

# Uso del ultrasonido en procesos químicos

Boris I. Kharisov\*  
Ubaldo Ortíz Méndez\*\*

## Resumen

*Se revisó la literatura reciente (los últimos 15 años) sobre la activación de metales elementales por el tratamiento ultrasónico (US). Se examinan los cambios de la cinética y las rutas (vías) de reacciones químicas debido a la influencia de este tratamiento. Se muestra que el uso simultáneo del ultrasonido en reacciones con la participación de metales elementales puede aumentar considerablemente los rendimientos de productos finales e influir en el curso de reacción.*

**Palabras clave:** Ultrasonido, electrosíntesis, compuestos organometálicos y de coordinación.

## Abstract

*The recent literature (the last 15 years) on activation of elemental metals by ultrasonic treatment (US) is reviewed. The change of kinetic characteristics and course of chemical reactions provoked by this treatment is examined. It is shown that simultaneous use of ultrasound in reactions with participation of elemental metals allows to increase yields and influence on a reaction course.*

**Key words:** Ultrasound, electrosynthesis, coordination and organometallic compounds.

## INTRODUCCIÓN

La activación de metales elementales (cero-valentes) para su uso posterior en la síntesis de compuestos de coordinación, inorgánicos u organometálicos puede ser llevada a cabo por los siguientes métodos:<sup>1</sup> a) activación mecánica, b) limpieza con varias soluciones acuosas o solventes orgánicos, c) uso de reactantes especiales que pueden participar como catalizadores o activadores, d) formación de catalizadores metálicos, e) reducción de sales metálicas o compuestos

organometálicos, f) tratamiento ultrasonoro,<sup>1-5</sup> g) atomización de metales,<sup>6-9</sup> h) formación de aleaciones, etc.

Todos estos métodos tienen diferentes ventajas y desventajas; por ejemplo, la vaporización de metales requiere equipo especial de alto vacío,<sup>9</sup> mientras que el uso de solventes para activación de metales es extremadamente simple. Diferentes grados de activación de metales pueden ser obtenidos, desde metales masivos (bulk metals) poco activos hasta átomos metálicos (metal vaporizado) extremadamente activos.

El *tratamiento ultrasonoro* es uno de los métodos más accesibles para activar metales, es relativamente simple y accesible. En esta publicación nosotros queremos prestar atención a la activación de metales para la síntesis de los compuestos de coordinación y organometálicos, así como discutir nuevos logros en la combinación del tratamiento ultrasónico la "electrosíntesis directa".<sup>6,10,11</sup>

## 1. PRINCIPIOS BÁSICOS DEL TRATAMIENTO ULTRASÓNICO

El ultrasonido (US) es la parte del espectro del sonido de la frecuencia de aproximadamente 16 kHz que está fuera del rango normal del oído humano. Los efectos químicos producidos por el US son derivados de la creación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas que aparecen cuando un líquido se está irradiando por US. Este fenómeno, llamado "cavitación", genera temperaturas altas y presiones en los puntos

\* División de Estudios Superiores, Facultad de Ciencias Químicas, UANL. E-mail: [bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx](mailto:bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx).

\*\* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL. E-mail: [uortiz@ccr.dsi.uanl.mx](mailto:uortiz@ccr.dsi.uanl.mx).

definidos dentro del líquido. El líquido circundante enfría rápidamente estas partes del medio, por eso una "gruta" del tamaño de unas micras desaparece en menos de 1/1000000 de segundo. La temperatura de cavitación varía desde 1000 hasta 10000 K, más frecuentemente en el rango 4500-5500 K.

Hay que mencionar que la radiación acústica es la energía mecánica (no cuántica) que se transforma en energía térmica. A diferencia de los procesos fotoquímicos, esa energía no se absorbe por las moléculas. Debido al rango extenso de frecuencias de la cavitación, muchas reacciones no son reproducibles. Por lo tanto, cada publicación relacionada con el US generalmente contiene la explicación detallada del equipo (dimensiones, frecuencia e intensidad del US, etc.)<sup>1</sup>

La influencia de varios factores para el éxito de la aplicación del US puede ser resumida de la manera siguiente:<sup>3</sup>

1. **Frecuencia.** El aumento de la frecuencia lleva al descenso de la producción e intensidad de cavitación en los líquidos. Este hecho puede ser explicado así: a las frecuencias altas, el tiempo necesario para que una burbuja que aparece como resultado de la cavitación crezca hasta un tamaño suficiente para afectar a la fase líquida es demasiado pequeño.
2. **Solvente.** La cavitación produce efectos considerablemente menores en los líquidos viscosos o éstos con tensiones superficiales más altas.
3. **Temperatura.** El aumento de la temperatura permite llevar a cabo la cavitación a intensidades acústicas más bajas. Eso es una consecuencia del aumento de la presión de vapor del solvente con el aumento de la temperatura.

4. **Aplicación de gases.** Si se aplican gases (poco o bien solubles en el solvente), la intensidad de cavitación disminuye debido a la formación de un gran número de núcleos adicionales en el sistema.

5. **Presión externa.** El aumento de la presión externa lleva al aumento de la intensidad de destrucción de burbujas de cavitación, o sea los efectos del US en este caso son más rápidos y más violentos en comparación con la presión normal.

6. **Intensidad.** En general, el aumento de la intensidad del US fortalece los efectos producidos.

## 2. REACCIONES SOBRE LAS SUPERFICIES METÁLICAS

Las reacciones con la participación de metales se dividen en dos tipos: 1) las reacciones donde el metal reacciona y, por lo tanto, se consume, y 2) reacciones donde el metal sirve como un catalizador, por ejemplo, en las reacciones de hidrogenación sonoquímica.<sup>1,12</sup> Durante la acción del ultrasonido, se forman nuevas superficies que son afectadas posteriormente por los agentes de la solución. El US limpia las superficies ocupadas por las impurezas mecánicas, óxidos, etc. Como resultado, se aumenta el área de superficie y se disminuye el tamaño de partículas metálicas. También, en algunos casos pueden formarse emulsiones muy finas a partir de mixturas de solventes no miscibles.

El cambio de la frecuencia del ultrasonido puede cambiar las rutas de reacciones químicas con participación de metales, influir en las propiedades de los catalizadores (Pt, Pd) si este cambio se realiza durante su producción.<sup>1</sup> El ultrasonido de alta intensidad favorece a la formación de los

sólidos iónicos estratiformes<sup>13</sup> y a las reacciones de intercalación.<sup>14</sup> Son conocidos, en general, dos tipos de efectos de la acción ultrasónica: 1) reacciones que se aceleran en el campo del ultrasonido, por ejemplo, la rapidez de hidrogenación de los compuestos no saturados en la presencia de los catalizadores metálicos heterogéneos (Pt, Ni) se aumenta en  $10^3$ - $10^5$  veces debido a la acción del ultrasonido,<sup>15</sup> 2) reacciones que no tienen lugar en ausencia del ultrasonido por ejemplo, la interacción entre Cu o Ni metálicos y ligandos azometínico.<sup>16</sup>

El mecanismo de la acción del ultrasonido a las superficies, en particular las metálicas, puede ser brevemente descrito de la manera siguiente:<sup>3</sup> 1) *el flujo acústico* es el movimiento del líquido inducido por la onda sonora (una conversión del sonido a la energía cinética) y no es un efecto cavitacional, 2) *la formación de cavidades asimétricas sobre la superficie metálica* que es un resultado directo de la destrucción de burbujas de corta duración cerca de la superficie. Como resultado de la cavitación, tiene lugar la deformación de la superficie, junto con la fragmentación y reducción del tamaño de partículas que aparecen.

### 3. POLVOS METÁLICOS REACTIVOS

La acción del ultrasonido se ha usado para preparar polvos metálicos muy activos cuya reactividad es mucho más alta que la de los metales pirofóricos. Los polvos que se llaman *polvos de Rieke*<sup>17</sup> se obtienen por la reducción de varios haluros metálicos con potasio en THF (sin US)<sup>18</sup> y alternativamente por la reducción de haluros metálicos con litio en THF a temperatura ambiente (con US).<sup>19</sup> Debido a la acción de US, se pueden obtener polvos de Zn, Mg, Cr, Cu, Ni, Pd, Co, Pb, etc. en tiempos de 40 min. en comparación con los 8-14 hrs. sin acción del US<sup>3</sup>. Los polvos de *Rieke* se aplican mucho en la síntesis orgánica<sup>1</sup>.

Magnesio metálico en forma muy activa puede ser preparado por la acción del US a la mezcla del polvo de magnesio comercial, THF (tetrahidrofurano) y antraceno.<sup>20</sup> Como resultado, se forma el complejo de transferencia de electrón I que activa como un agente de transferencia de fases. El magnesio producido por esa vía es un agente excelente para la reducción de sales metálicas, para sintetizar los complejos  $\pi$  (por ejemplo,  $\eta^5$ -ciclopentadienilos de metales que se reducen por esa vía) y reactantes de *Grignard*.<sup>21</sup>

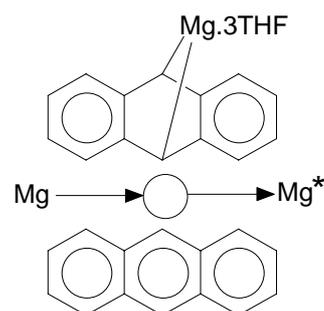
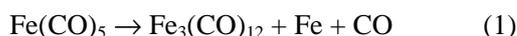


Fig. 1. El "complejo de transferencia de electrón" de magnesio, antraceno y THF

El US es un método conveniente para preparar los metales alcalinos en la forma coloidal en solventes orgánicos (tolueno, xileno) para su uso posterior en las condensaciones del tipo de *Dieckmann* y reacciones de *Wittig*.<sup>22,23</sup> Sin embargo, no cualquier metal puede ser disperso en el campo ultrasónico; hay que elegir en cada caso el mejor medio (solvente) y las condiciones del tratamiento ultrasónico (frecuencia y temperatura). Generalmente los siguientes solventes se usan para dispersar los metales de transición:<sup>1</sup> agua, aceite mineral, parafina, THF, benceno, tolueno, octano, etc.

Polvos puros de metales pueden ser producidos a partir de los carbonilos. Así, la irradiación

ultrasonora provoca la destrucción irreversible poco usual del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (reacción 1):<sup>24</sup>



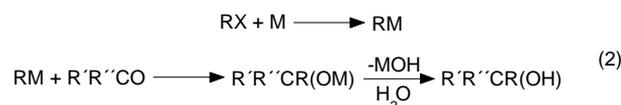
No se puede obtener el "cluster"  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  por destrucción térmica del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (se produce Fe), por su fotólisis [se produce  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ] o acción de cualquier otro método físico. Simultáneamente se forma hierro amorfo puro que contiene trazas de carbono y oxígeno<sup>25</sup>. Por otra parte, los carbonilos metálicos pueden ser sintetizados a partir de los haluros metálicos y metales alcalinos con el uso del US. Por ejemplo,  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  reacciona con Na en THF a presión del CO 4.4 atm (en lugar de 200 atm sin el US) formando  $\text{V}(\text{CO})_6^-$  con 35% en rendimiento.<sup>26</sup>

#### 4. SÍNTESIS DIRECTA "ULTRASÓNICA DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

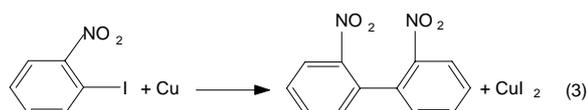
El tratamiento ultrasónico se ha aplicado intensivamente en la síntesis de compuestos organometálicos. En comparación con las técnicas tradicionales, las condiciones de las síntesis son más simples, la duración es más corta y los rendimientos son más altos. Por ejemplo, para sintetizar los compuestos Li y Mg-orgánicos a partir de los *alquil- o arilhaluros*, es necesario tener el éter y el THF secos y la atmósfera inerte, así como los aditivos de iniciación ( $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ). Sin embargo, en la escala industrial estas reacciones son peligrosas, complicadas y poco reproducibles. Al llevar a cabo estas interacciones con el tratamiento simultáneo de US, se pueden obtener los compuestos de interés rápidamente, sin desecación preliminar de los solventes y en la ausencia de aditivos.<sup>27</sup> Al usar el éter técnico que contiene agua, se forma, junto con el producto final, el precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que no impide a las síntesis posteriores y puede ser fácilmente separado. Las

reacciones de la síntesis de los compuestos Mg-orgánicos se inician inmediatamente después de encender el US. Los rendimientos de los compuestos Li and Mg-orgánicos son 60-95%.<sup>27</sup>

Posteriormente los compuestos Li o Mg-orgánicos así obtenidos pueden ser utilizados en la síntesis de varios productos orgánicos (reacciones de *Barbié* (2)):<sup>3</sup>

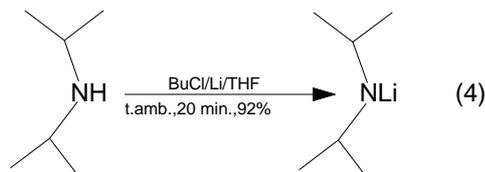


En el campo ultrasonoro se aumentan considerablemente la rapidez de formación y rendimientos de los compuestos Al-orgánicos con alquilhaluros poco activos, los complejos de sodio y naftalina, benzoquinolina y otros hidrocarburos aromáticos.<sup>28</sup> Al llevar a cabo la condensación de *Ulmann*<sup>29</sup> en la presencia del polvo de cobre (3),



la reacción se acelera en 50 veces y el rendimiento es 81% (en comparación con < 1.5% sin usar US).

El *átomo H ácido* en los compuestos orgánicos puede ser fácilmente sustituido por metales debido a la acción del US (4).<sup>30,31</sup>



Los compuestos organometálicos de estructuras *poco usuales* también pueden ser preparados con



los mismos que los obtenidos por las vías tradicionales a partir de las sales de cobre y níquel y ligandos correspondientes.

Fue establecido<sup>16</sup> que en la frontera metal-solución se forma una capa multimolecular del producto cristalino, a través del cual tiene lugar la difusión posterior de los átomos metálicos debido a los procesos de cavitación.

## 6. USO DEL ULTRASONIDO EN LA ELECTROQUÍMICA

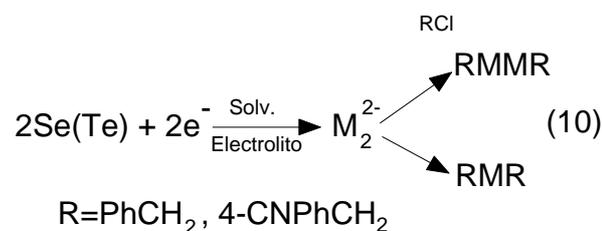
El tratamiento ultrasónico se aplica mucho en los procesos electroquímicos,<sup>3</sup> principalmente para degasear los electrodos durante la electrólisis, agitación de la solución por la vía de la cavitación, transporte de iones a través de la capa doble hacia la superficie del electrodo y limpieza de estos. Por ejemplo, el uso del US en la preparación electroquímica de los *recubrimientos* de cromo<sup>38</sup> mejora las propiedades físicas y la calidad de los mismos.

Entre los últimos logros, es necesario mencionar los trabajos donde se reúnen los procesos de *electrosíntesis* (ES) o *electrooxidación* y del tratamiento ultrasónico simultáneo. Así, en la publicación<sup>39</sup> se discute la influencia del US en los procesos de electrooxidación de  $\text{Mo}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$  y se presenta la esquema de la celda sono-electroquímica que puede ser utilizada también para activar metales. En nuestros trabajos recientes se tiene la información sobre la combinación de la electrosíntesis directa y del US en las síntesis de compuestos de metales de transición y lantánidos con los ligandos azometínicos,<sup>40-43</sup> bisulfuro de tetrametiluramo<sup>44</sup> y la ftalocianinas.<sup>45</sup> En todos los experimentos fue confirmado que la activación de cobre y otros metales utilizados por el US aumenta considerablemente los rendimientos de productos

finales, elimina los productos formados desde la superficie de los electrodos y, de esa manera, se estabiliza el voltaje en el sistema.

En el caso del uso de lantánidos en general no se puede utilizar la electrosíntesis sin el tratamiento del US, ya que los pedazos del ánodo (Nd, Sm, Ln, Pr) se cubren por la capa del producto. Esta capa no se elimina por la agitación simple del sistema y se acumula rápidamente; como resultado, se baja la corriente (o se aumenta el voltaje), provocando la interrupción del proceso y la necesidad de limpiar los electrodos mecánicamente. El uso del US permite evitar estos problemas y llevar a cabo la electrosíntesis con buenos rendimientos.<sup>45</sup>

Entre otras aplicaciones del US en la electroquímica, se puede presentar la posibilidad de electrosintetizar los compuestos orgánicos de selenio o telurio.<sup>46</sup> De esta manera, el US facilita la *electroreducción* de selenio o telurio hasta sus aniones (10):



## 7. USO DEL ULTRASONIDO EN LAS REACCIONES CATALÍTICAS

Como fue mencionado antes, reacciones catalíticas con la participación de metales pertenecen al segundo tipo de éstas, donde un metal que sirve como catalizador no se consume (o casi no se consume) en los procesos químicos. El ultrasonido se aplica mucho en las reacciones catalíticas heterogéneas con la participación de varios catalizadores sólidos, menos metales

elementales o sus aleaciones. De esta manera, el polvo de níquel se usa en la hidrogenación de los alquenos;<sup>47</sup> un uso adicional del US produce su reactividad comparable con la del níquel de *Raney*. En este caso, el US produce un descenso inesperado del área de superficie debido a la agregación de partículas. Las colisiones entre las partículas eliminan la capa del óxido de níquel en la superficie metálica produciendo una elevada reactividad. Si se expone el polvo de níquel (antes de usarse en la catálisis) a US en octano a 0°C o se reduce NiCl<sub>2</sub> con polvo de zinc usando US se forma níquel muy activo que puede ser usado como catalizador en los procesos de hidrogenación.<sup>47</sup> En estas condiciones, el zinc también se activa y puede eliminar el hidrógeno al entrar en contacto con medios acuosos.<sup>48</sup> Este sistema constituye un nuevo método sonoquímico de hidrogenación de alta selectividad. Los enlaces dobles conjugados pueden ser hidrogenados selectivamente en la presencia de los grupos carbonílicos.<sup>48,49</sup>

Otro ejemplo puede ser el polvo de hierro obtenido a partir de Fe(CO)<sub>5</sub> (ver la reacción (1)) aplicando el US. Este producto cataliza la hidrogenación del monóxido de carbono a 200°C y es 10 veces más activo que el polvo comercial correspondiente. Además, el mismo hierro amorfo cataliza la dehidrogenación de los hidrocarburos saturados.<sup>25</sup>

## CONCLUSIONES

A partir del material presentado en esta revisión, se puede concluir que el uso adicional del ultrasonido en la activación de metales tiene las siguientes ventajas en comparación con las técnicas tradicionales:

1. Las reacciones pueden ser aceleradas considerablemente;

2. Los rendimientos son considerablemente más altos;
3. Se reducen los períodos de inducción de las reacciones;
4. Las materias primas pueden ser utilizadas sin purificación preliminar;
5. Frecuentemente no hay necesidad de usar aditivos;
6. Normalmente, se reduce el número de etapas de las síntesis;
7. Es posible cambiar las rutas de reacciones;
8. La aplicación del US junto con la electrosíntesis directa puede estabilizar el voltaje en la celda electroquímica y “limpiar” constantemente la superficie de los electrodos;
9. Los productos finales se obtienen generalmente en forma más fina;
10. El tamaño de las partículas metálicas se disminuye;
11. Se limpian las superficies metálicas.

El ultrasonido se aplica mucho en la síntesis de compuestos organometálicos, pero hay pocos ejemplos de su uso en la “*síntesis directa*” de los compuestos de coordinación.<sup>6,11</sup> Por eso, entre otras posibles áreas del desarrollo de este método, es usarlo como una técnica de preparación para la disolución oxidante de metales en medios no acuosos,<sup>50</sup> en la electrosíntesis<sup>10</sup> y la mecanosíntesis.<sup>6,11</sup>

Los logros más recientes (los últimos 5 años), relacionados con los metales elementales y el US, son los siguientes:

1. Preparación de catalizadores en base azeolitas que contienen metales elementales dentro de su estructura (Pd<sup>51</sup>, Fe<sup>52</sup>); los procesos se llevan a

cabo por la vía de la descomposición ultrasónica de compuestos organometálicos;

2. Preparación de las partículas metálicas finas o nanoestructurales a partir de metales<sup>53</sup> o sus compuestos organometálicos;<sup>54-57</sup>
3. Uso del US en los procesos electroquímicos<sup>58-60</sup> y en la radioquímica;<sup>61</sup>
4. Síntesis de compuestos organometálicos.<sup>62,63</sup>

Entre los artículos de revisión más recientes y actualizados, dedicados, en particular, a la activación de metales, hay que mencionar los trabajos importantes de Mason<sup>64</sup>, Luche<sup>5</sup> y Walton.<sup>60</sup>

## REFERENCIAS

1. Cintas, P. *Activated Metals in Organic Synthesis*. CRC PRESS, 1993, 45-70.
2. *Ultrasound: its Chemical, Physical, and Biological Effects* (Edit. Suslick, K.S.). VCH, Weinheim. (1988).
3. Mason, T.J., and Lorimer, J.P. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. Ellis Horwood Limited. John Wiley & Sons. 1988, 251 pp.
4. Mason, T.J. *Advances in Sonochemistry*. JAI Press LTD. London. **Vol.1**, (1990).
5. Luche, J.-L., and Cintas, P. *Ultrasound-Induced Activation of Metals: Principles and Applications in Organic Synthesis*. In: *Act. Met.* (Edit. Fuerstner A.). VCH: Weinheim, Germany. 133-190, (1996).
6. Garnovskii, A.D., Kharisov B.I., Gójon-Zorrilla, G., and Garnovskii, D.A. *Russ. Chem. Rev.* **64**(3), 201-221, (1995).
7. Gójon-Zorrilla, G., Kharisov, B.I., and Garnovskii, A.D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **40**(3), 131-140, (1996).
8. Kharisov, B.I., Garnovskii, A.D., Blanco, L.M., Garnovskii, D.A., Burlov, A.S., and García-Luna, A. *J. Coord. Chem.* En impresión.
9. Klabunde, K.J. *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles*. Academic Press, 1994.
10. Garnovskii, A.D., Blanco, L.M., Kharisov, B.I., and Burlov, A.S. *J. Coord. Chem.* En impresión.
11. *Direct Synthesis of Coordination Compounds* (Garnovskii, A.D., Kharisov, B.I., Eds.). Elsevier Science, 1999.
12. Maltsev, A.N. *Russ. J. Phys. Chem.* **50**, 995, (1976).
13. Suslick, K.S., Casadonte, D.J., Green, M.L.H., and Tompson, M.E. *Ultrasonics*. **25**, 56, (1987).
14. Suslick, K.S., Green, M.L.H., Tompson, M.E., and Chatakondur, K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 900, (1987).
15. Suslick, K.S., and Casadonte, D.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 3459, (1987).
16. Kuzharov, A.S., Suchkov, V.V., and Vlasenko, L.A. *Zhurn. Fiz. Khim.* **LIII**(8), 2064-2066, (1979).
17. Rieke, R.D. *Science*. **246**, 1260, (1989).
18. Rieke, R.D. *Acc. Chem. Res.* **10**, 301, (1977).
19. Boudjouk, P., Thompson, D.P., Ohrbom, W.H., and Han, B.H. *Organometallics*. **5**, 1257, (1986).
20. Bonnermann, H., Bogdanovic, B., Brinkman, R., He, D.W., and Spliethoff, B. *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.* **22**, 728, (1983).
21. Oppolzer, W., and Schneider, P. *Tetrahedron Lett.* **25**, 3305, (1984).
22. Luche, J.-L., Petrier, C., and Dupuy, C. *Tetrahedron Lett.* **25**, 3305, (1984).
23. Chou, T.S., and You, M.L. *Tetrahedron Lett.* **26**, 4495, (1985).
24. Suslick, K.S., Schubert, P.F., and Goodale, J.W. *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 7342, (1981).
25. Suslick, K.S., Choe, S.-B., Cichowlas, A.A., and Grinstaff, M.W. *Nature*. **353**, 414, (1991).
26. Suslick, K.S., and Johnson, R.E. *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 6856, (1984).
27. Luche, J.-L., and Damiano, J.-C. *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 7926, (1980).
28. Margulis, M.A. *Zhurn. Vses. Khim. Obsh. im D.I.Mendeleeva*. **35**, 579-586, (1990).

29. Lindley, J., Lorimer, J.P., Mason, T.J. *Ultrasonics*. **24**, 292, (1986).
30. Einhorn, J., Luche, J.-L. *J. Org. Chem.* **52**, 4124, (1987).
31. De Nicola, A., Einhorn, J., and Luche, J.-L. *J. Chem. Res. (S)*. 278, (1991).
32. Kuchin, A.V., Nurushev, R.A., and Tolstikov, G.A. *Zhurn. Obsh. Khim.* **53**, 2519, (1983).
33. Luche, J.-L., Petrier, C., Lansard, C., and Greene, A.E. *J. Org. Chem.* **48**, 3837, (1983).
34. Brown, H.C., and Racherla, U.S. *Tetrahedron Lett.* **26**, 4311, (1985).
35. Itoh, K., Nagashima, H., Ohshima, T., Ohshima, N., and Nishiyama, H. *J. Organomet. Chem.* **272**, 179, (1984).
36. Kuzharov, A.S., and Klentov, V.Ya. *Koord. Khim.* **5**, 601, (1979).
37. Kuzharov, A.S., Vlasenko, L.A., and Suchkov, V.V. *Zhurn. Fiz. Khim.* **58**, 894, (1984).
38. Namgoong, E., and Chun, J.S. *Thin Solid Films.* **120**, 153, (1984).
39. Compton, R.G., Eklund, J.C., Page, S.D., and Rebbitt, T.O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 389393, (1995).
40. Kharisov, B.I., Blanco, L.M., Garnovskii, A.D. et al. *Polyhedron.* **17**(2-3), 381-389, (1998).
41. Kharisov, B.I., Blanco, L.M. et al. *Koord. Khim.* **21**(6), 132, (1996) (Proc. of XVIII Russian Conference on Coordination Chemistry).
42. Blanco, L.M., Kharisov, B.I., and Garnovskii, A.D. *Proc. of XXXII International Conference on Coordination Chemistry*. Santiago de Chile. 33, (1997).
43. Kharisov, B.I., Blanco, L.M., and Garnovskii, A.D. *Proc. V<sup>th</sup> Chemical Congress of North America*. Abstr. 427 and 1097.
44. Kharisov, B.I., Blanco, L.M., Garnovskii, A.D., and Salinas, M.V. *J. Coord. Chem.* **47**, 135, (1999).
45. Kharisov, B.I., Blanco, L.M., and García-Luna, A. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **43**(2), 50, (1999).
46. Gautheron, B., Tainturier, G., and Degrand, C. *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 5579, (1985).
47. Suslick, K.S., and Casadonte, D.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 3459, (1987).
48. Petrier, C., and Luche, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **28**, 2347, (1987).
49. Petrier, C., and Luche, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **28**, 2351, (1987).
50. Kharisov, B.I., Garnovskii, A.D., Gójon-Zorrilla, G., and Berdonosov, S.S. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **40**(4), 173-182, (1996).
51. Tanabe, S., Matsumoto, H., Mizushima, T., Okitsu, K., Maeda, Y. *Chem. Lett.* (4), 327 (1996).
52. Suslick, K.S., Hueon, T., Fang, M., Cichowlas, A. *Adv. Catal. Nanostruct. Mater.* 197 (1996).
53. Anderson, O., Hansmann, S., Bauckhage, K. *Part. Part. Syst. Character.* **13**(3), 217 (1996).
54. Gonsalves, K.E., Rangarajan, S.P., García-Ruíz, A., Law, C.C. *J. Mater. Sci. Lett.* **15**(14), 1261 (1996).
55. Suslick, K.S., Hueon, T., Fang, M., Ries, J.T., Cichowlas, A.A. *Mater. Sci. Forum.* 225(Pt.2), 903(Eng.) (1996).
56. Casadonte, Jr.D.J., Sweet, J.D., Vedamuthu, M.S. *Ultrasonics.* **32**(6), 477 (1994).
57. Okitsu, K., Mizkoshi, K., Nagata, Y. *Ultrasonics Sonochemistry.* **3**(3), 249 (1996).
58. Yang, L.S., Hou, W.T., Wu, Y.S. *Transactions of the Institute of Metal Finishing.* 75, 4 (Jul. 01 1997).
59. Casebook. Summary: "A Combination Ultrasound/Electrolysis System Helped Eliminate Metal Cleaning Pollution for a Wire Manufacturing Facility". *Info. Pollution Engineering.* **28**(13), 47 (Dec. 01 1996).
60. Walton, D.J., Phull, S. *Adv. Sonochem.* (4), 205 (1996).
61. Moisy, Ph., Nikitenko, S.I., Venault, L., Madic, C. *Radiochim. Acta.* **75**(4), 219 (1996).
62. Shih-Yuan, A., Dai, W.C. *Tetrahedron Lett.* **37**(4), 495 (1996).
63. Kaubi, A., Heinoja, K. *Ultrasonics Sonochemistry.* **2**(2), 75 (1995).
64. Mason, T.J., Luche, J.L. *Chem. Extreme Non-Classical Cond.* 317 (1997).