



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS DE RUTENIO CON BASES DE
SCHIFF TETRADENTADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

LAURA MARIA GASQUE SILVA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

CLAS TESIS 1979
ADQ M. Z. 7 143
FECHA _____
PROC. _____
S _____



JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

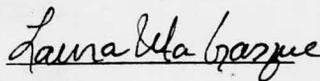
PRESIDENTE	DRA. LENA RUIZ-RAMIREZ
VOCAL	DRA. NORAH BARBA BEHRENS
SECRETARIO	M. en C. DIANA CRUZ VALVERDE
1er SUPLENTE	DR. ANDONI GARRITZ RUIZ
2do SUPLENTE	Q. JOSE ANTONIO CHAMIZO G.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

LAURA MARIA GASQUE SILVA



ASESOR DEL TEMA:

DRA. LENA RUIZ-RAMIREZ



A mi Padre con mucho cariño

A mi Madre, esa incomparable amiga.

Quiero agradecer a la Dra. Lena Rufz el haberme aguantado tantas cosas y tanto tiempo. Gracias Lena.

No puedo dejar de agradecer efusivamente toda la inapreciable ayuda que me ha prestado el Dr. Andoni Garritz.

Agradezco a la M. en C. Diana Cruz Valverde y al Dr. Hugo Torrens Miquel por sus valiosos comentarios y el apoyo que me dieron.

Finalmente no puedo dejar de agradecer a todos mis compañeros por compartir tanto conmigo, y por saber ser amigos. Gracias Gaby, Sigfrido, David, Rafael, Guillermo, Jose.

ABREVIATURAS

H ₂ Acen	N,N'-etilenbis(penta 2,4-diona diimina)
H ₂ Salen	N,N' etilenbis(salicidenimina)
H ₂ Aceten	N,N' etilenbis(o-hidroxiacetofenona imina)
H ₂ Me ₂ Aceten	N,N' etilenbis(3,4 dimetil o-hidroxiacetofenona imina)
H ₂ Acettm	N,N' propilenbis(o-hidroxiacetofenona imina)
H ₂ Acetpn	N,N' isopropilen bis(o-hidroxiacetofenona imina)
H ₂ Saltm	N,N' propilenbis(salicidenimina)
H ₂ Salprop	N,N' 2-hidroxi propilenbis(salicilden imina)
THF	tetrahidrofurano
IR	infrarrojo
DMF	dimetil formamida
RPE	Resonancia Paramagnética del Electrón

Prefacio	1
I. Antecedentes	2
A. Acarreadores de Oxígeno	
1.- El Oxígeno	
2.- Dioxígeno combinado	
a) Tipo Superóxido 1:1	
b) Tipo Peróxido 1:1	
c) Tipo Superóxido 1:2	
d) Tipo Peróxido 1:2	
3.- Acarreadores naturales de Oxígeno	
a) Hemoglobina y Mioglobina	
b) Hemeritina	
c) Hemocianina	
4.- Acarreadores Sintéticos de Oxígeno	
a) Complejos con Porfirinas	
b) Complejos con Bases de Schiff	
B. Compuestos de Rutenio con Bases de Schiff	
II. Resultados y discusión	20
III. Conclusiones	41
IV. Parte Experimental.	42
Bibliografía	47

PREFACIO

Recientemente se han venido reportando compuestos de coordinación sintéticos capaces de combinarse de manera reversible con el oxígeno molecular, y se pretende que éstos sean útiles como compuestos modelo que ayuden a comprender el mecanismo de acarreo de oxígeno en sistemas biológicos (hemoglobina, hemeritina, hemocianina, etc.). Entre los compuestos sintéticos que poseen esta característica, se encuentran principalmente aquéllos que tienen como ligantes a porfirinas o bases de Schiff tetradentadas.

Sin embargo, muy poco se ha trabajado con este tipo de compuestos en los que el metal pertenezca a la segunda serie de elementos de transición. Es entonces debido a esto y a que el Rutenio es el elemento de la segunda serie de transición que más semejanzas presenta con el hierro, metal clave en el acarreo de oxígeno en sistemas naturales, que se intenta con este trabajo una primera fase del estudio de los compuestos de Rutenio con bases de Schiff: la de su síntesis y caracterización.

I. ANTECEDENTES

I.A. Acarreadores de oxígeno

I. A. 1. El oxígeno

Si algún elemento es popularmente considerado como indispensable para la vida, éste es el oxígeno. Los seres humanos, por ejemplo, pueden sobrevivir durante muchos días sin alimento alguno, pero la ausencia de oxígeno provoca la muerte en cuestión de pocos minutos. El oxígeno molecular es necesario en todas las células como comburente en las reacciones de oxidación de grasas y carbohidratos, que proporcionan a los organismos la energía necesaria para la vida. Es por esto que los sistemas de almacenamiento y transporte de oxígeno son de tanta importancia en el funcionamiento de los seres vivos.

Antes de analizar los posibles modos de interacción entre la molécula de oxígeno y el sistema que la acarrea o almacena, es necesario revisar brevemente la naturaleza del oxígeno elemental.

La molécula de O_2 es paramagnética con estado basal triplete $^3\Sigma_g$ y tiene la siguiente configuración electrónica:

$$(1\sigma_s)^2 (1\sigma_s^*)^2 (2\sigma_s)^2 (2\sigma_s^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_y)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y^*)^1 (\pi_x^*)^1$$

El estado basal puede ilustrarse por medio del siguiente diagrama de orbitales moleculares, donde se ve que el orden de unión de la molécula de O_2 es de 2.

DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES PARA LA
MOLECULA DE OXIGENO

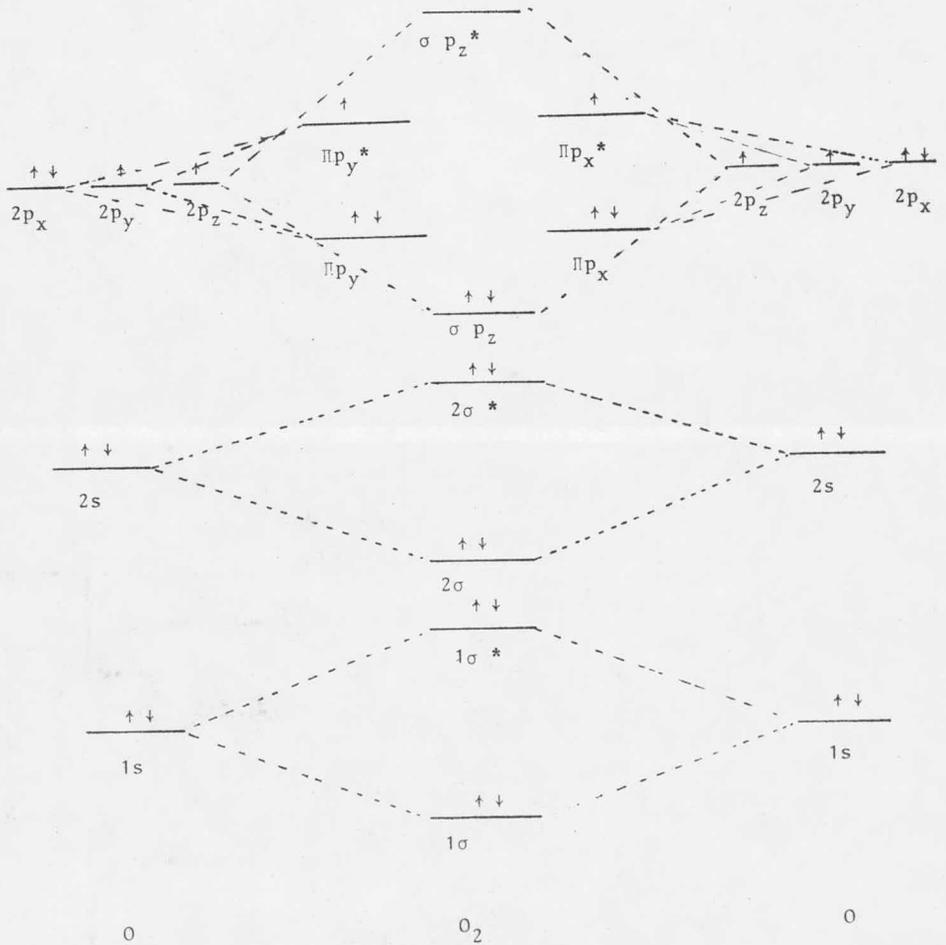
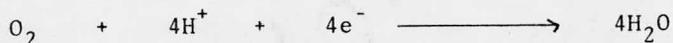


Figura 1.

En este diagrama se ve que podrían existir otras especies añadiendo uno o dos electrones a la molécula de O_2 . Si añadimos un electrón, obtenemos el ion superóxido (O_2^-) con un orden de unión formal de 1.5, y si se añaden dos electrones, se obtiene el ion peróxido (O_2^{2-}) con un orden de unión formal de 1.0.

Pasemos ahora a considerar el comportamiento del oxígeno en solución acuosa, que es como se encuentra en las células. Una molécula de oxígeno en solución acuosa es reducida para formar agua según la siguiente reacción:



con un potencial normal estándar $E^0 = 1.23v$ a $pH=0$, valor que nos indica que el oxígeno molecular es, en solución acuosa, un oxidante bastante fuerte pues reaccionaría con todos aquellos reductores que tengan un valor de E^0 menor a 1.23v.

Como $\Delta G^0 = -nFE^0$, tenemos que para esta reacción $\Delta G^0 = -118.7Kcal/mol$, es decir, la reacción se lleva a cabo en forma espontánea y de manera bastante cuantitativa tanto a condiciones estandar ($|H^+| = 1.0M$) como a pH biológico (si $pH = 7.4$, $E^0 = 0.79v$ y $\Delta G = -76.22Kcal/mol$)

Desde luego, los electrones provendrán de un reductor metálico, y es importante señalar que la presencia de li-

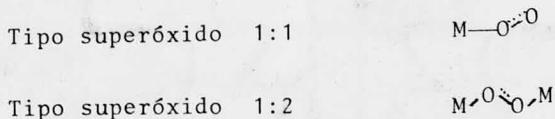
gantes distintos al agua en la esfera de coordinación del ion metálico tienen un marcado efecto en la cuantitatividad y en la velocidad de la reacción. El reductor deberá tener a los electrones disponibles para ser cedidos en orbitales de simetría compatible con el orbital π de antiunión del oxígeno. Los ligantes donadores de oxígeno favorecen la transferencia de densidad electrónica de un orbital del metal hacia la molécula de oxígeno, ya que tienen propiedades de donador π . Los donadores σ (como los donadores de nitrógeno), trans a la molécula de oxígeno, tendrán, en contraste, poca influencia.

I. A. 2 Dioxígeno combinado

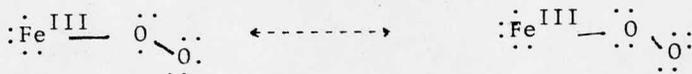
Antes que nada, hay que aclarar que la palabra dioxígeno se emplea en la literatura para hacer referencia ya sea al oxígeno molecular propiamente dicho o a los iones superóxido y peróxido.

La manera en que una molécula de oxígeno se une a un complejo metálico ha sido objeto de interés y controversia desde que Pauling publicó su ya clásico artículo sobre la hemoglobina.¹

Vamos a clasificar los complejos metal-dioxígeno en las siguientes cuatro categorías:



Weiss,² por su parte, supone un número impar de electrones en el dióxígeno y propone una resonancia entre las siguientes estructuras:



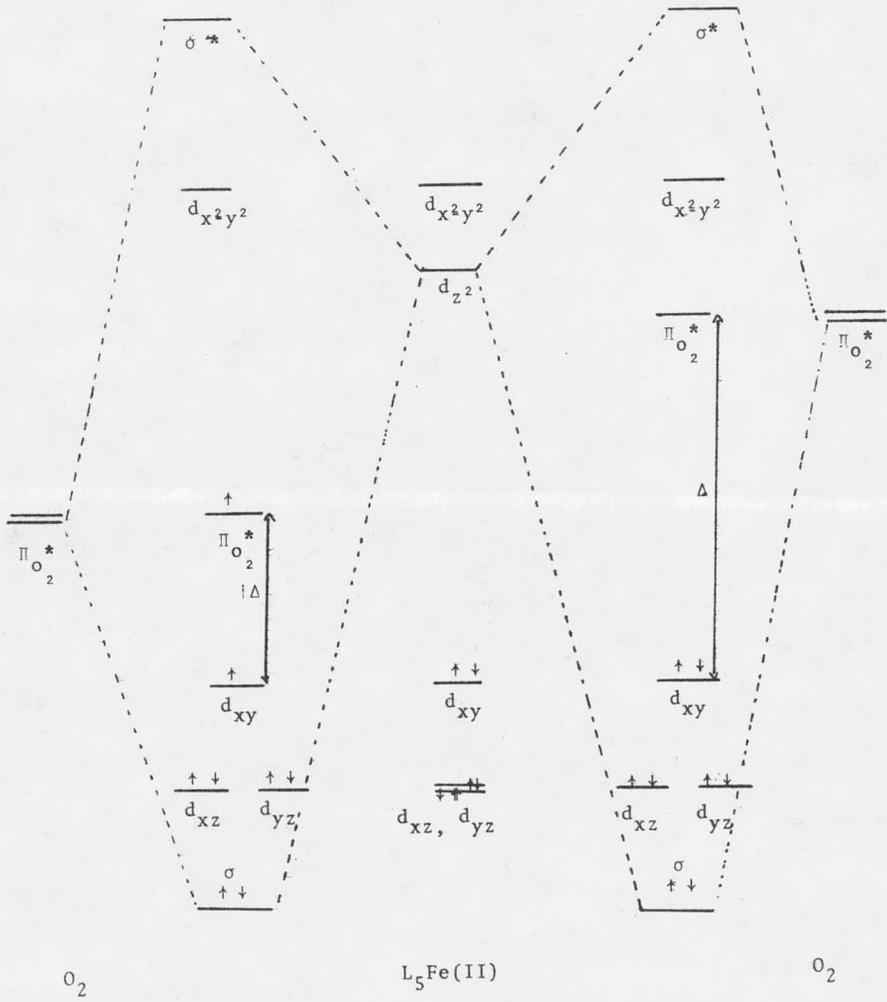
y explica el diamagnetismo del sistema Fe-O₂ suponiendo un acoplamiento entre los espines del Fe^{III} y del O₂⁻.

El problema puede analizarse también a la luz del modelo de orbitales moleculares. En la Fig. 2 se muestran dos posibles configuraciones electrónicas para el estado basal del sistema Fe-O₂, según un esquema simplificado de orbitales moleculares.

Cuando la energía de separación, Δ , es mayor que la energía de apareamiento, se obtiene la configuración electrónica $(\sigma)^2 (d_{yz})^2 (d_{xz})^2 (d_{xy})^2$, que es equivalente al sistema resonante Fe^{II}(O₂) \longleftrightarrow Fe^{IV}(O₂²⁻) propuesto por Pauling mientras que si Δ es menor que la energía de apareamiento, tendremos la configuración $(\sigma)^2 (d_{yz})^2 (d_{xz})^2 (d_{xy})^1 (\pi^*)^1$, que puede considerarse similar al sistema propuesto por Weiss.

Aunque se propongan tratamientos más sofisticados, persiste la pregunta de si la configuración electrónica del estado basal contiene o no un electrón desapareado localizado en el dióxígeno. Para los modelos con cobalto, la respuesta ha sido ya encontrada, pero no es así para los que contienen hierro o cromo.

Figura 2.



El oxígeno forma aductos con muchos complejos de Co(II), siendo los más comunes los de aquellos compuestos pentacoordinados con bases de Schiff, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SB})(\text{B})$, donde SB es un ligante tetradentado con dos cargas negativas y B es un ligante neutro, y los complejos con porfirinas $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Por})(\text{B})$. Las mediciones de susceptibilidad magnética de los aductos formados a partir de oxígeno molecular y estos complejos d^7 de Co^{II} de bajo espín, muestran la presencia de un solo electrón desapareado, y con estudios de RPE, se ha llegado a concluir que la mayor parte de la densidad electrónica de espín desapareado reside en el dioxígeno. En base a esto puede representarse al aducto como $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)$. Estos resultados son congruentes con recientes cálculos de orbitales moleculares que se han realizado acerca de algunos aductos de dioxígeno con complejos de cobalto y bases de Schiff.³ Estos cálculos muestran que : (1) El enlace entre el Co y el O_2 surge fundamentalmente de la sobreposición de un orbital π^* del O_2 con el orbital d_{z^2} del Co; (2) La sobreposición π entre Co y O_2 es despreciable, y (3) el electrón desapareado reside en el orbital pi de antiunión del O_2 .

En los casos de complejos de hierro con dioxígeno, fuertes evidencias experimentales parecen indicar que hay una transferencia electrónica del Fe^{II} al dioxígeno para formar un enlace que puede aproximarse por el modelo $\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{O}_2^-)$, con un electrón desapareado en el Fe y otro en el dioxígeno. Sin embargo, algunos investigadores han propuesto recientemente que muchos de los datos experimentales pueden explicarse con modelos de enlace en los que todos los electrones se encuentran

apareados. Esta interpretación, basada en cálculos teóricos supone una deslocalización de la densidad electrónica desapareada desde el Fe hacia el dióxígeno, lo que sugiere un esquema similar al formalismo $Fe^{II} \text{ -- } Fe^{IV}$ propuesto por Pauling. Hasta el momento, el asunto sigue sin esclarecerse.

También sin resolverse sigue el problema de los compuestos del tipo $Cr^{II}(\text{Por})(B)$. Los aductos de estos compuestos con dióxígeno pueden tratarse como $Cr^{II} \text{ --- } Cr^{IV}$ o como Cr^{III} , según se considere un número par o impar de electrones.

Tipo peróxido 1:1 .-

Se han preparado muchos complejos del tipo peróxido 1:1 conteniendo metales del grupo 8, generalmente a partir de compuestos organometálicos de baja valencia, insaturados en su esfera de coordinación.⁴ Los únicos acarreadores sintéticos de O_2 de este tipo que tienen interés biológico son los del grupo $Mn(\text{Por})O_2$ que se obtienen de la reacción entre $Mn(\text{Por})$ y O_2 , y presentan una banda en el I.R. correspondiente a O_2^{2-} .

Tipo superóxido 1:2

Hasta ahora los únicos compuestos de este tipo que han sido caracterizados son los que contienen cobalto, que se preparan fácilmente por la oxidación de la especie μ -peroxo. Estos compuestos tienen un momento magnético $\mu=1.6MB$ y del espectro de RPE se concluye que los dos núcleos de Co son magnéticamente equivalentes, con la mayor parte de la densidad de

espín localizada en el puente de dioxígeno. Es decir, que estos compuestos pueden representarse por medio del formalismo $\text{Co(III)-O}_2^- \text{-- Co(III)}$. Además, el I.R. presenta absorciones correspondientes al O_2^- ($1075\text{-}1195\text{cm}^{-1}$)

Tipo peróxido 1:2

Casi todos los compuestos de este tipo que existen reportados, son de cobalto. El más antiguo fue caracterizado por Werner y Mylius en 1898: $(\text{NH}_3)_5\text{--Co--O}_2\text{--Co--}(\text{NH}_3)_5^{4+}$. Los dímeros se obtienen por la adición de oxígeno a los compuestos monoméricos. En el caso de algunos compuestos de Co con bases de Schiff, los dímeros pueden formarse en estado sólido. Estos compuestos son diamagnéticos y pueden considerarse como $\text{Co(III) -- O}_2^{2-} \text{-- Co(III)}$. En 1977 se reportó un compuesto del tipo $(\text{Por})\text{Fe}^{\text{III}}\text{--O}_2\text{-- Fe}^{\text{III}}(\text{Por})$ con el dioxígeno en forma de peróxido.⁵

I. A. 3. Acarreadores naturales de oxígeno.

Pueden clasificarse en tres categorías principales, y mencionaremos de ellos sólo el aspecto estructural, dejando a un lado el termodinámico y el cinético.

- 1.- Los que contienen grupos heme, como la hemoglobina (Hb) y la mioglobina (Mb).
- 2.- Las hemeritinas
- 3.- Las hemocianinas

1.- Hemoglobina y mioglobina.

La mioglobina consiste en una cadena polipeptídica de peso molecular aproximado de 16,000umas, unida a un grupo heme (unidad formada por un átomo de hierro coordinado a una porfirina) unicamente a través del nitrógeno imidazol de un residuo histidínico que está coordinado directamente al Fe. La hemoglobina, a su vez, está formada por cuatro unidades proteicas, cada una de las cuales tiene un grupo heme; dos de las cuatro unidades tienen la misma secuencia de aminoácidos y se denominan cadenas α , y a las otras dos se les llama cadenas β . En todos los casos, el grupo heme se encuentra metido dentro de la proteína globular, rodeado de casi puros grupos hidrofóbicos. En las proteínas desoxigenadas, el Fe se encuentra en un entorno aproximado de pirámide cuadrada, ligeramente por encima del plano de la porfirina y en estado de alto espín, $S=2$. Al oxigenarse, el Fe se sitúa en un entorno pseudooctaédrico capaz de estabilizar un estado basal diamagnético.

2.- Hemeritina

Las hemeritinas son proteínas acarreadoras de oxígeno que contienen hierro y se presentan en algunas especies de invertebrados. El grupo prostético (parte de una proteína que no está constituida por aminoácidos) de las hemeritinas, a pesar de su nombre, no contiene porfirina, sino que el Fe está unido directamente a las cadenas polipeptídicas. En general, la hemeritina existe como un octámero de peso molecular aproximado de 108,000umas y cada subunidad contiene dos átomos de hierro; es capaz de capturar una molécula de O_2 por subunidad.

Las mediciones magnéticas y el espectro Mossbauer indican que la desoxihemeritina contiene Fe(II) en estado de alto espín ($S=2$) y que los dos átomos de Fe(II) en cada subunidad se encuentran en entornos idénticos.

Mientras que la desoxihemeritina es amarilla, la forma oxigenada es roja y tiene un espectro electrónico similar al observado para Fe(III). Esto ha llevado a suponer que los dos centros metálicos son de la forma Fe(III) y que el dioxígeno está como peróxido (O_2^{2-}). Esto la clasifica como un acarreador de oxígeno del tipo peróxido 1:2, pero hasta la fecha no hay evidencias suficientes para poder establecer la forma en que el oxígeno se une al metal.

3.-Hemocianina.

Las hemocianinas son protefmas que contienen cobre y se encuentran en algunas especies de artrópodos y moluscos. Al igual que la hemoglobina y la hemeritina, la hemocianina es constituida por subunidades. Aún no se ha logrado conocer la manera en que la protefma está unida a los centros metálicos ni cual es la estructura del complejo metal - dioxígeno.

En la ^{desoxihemocianina} desoxihemeritina, el cobre se encuentra como Cu(I) y casi no tiene color, lo que es consistente con la configuración d^{10} . Al oxigenarse, la hemocianina toma un pronunciado color azul, y da un espectro electrónico similar a los de las protefmas cúpricas conocidas. Las hemocianinas absorben una unidad O_2 por cada dos átomos de cobre y se han propuesto los mismos modos de interacción que para el Fe- O_2 en la hemeritina.

I. A. 4 Acarreadores de oxígeno sintéticos

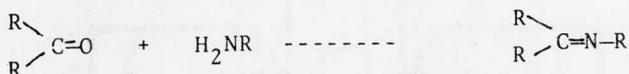
I. A. 4. a. Complejos con porfirinas.

Las porfirinas son compuestos macrocíclicos que contienen cuatro anillos pirrólicos que pueden estar sustituidos, unidos por átomos de carbono hibridados sp^2 , lo que da un carácter plano al anillo.

Las porfirinas pueden dividirse en dos clases, las porfirinas "naturales", que se derivan directamente o por modificación de complejos metaloporfirínicos existentes en la naturaleza y la segunda clase, las que se obtienen por vía totalmente sintética. En estudios de modelos de sistemas naturales, los que más se han empleado son los complejos de Co y Fe con porfirinas sintéticas derivadas de la octaetilpofirina.

I. A. 4. b. Complejos con bases de Schiff.

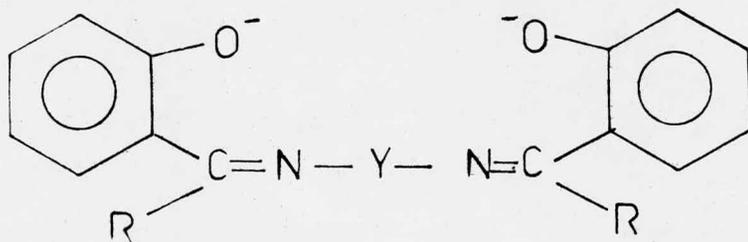
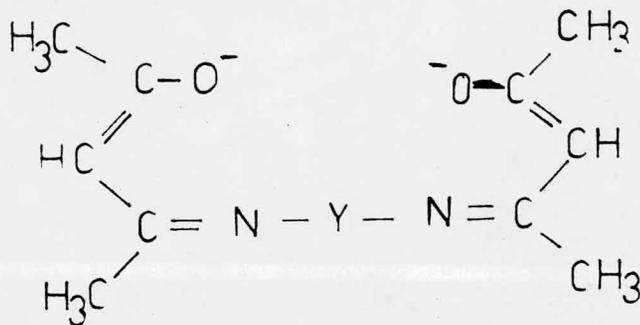
Las bases de Schiff son compuestos macrocíclicos formados por la siguiente reacción de condensación:



Las bases de Schiff usadas en estos estudios son generalmente ligantes tetradentados, aunque existen trabajos reportados con ligantes pentadentados. Al menos dos de los átomos donadores son de nitrógeno, y los demás pueden ser N, O, S o una combinación de los tres. Los compuestos con bases de Schiff son comunmente llamados por sus abreviaturas nemotécnicas. Estas abreviaturas son una combinación de los precursores amino y cetónico. Por ejemplo, a la bis(acetilacetona)etilen diimina

se le conoce como 'acen' y a la N,N'-bis(saliciden)etilenediimina se le conoce como 'salen'. Cuando existen sustituyentes en la base de Schiff, al nombre nemotécnico se le antepone el del sustituyente.

Los ligantes tetradentados proporcionan un alto grado de planaridad a los quelatos metálicos. Los quelatantes como el acen permiten cierta distorsión con respecto a la planaridad pero los de tipo salen, en los que existen anillos aromáticos, se incrementa la propensión a la planaridad.⁶



Si la cadena Y es corta, o si el quelato es rígido, el complejo metal-base de Schiff tendrá una estructura cuadrada o de pirámide cuadrada.

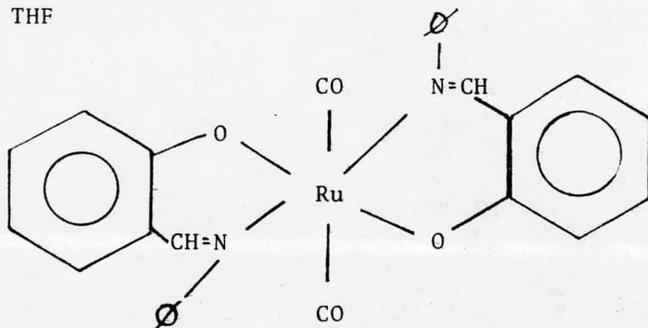
A los ligantes se les pueden introducir en la periferia diversos sustituyentes si se les prepara a partir de las aminas y/o las cetonas correspondientes. Estos sustituyentes pueden alterar las propiedades electrónicas de los quelatos metálicos y sus solubilidades. En general, los complejos con bases de Schiff son menos aromáticos que los de porfirinas.

I. B. Compuestos de Rutenio con bases de Schiff.

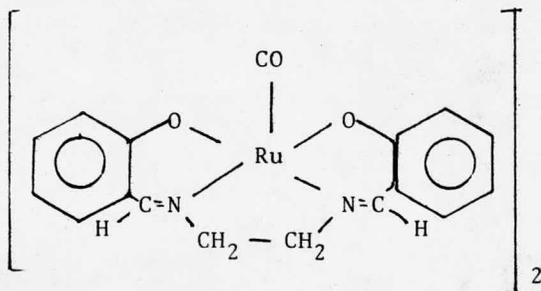
En 1969, Calderazzo estudia las reacciones del tipo:⁷



y menciona la obtención de dos derivados de Rutenio con bases de Schiff, el bis(N-fenilsalicildeniminato dicarbonil rutenio(II)), que se prepara a partir de dodecacarbonil rutenio y la base de Schiff en THF



y el N,N'-etilenbis(salicilidenimina) carbonil Rutenio(II) que se obtiene a partir de dodecacarbonil rutenio y la base de Schiffen DMF.

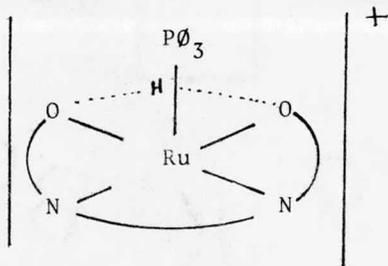


No los discute, sólo los presenta en la parte experimental.

Más tarde, en 1978, Wilkinson y Thornback⁸ preparan y caracterizan una serie de compuestos de Rutenio(II) con bases de Schiff. Hacen reaccionar el $\text{Ru}(\text{P}\emptyset_3)_3\text{Cl}_2$ con la base de Schiff (previamente activada con NaH) en THF degasificado a reflujo en atmósfera inerte. En todos los casos en que se emplearon bases de Schiff tetradentadas, los productos resultaron del tipo $\text{trans-Ru}(\text{BS})(\text{P}\emptyset_3)_2$ y son de color rojo, naranja o púrpura.

También hacen reaccionar el $\text{Ru}(\text{Salen})(\text{P}\emptyset_3)_2$ con CO y obtienen el compuesto $[\text{Ru}(\text{Salen})\text{CO}]_2$ reportado por Calderazzo.

Es interesante la reacción que llevan a cabo entre HBF_4 o ácido paratoluensulfónico (HTos) y el $\text{Ru}(\text{Salen})(\text{P}\emptyset_3)_2$. Lo que se obtiene es un compuesto con estequiometría $\text{Ru}(\text{SalenH})(\text{P}\emptyset)_x \text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$ o Tos^-) para el que sugieren la siguiente estructura:



En ese mismo trabajo reportan la reacción entre el dicarbonyldicloro rutenio $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ con bases de Schiff para obtener una mezcla de $[\text{Ru}(\text{SB})\text{CO}]_2$ y $\text{Ru}(\text{salen})(\text{CO})_2$.

Preparan también el $\text{Ru}(\text{salen})(\text{Nbd})$ a partir de $[\text{Ru}(\text{nbd})\text{Cl}_2]_n$ y Na_2Salen y mencionan que no lograron obtener el complejo con bases de Schiff si se parte de $\text{RuCl}_2(\text{MeCN})_4$, $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ y $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Por último, también en 1978, Murray et al⁹ reportan los siguientes compuestos: $\text{Ru}(\text{salen})(\text{P}\emptyset_3)_2$, que es idéntico al reportado por Wilkinson y el $\text{Ru}(\text{salen})\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Al iniciarse este trabajo, no se conocía ningún antecedente referente a la preparación de compuestos de Rutenio con bases de Schiff. El primer intento para obtener estos compuestos consistió en poner en solución metanólica $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a refluir junto con la base de Schiff y NaOH para activar ésta, ya que de manera análoga, Boucher¹⁰ preparó sus derivados de Mn con bases de Schiff. El resultado fue negativo, ya que sólo se obtuvieron sólidos negros e insolubles, que se cree hayan sido polímeros (presentaban en infrarrojo las bandas correspondientes a los ligantes.) que se intentaba romper con piridina.

En este estado se encontraba el proyecto, cuando apareció el artículo de Wilkinson donde reporta la preparación de compuestos del tipo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{BS})(\text{P}\phi_3)_2$ donde BS es una base de Schiff tetradentada. Siguiendo la técnica señalada en ese artículo, pero sin degasificar el disolvente, se obtienen los compuestos que ahora nos ocupan.

Todos ellos son de color verde intenso, a diferencia de los de Wilkinson, que son rojos, pero semejantes al reportado por Murray para Salen.

Los compuestos obtenidos presentan en el espectro de infrarrojo bandas correspondientes a las bases de Schiff y a la trifenil fosfina (Ver tabla 1) y otras muy débiles atribuibles a la vibración Ru-Cl. (Ver tabla 2)

TABLA 1.

Compuesto	bandas de BS (cm^{-1})	bandas de $\text{P}\emptyset_3$ (cm^{-1})
Ru(Salen) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1600, 1529, 720	1435, 745, 688, 530d
Ru(Aceten) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1595, 1570, 1520, 712	1430, 735, 682, 528d
Ru(Acettm) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1600, 1570, 1530, 718	1435, 744, 690, 530d
Ru(Saltm) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1630, 1600, 1530, 718	1435, 747, 690, 525d
Ru(Me_2 Aceten) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1610, 1565, 730	1430, 732, 685, 520d
Ru(Acetpn) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1599, 1569, 1525, 715	1432, 745, 688, 530d
Ru(Salprop) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1628, 1598, 1522, 715	1431, 743, 685, 530d
Ru(Acen) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	1500, 1400, 715	1432, 740, 688, 520d

TABLA 2.-

Compuesto	bandas entre 350 - 250 cm^{-1}	
Ru(Salen) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	292	
Ru(Aceten) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	290	280
Ru(Acettm) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	292	260
Ru(Saltm) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	295	270
Ru(Me_2 Aceten) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	291	
Ru(Acetpn) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	292	265
Ru(Salprop) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	299	
Ru(Acen) $\text{P}\emptyset_3\text{Cl}$	298	

Es importante hacer en este punto un par de observaciones: La primera es que la banda que aparece entre 520 y 530cm^{-1} , atribuible a la trifenil fosfina aparece como un doblete. Esto podría ser indicativo de la presencia de dos fosfinas no equivalentes o puede ser sólo efecto de acoplamiento en el estado sólido en que fue corrido el espectro. Para aclarar esto, se corrieron los espectros de todas las muestras en la región de 600 a 400cm^{-1} en solución de cloroformo; los dobletes desaparecen y la banda aparece como un singulete.

La segunda observación es para hacer notar que en los compuestos que contienen bases de Schiff con cadenas más largas, se presentan dos vibraciones distintas en la región de 250 a 300cm^{-1} , lo que podría explicarse por la existencia de isómeros; uno conteniendo al ligante en forma planar, y el otro conteniéndolo de manera distorcionada. Desafortunadamente, carecemos de espectros con una buena resolución en esta región, mismos que serían necesarios para poder analizar este fenómeno.

Los momentos magnéticos obtenidos resultaron bajos (1.25MB) para una configuración $t_{2g}^5 e_g^0$ (valor reportado: 1.8 a 2.1MB) lo que sólo es posible explicar como debido a un acoplamiento en el estado sólido, ya que la posibilidad de tener dímeros está descartada.

La conductividad molar a temperatura ambiente en metanol corresponde a electrolitos $1:1$, aunque con valores algo más bajos de lo esperado (ver tabla 3.), pero en disolventes poco disociantes como diclorometano y nitrometano, presentan comportamiento no conductor.

El análisis elemental del compuesto obtenido de la reacción con H_2acn corresponde a una fórmula mínima $Ru(acen)P\emptyset_3Cl \cdot H_2O$. Para esta composición se pueden plantear dos estructuras, una penta-coordinada (I) y una hexacoordinada (II) (Ver Figura 3).

La prueba de precipitación de cloruros con nitrato de plata sería la que nos haría discernir entre estas dos posibilidades, indicándonos si el cloruro se encuentra o no coordinado, pero los resultados de esta prueba fueron totalmente sorprendentes. Al añadir una disolución acuosa de $AgNO_3$ a una disolución metanólica de cualquiera de nuestros compuestos; se observó desprendimiento de un gas, cambio de color de verde intenso a azul claro y la formación de un precipitado negro. No se ha estudiado nada de esta reacción hasta la fecha pero se planea estudiarla a fondo en cuanto sea posible.

TABLA 3

Compuesto	Conductividad molar en MeOH ($mhps\ mol^{-1}cm^2$)
$Ru(Salen)P\emptyset_3Cl$	83.7
$Ru(Aceten)P\emptyset_3Cl$	73.76
$Ru(Acettm)P\emptyset_3Cl$	73.1
$Ru(Saltm)P\emptyset_3Cl$	67.9
$Ru(Me_2Aceten)P\emptyset_3Cl$	78.5
$Ru(Acetpn)P\emptyset_3Cl$	72.8
$Ru(Salprop)P\emptyset_3Cl$	74.2
$Ru(Acen)P\emptyset_3Cl$	68.7

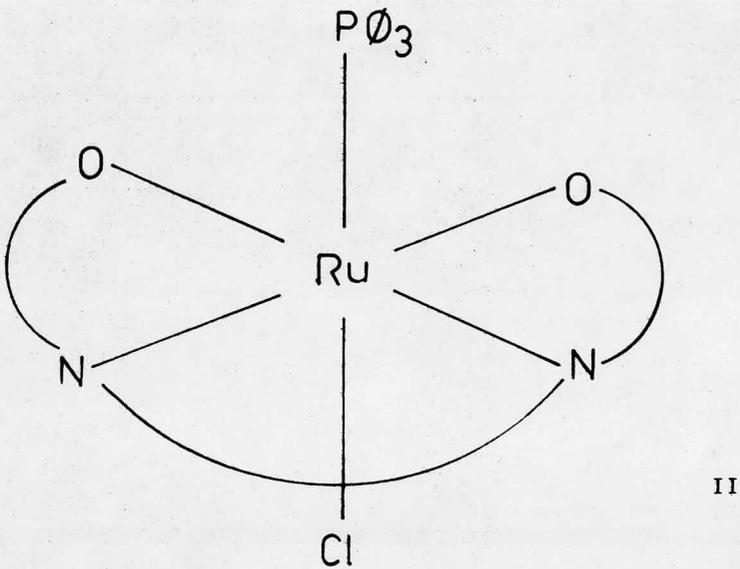
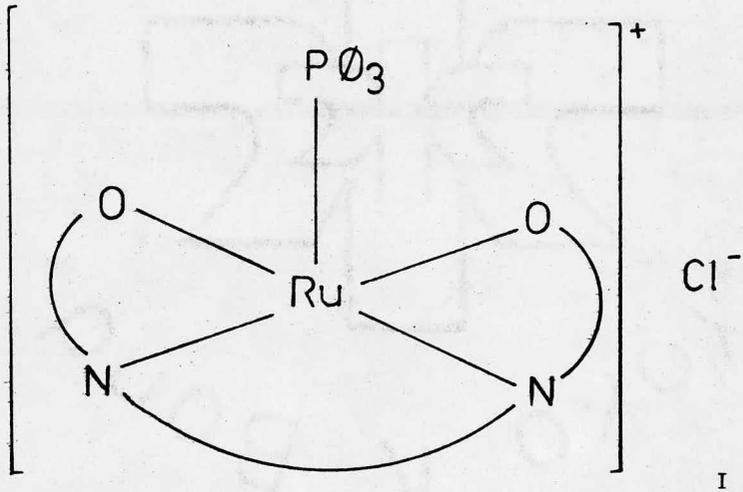
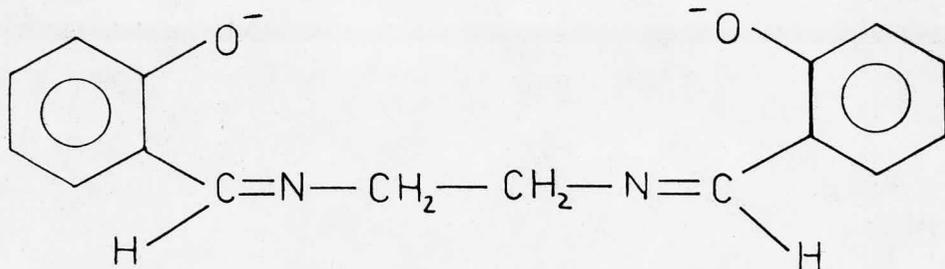
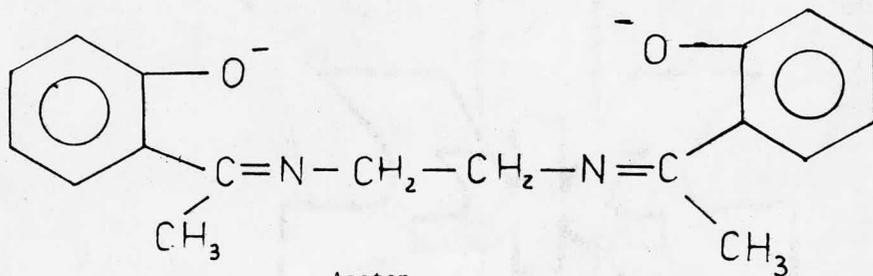


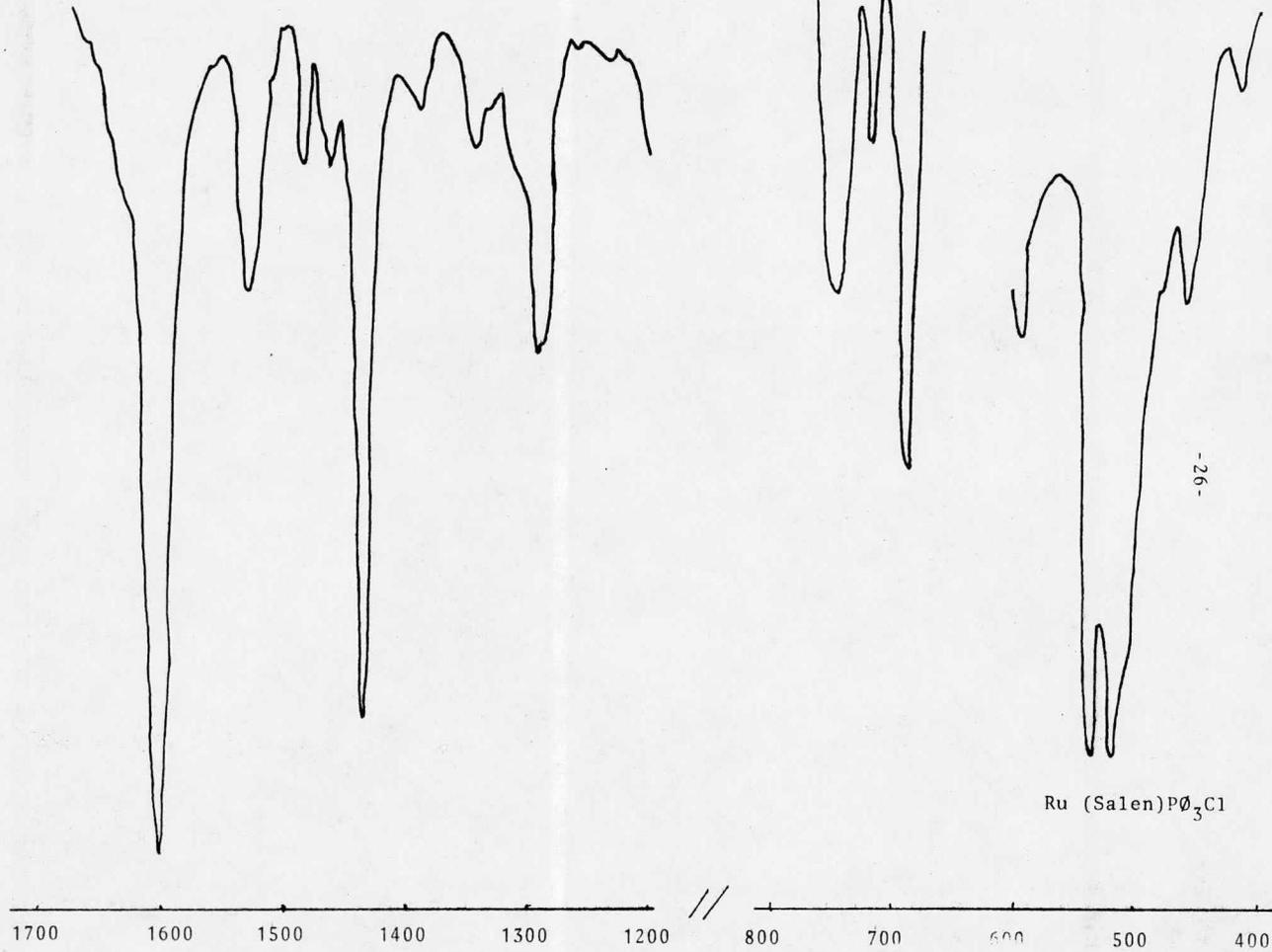
FIGURA 3.



Salen



Aceten



Ru (Salen)P₃O₃Cl

-26-



-27-

Ru(Aceten)P(O)₃Cl

1700

1600

1500

1400

1300

1200

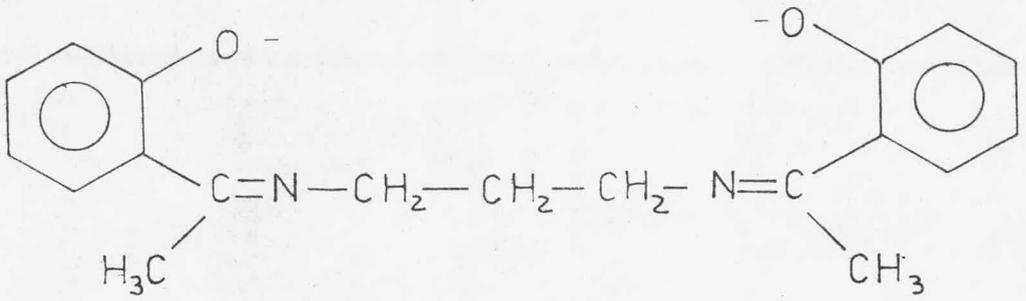
800

700

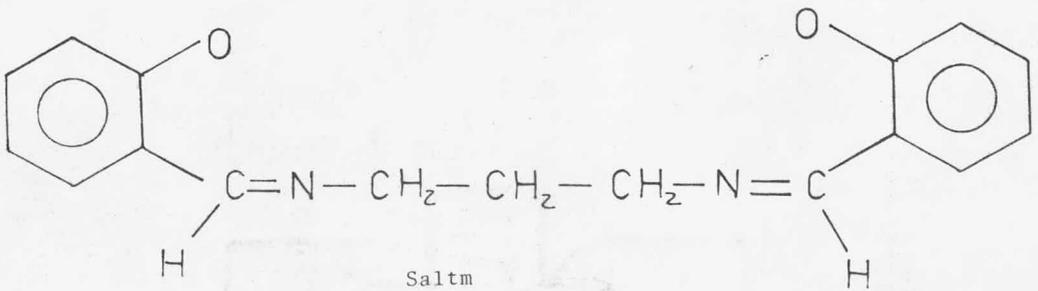
600

500

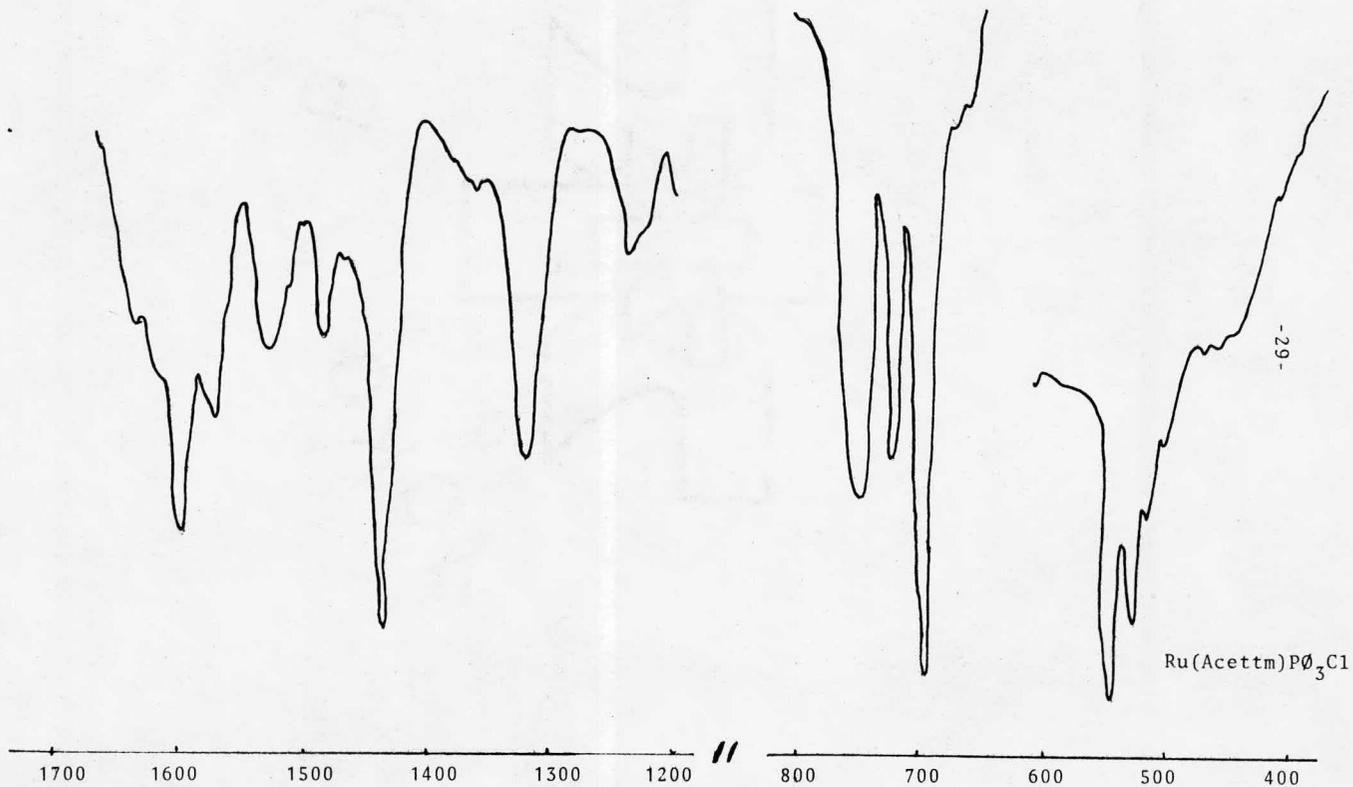
400

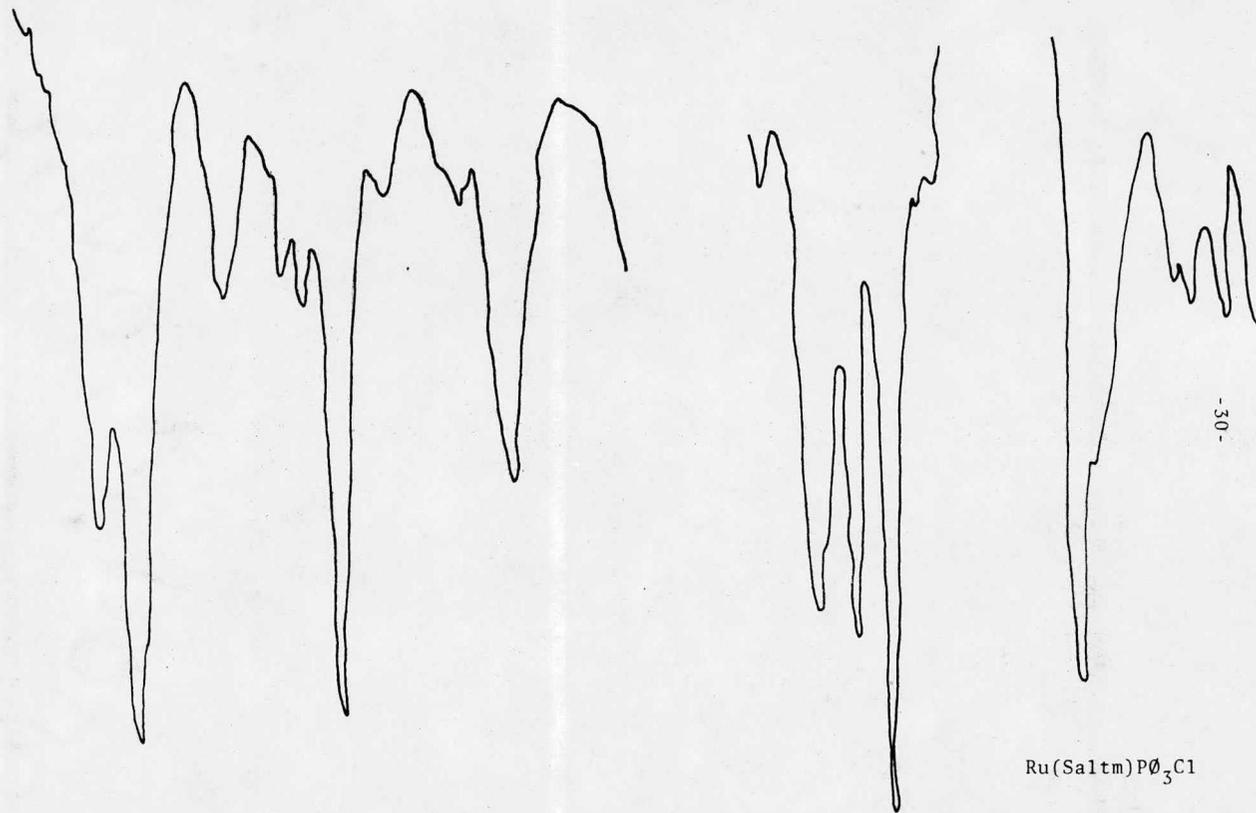


Acetm



Saltm





Ru(Saltm)PØ₃Cl

-30-

1700

1600

1500

1400

1300

1200

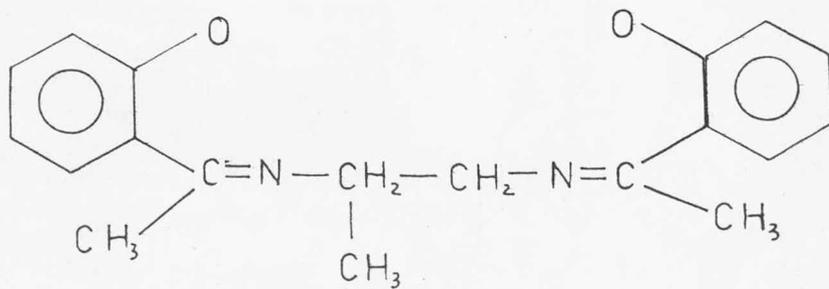
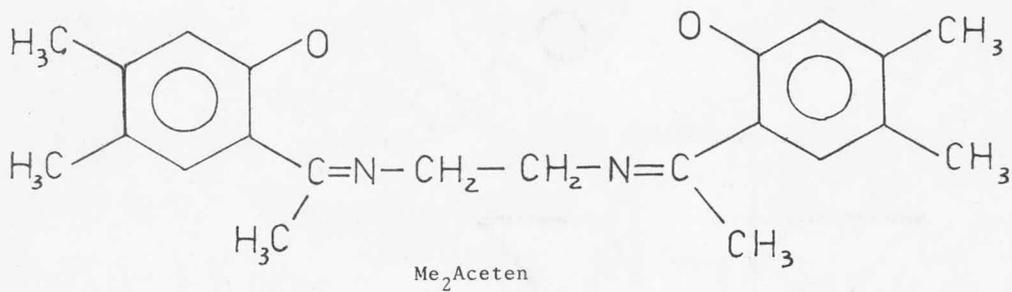
800

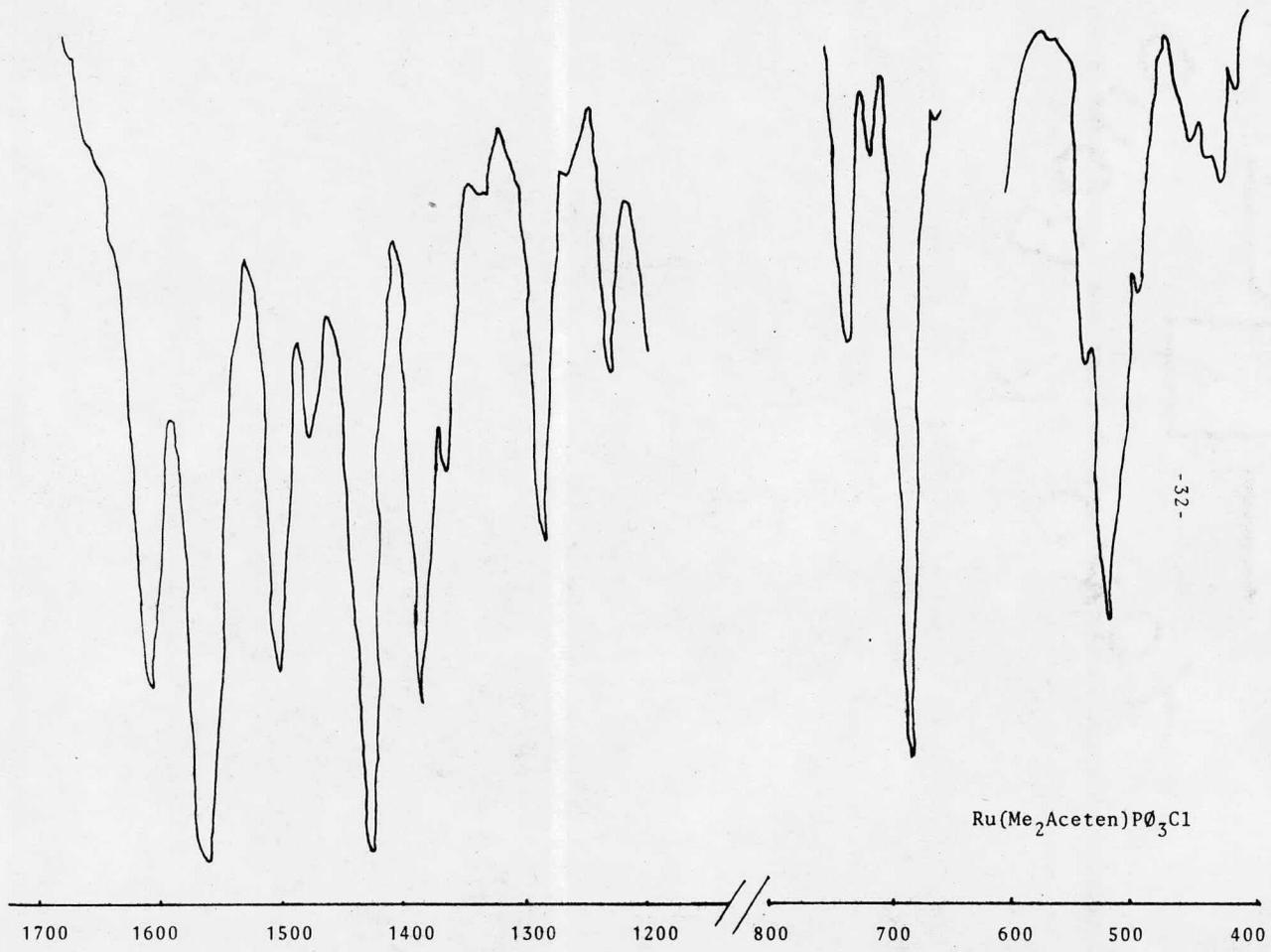
700

600

500

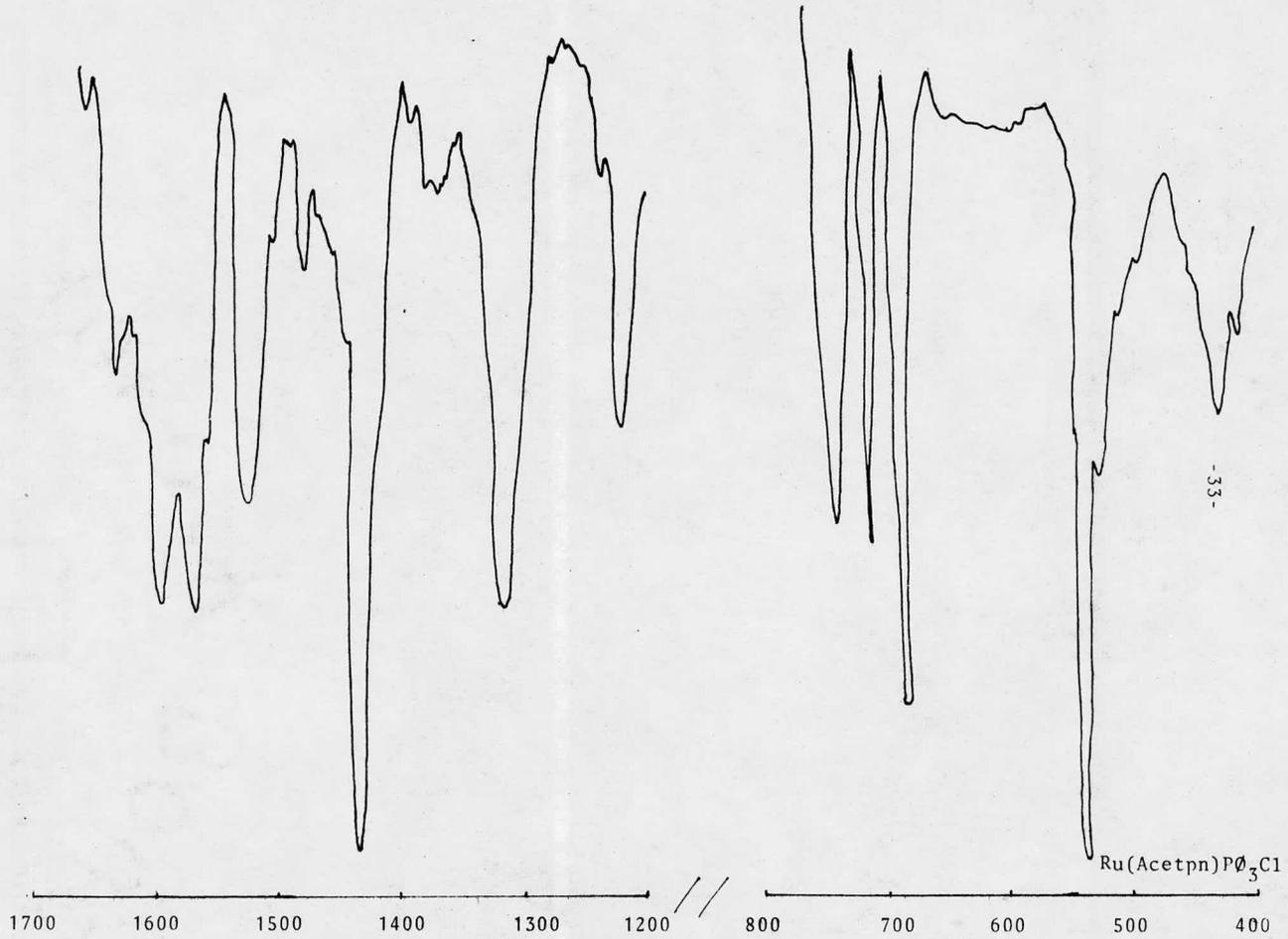
400





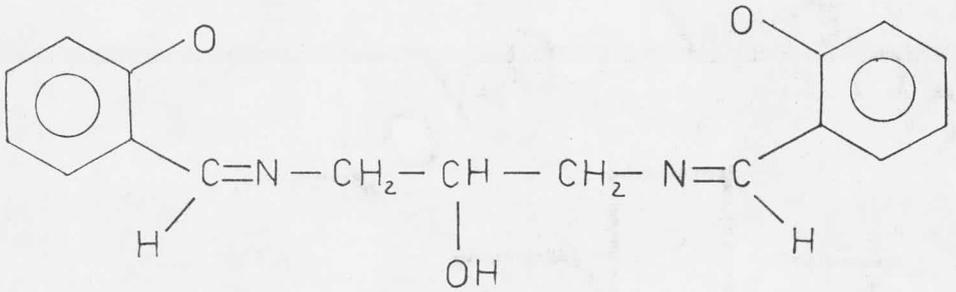
Ru(Me₂Aceten)PØ₃Cl

-32-

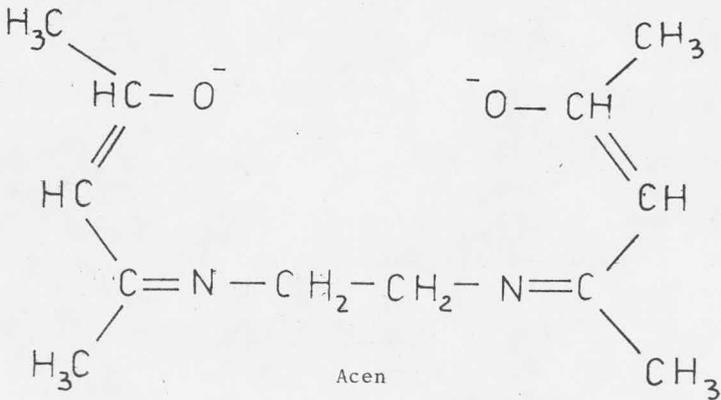


-33-

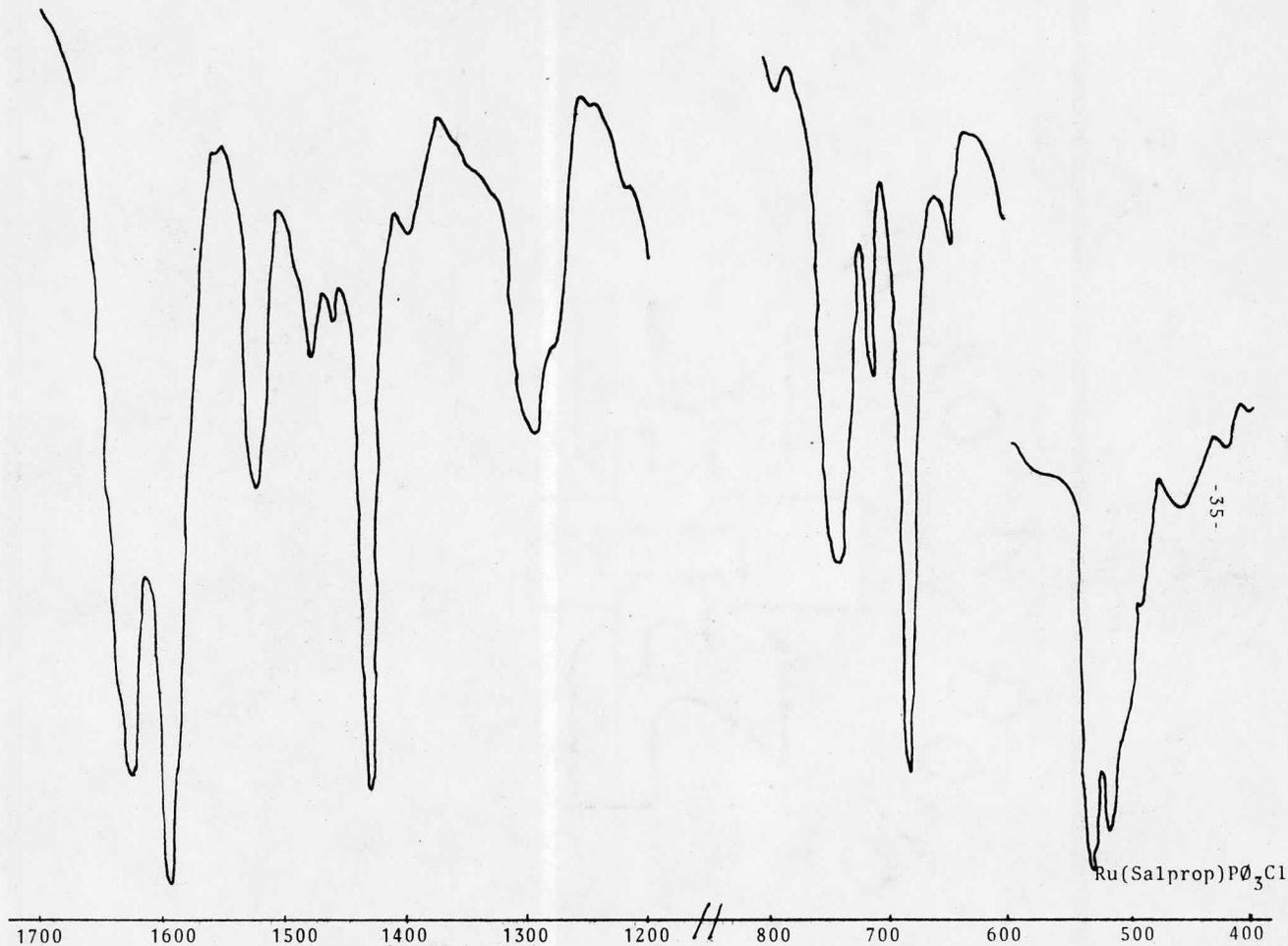
Ru(Acetpn)P(O)₃Cl

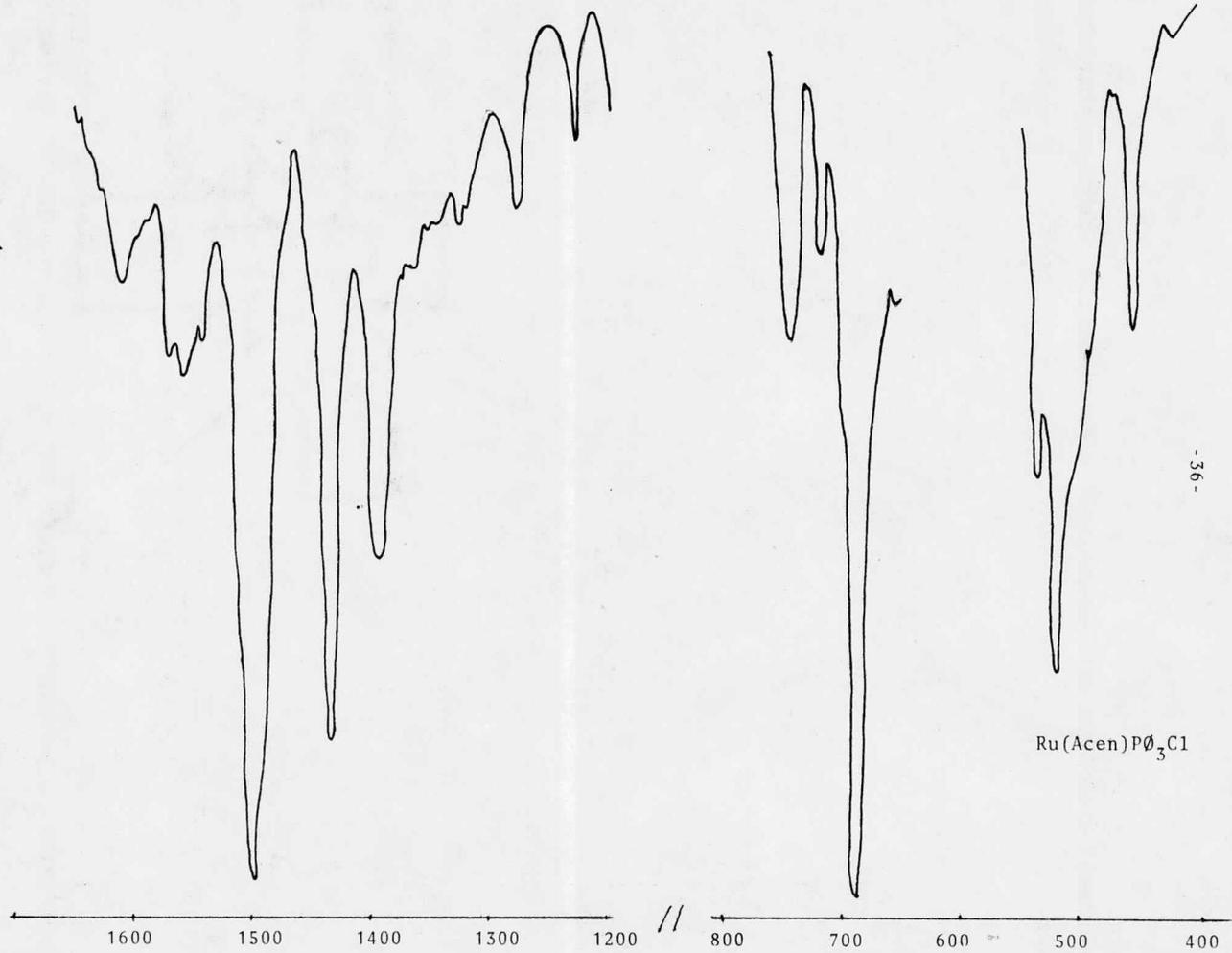


Salprop



Acen





Ahora bien, las conductividades medidas en metanol apoyarían la estructura I, pero las determinadas en disolventes poco disociantes apoyarían II. Esto puede explicarse si suponemos que tenemos una estructura II y que en medio metanólico se disocia el cloruro.

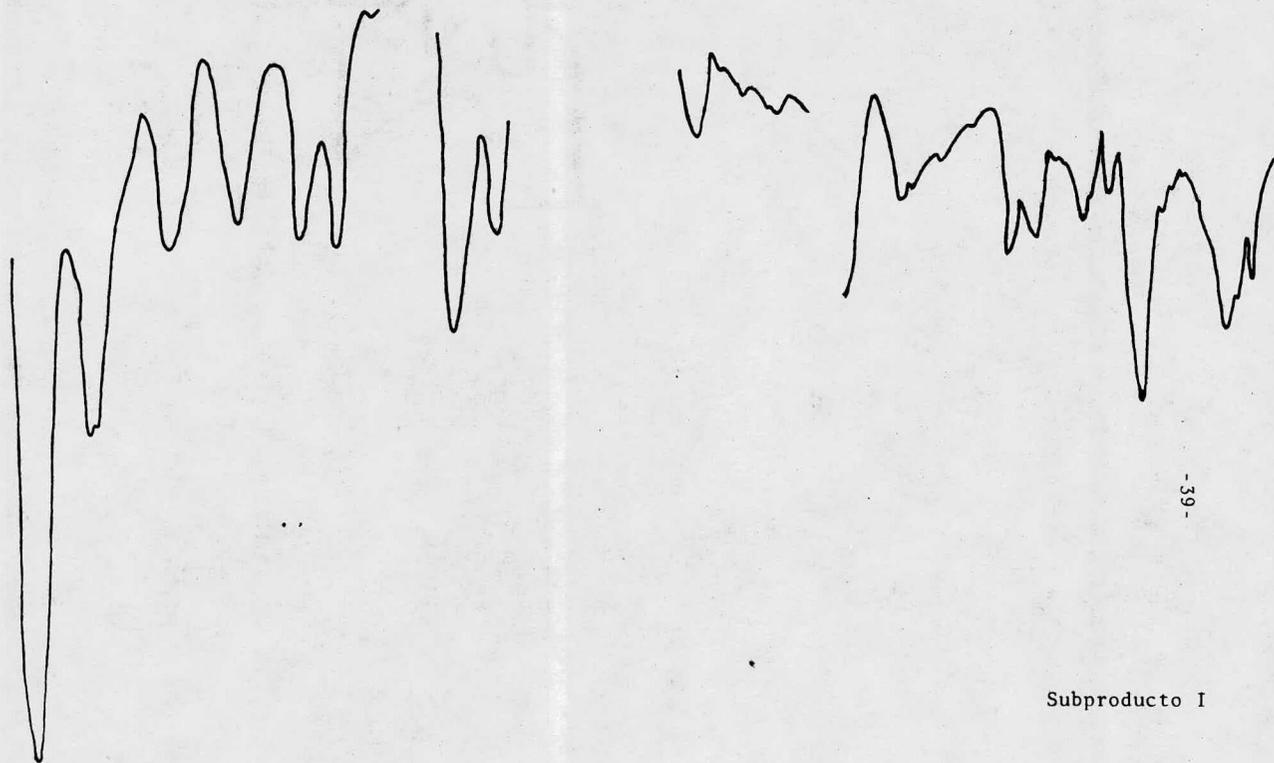
Esto se confirma con los espectros electrónicos en CHCl_3 . (Ver tabla 4) que presentan patrones típicos de compuestos hexacoordinados de Rutenio III.¹¹ Esto se confirmará corriendo los espectros en solución metanólica, en los que deberá presentarse el mismo patrón pero con el correspondiente desplazamiento debido al metanol. Además es bien sabido que el Rutenio prefiere la hexacoordinación, lo que hace que la estructura I sea bastante poco probable.

TABLA 4

Compuesto	Bandas en el espectro electrónico			
$\text{Ru}(\text{Aceten})\text{P}\varnothing_3\text{Cl}$	380nm	($\epsilon = 537$)	245nm	($\epsilon = 432$)
$\text{Ru}(\text{Acettm})\text{P}\varnothing_3\text{Cl}$	375nm	($\epsilon = 821$)	245nm	($\epsilon = 645$)
$\text{Ru}(\text{Saltm})\text{P}\varnothing_3\text{Cl}$	385nm	($\epsilon = 582$)	250nm	($\epsilon = 392$)
$\text{Ru}(\text{Acetpn})\text{P}\varnothing_3\text{Cl}$	380nm	($\epsilon = 727$)	245nm	($\epsilon = 536$)
$\text{Ru}(\text{Salprop})\text{P}\varnothing_3\text{Cl}$	385nm	($\epsilon = 820$)	250nm	($\epsilon = 867$)
$\text{Ru}(\text{Acen})\text{P}\varnothing_3\text{Cl}$	365nm	($\epsilon = 767$)	250nm	($\epsilon = 453$)

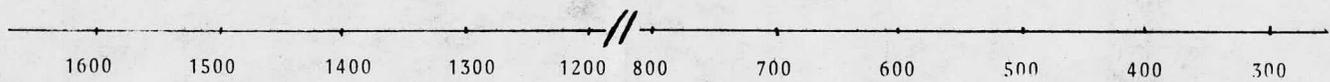
Por último, me parece importante mencionar un par de subproductos obtenidos de estas reacciones. El primero, al que he llamado subproducto I, es un polvo verde, totalmente insoluble en metanol y que no presenta en el infrarrojo bandas correspondientes a la trifenil fosfina, pero sí las correspondientes a la base de Schiff y a Ru-Cl (Ver espectro). No se obtuvo en mayor cantidad como para realizar más pruebas, pero se piensa que puede ser un polímero.

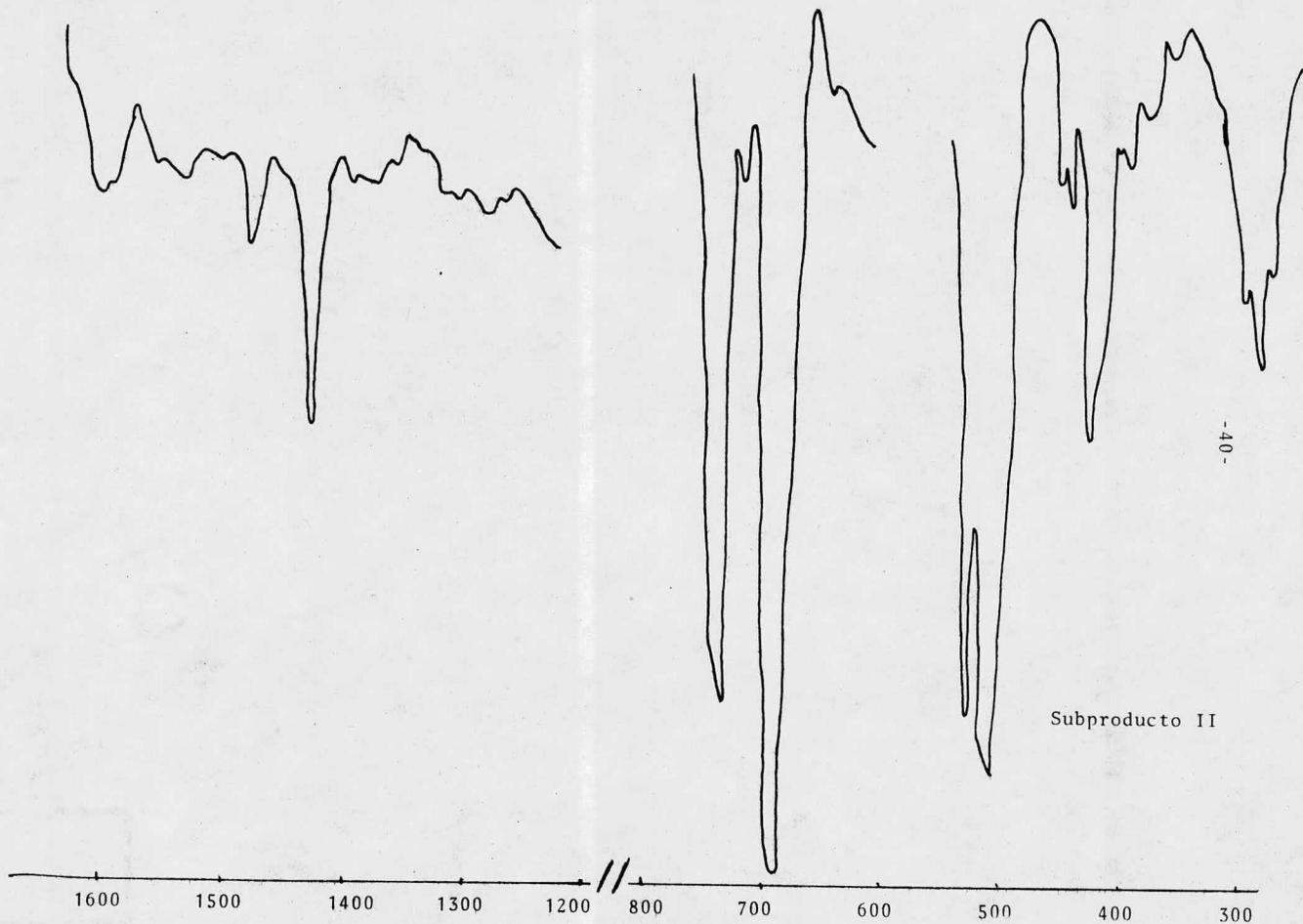
El subproducto II, se obtuvo cuando el tiempo de reacción se excedió. Es un sólido rosa-naranja insoluble en THF. El espectro de infrarrojo no presenta las bandas atribuidas a la base de Schiff, pero sí las que indican la presencia de trifenil fosfina y cloro. Se sabe¹² que la materia prima, el $\text{Ru}(\text{P}\emptyset_3)_3\text{Cl}_2$ dimeriza dando productos de ese color.



Subproducto I

-39-





CONCLUSIONES

Al terminar este trabajo y ver que día a día aparece más literatura referente tanto a la simple preparación y caracterización de compuestos de bases de Schiff con distintos metales, como al fenómeno de acarreo de oxígeno en sistemas modelo, nos lleva a concluir que el tema es de una gran actualidad. Esto implica que las investigaciones en este campo deben ir acompañadas de un amplio criterio e inclusive algo de audacia, ya que hay poco material que pueda servir de apoyo (o de prejuicio).

Se han sintetizado en este trabajo ocho compuestos de Rutenio con bases de Schiff tetradentadas, de los cuales sólo uno estaba reportado, aunque algunos son muy parecidos a éste. La caracterización requiere de ser afinada, de ser posible con un infrarrojo lejano y una determinación de peso molecular.

La aparente disociación de estos compuestos en metanol, nos sugiere la posibilidad de obtener en el futuro los derivados con dióxígeno y estudiar sus propiedades.

PARTE EXPERIMENTAL

Las bases de Schiff fueron preparadas en la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa por el equipo del doctor J.L.Boucher, quien hizo el favor de obsequiarnoslas. Todas fueron utilizadas tal como venían, a excepción del H_2acn , que fue recrystalizado de etanol. El $Ru(P\emptyset_3)_3Cl_2$ se preparó según técnica reportada en la literatura.¹³

Los espectros de infrarrojo se corrieron en un espectrofotómetro Beckman modelo 4240, en suspensión de nujol de 600 a $200cm^{-1}$ y en pastilla de KBr arriba de $600cm^{-1}$.

El análisis elemental se realizó en el National Physical Laboratory, Teddington A. Bernardt, Alemania Occidental.

Las conductividades eléctricas se determinaron con un puente de conductividad Leeds & Northrup modelo 4959.

Los momentos magnéticos se obtuvieron empleando la balanza de Gouy del Instituto de Química de la UNAM.

Ru(Acen)P \emptyset ₃Cl

.028 gramos de H₂acen se calentaron a reflujo durante 30 minutos junto con .006 gramos de CaH₂ en tetrahidrofurano. A esta disolución se le agregaron .075 gramos de Ru(P \emptyset ₃)Cl₂ y se dejó refluir por espacio de dos horas.

Se obtuvo una disolución de color verde muy intenso, misma que se filtró y se llevó a sequedad en el rotavapor. Se añadió entonces metanol, filtrando de nuevo para eliminar algún residuo de Ru(P \emptyset ₃)Cl₂. La disolución metanólica se llevó a sequedad, la muestra se disolvió en THF y se precipitó con eter de petróleo. Se obtuvo un polvo verde que descompone lentamente a partir de 220°C.

El rendimiento que se obtuvo fue, en promedio, de 40%.

Los datos de análisis elemental son los siguientes:

	%C	%N	%H	%P
calculado	56.35	4.38	5.48	4.85
observado	56.5	4.56	5.42	4.78

La conductividad en metanol fue de 68.7 Mhos mol⁻¹cm²

El momento magnético es de $\mu = 1.24$ MB determinado con el método de Gouy.

Los datos de solubilidad son los siguientes:

agua	insoluble
etanol	parcialmente soluble
metanol	soluble
cloroformo	soluble
diclorometano	soluble
acetona	parcialmente soluble
hexano	insoluble
eter de	
petróleo	insoluble
benceno	insoluble
tetracloruro	
de carbono	insoluble
tetrahidro-	
furano	soluble

Ru(Salen)P₀₃Cl

Se preparó de manera análoga al anterior. Empieza a descomponer arriba de aproximadamente 230°C.

Su $\Lambda = 83.7$ Mhos mol⁻¹cm² determinada en metanol.

Su momento magnético $\mu = 1.26$ MB determinada por el método de Gouy.

Sus datos de solubilidad son iguales al anterior.

Ru(Aceten)P₀₃Cl

Se preparó de manera similar a los anteriores. Tiene solubilidades y punto de descomposición igual.

$\Lambda = 73.76$ Mhos mol⁻¹cm² en metanol

Ru(Saltm)P₀₃Cl

Se preparó de manera análoga a los anteriores y presenta punto de descomposición y solubilidades semejantes.

$$\Lambda = 67.9 \text{ Mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad \text{en metanol}$$

Ru(Me₂Aceten)P₀₃Cl

Se preparó similarmente a los demás; descompone en el mismo rango de temperatura y presenta las mismas solubilidades.

$$\Lambda = 78.5 \text{ Mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad \text{en metanol}$$

Ru(Acetpn)P₀₃Cl

La preparación es semejante a las anteriores, lo mismo que el punto de descomposición y las solubilidades.

$$\Lambda = 72.8 \text{ Mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad \text{en metanol}$$

Ru(Salprop)P₀₃Cl

Se sintetiza de la misma manera que todos los demás, descompone a la misma temperatura y presenta los mismos datos de solubilidad.

$$\Lambda = 74.2 \text{ Mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad \text{en metanol}$$

Ru(Acettm)P \emptyset ₃Cl

Se prepara de manera similar a todos los demás. Presenta solubilidades semejantes y empieza a descomponer a aproximadamente la misma temperatura.

$\Lambda = 73.1 \text{ Mhos mol}^{-1} \text{ cm}^2$ en metanol.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- L.Pauling and C.D. Coryell. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 22 210 (1936)
- 2.- J.J. Weiss. Nature (London), 84 202 (1964)
- 3.- M.M.Rolumer, A.Dedieu and A.Veillard, Theor. Chim Acta. 39 1819 (1975)
- 4.- V.J.Choy and C.J.C' Connor. Coord. Chem Reviews. 9, 145 (1972/73)
- 5.- D.G.Chen, I.Del Gaudio and G.N. La Mar. J. Am. Chem. Soc. 99 5486 (1977)
- 6.- M.D.Hobday and T.D.Smith. Coord. Chem. Rev. 9 311 (1973).
- 7.- F. Calderazzo et al. J.Chem Soc.(A) 1378 (1969)
- 8.- J.R. Thornback and G. Wilkinson. J. Chem Soc. Dalton 110, (1978)
- 9.- K.S.Murray et al. Australian Journal of Chemistry. 31 203-7(1978)
- 10.- J.L.Boucher. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 531-6 (1974).
- 11.- L. Ruiz-Ramírez. Neutral, Cationic and Anionic Coordination Complexes of Ruthenium. Tesis Doctoral. Universidad de Edimburgo. 1974
- 12.- L. Ruíz-Ramírez, Comunicación Personal.
- 13.- T.A.Stephenson and G.Wilkinson. J. Inorg. Nucl. Chem. 28 945, (1966)
- 14.- R.D.Jones, D.A.Summerville and F,Basolo. Chemical Reviews. 79 139. (1979).
- 15.- J.A.Chamizo. Susceptibilidad Magnética. Tesis de licenciatura. UNAM. 1977.
- 16.- R.J. Angelicci. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. 2nd ed. W.B.Saunders Co.Philadelphia. 1977
- 17.- Ochiai Ei-Ichiro. Bioinorganic Chemistry. Allyn and Bacon. Boston 1977.



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79