mm Hg <sup>b</sup>	mmoles N <sub>2</sub>	mmoles NH <sub>3</sub>
1	0,4	18,6	50	1,80	76,6	0,9	0,35
2	0,4	18,6	25	1,35	119,4	1,35	0,60

<sup>a</sup> No se incluyen 18,6 mmoles de H<sub>2</sub>O de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

<sup>b</sup> Corregida por P<sub>v</sub> H<sub>2</sub>O a 300 K

### b) Espectrofotometría UV-Visible

Se midieron diariamente (4 días) las absorbancias de dos mezclas de reacción del complejo de rutenio con hidracina en idénticas condiciones iniciales, en celdas de cuarzo (l = 1 cm), una de ellas con aire (destapada) y la otra con burbujeo de argón. Ambos espectros presentan un máximo de absorbancia en la región de 390 nm el cual desarrolla más en presencia de O<sub>2</sub>. De acuerdo con la bibliografía, en esa zona absorbe [Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>. En atmósfera de Ar, a tiempos largos, se observa un pico ancho en 510 – 520 nm que se atribuye a [Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>HN=NH]<sup>2+</sup> [4] ( $\lambda_{\text{máx}}$  510 nm). La determinación de NH<sub>3</sub> en solución midiendo la absorbancia de azul de indofenol a 650 nm no produjo resultados cuantitativos reproducibles concluyéndose que la mezcla de reacción continúa descomponiendo aún en frío.

### c) Espectrofotometría IR

Los sólidos separados de la solución por centrifugación y lavados con etanol, se analizaron por IR. Los espectros presentan buena correspondencia con el de [Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> de bibliografía (cuadro 1).

Se observa además un pico en 1400 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a [Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>HN=NH]<sup>2+</sup> [1].

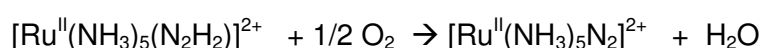
Cuadro 1: Espectro IR de [Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [2]

$\nu/\text{cm}^{-1}$	3100-3350 (ancho)	2105	1622	1270	798	508	454-445 (hombro)
[Ru <sup>II</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$\nu$ N-H	$\nu$ N-N	$\delta$ NH <sub>3</sub>	$\delta$ NH <sub>3</sub>	$\rho$ NH <sub>3</sub>	$\nu$ M-N	$\nu$ M-NH <sub>3</sub>

### Conclusiones

Si se considera: a) la presencia de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> detectados en la fase gaseosa, b) que la hidracina se descompone formando N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> o N<sub>3</sub><sup>-</sup>, o una mezcla de estas sustancias, y c) que como máximo pueden existir 7 átomos de N coordinados a cada catión Ru (II o III), entonces un balance de átomos de N da cuentas de moléculas de hidracina que no reaccionan o que se descomponen a otras especies de N que deben identificarse.

Los indicios experimentales sobre la formación de [Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (1400 cm<sup>-1</sup>/ 510 – 520 nm) en los ensayos en los cuales se intenta prevenir de la presencia de O<sub>2</sub>, sugieren una etapa final de oxidación que conduce al complejo de N<sub>2</sub>, según:



## Referencias

1. Allen, A. D.; Senoff, C. V.; *Chem. Commun.*, 24, 621-622 (1965)
2. Allen, A. D.; Bottomley, F.; *Acc. Chem. Res.*, 1 (12), pp 360–365 (1968)
3. Allen, A. D.; Bottomley, F.; Harris, R. O.; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V.; *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (22), 5595-5599 (1967)
4. Bottomley, F.; *Canadian J. Chem.*, 48, 351-355 (1970)
5. Chatt, J.; Richards, R. L.; *Chem. Commun.*, 1, 1522-1523 (1968)
6. Nitrogen, Ammonia. Method 350.1 pp. 350-1.1 – 350-1.4, Methods for chemical analysis of water and wastes, EPA (1983)