

7-40

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

NUEVOS COMPUESTOS DE HIERRO

GABRIELA MARMOLEJO RIVAS
QUIMICO

1979

16198



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

C O N T E N I D O

=====

Abreviaturas y Nomenclatura -----	1
I. Antecedentes -----	2
1. Introducción -----	2
2. Aplicaciones dentro de la Química Analítica -----	3
2.1 Identificación de Hierro -----	3
2.2 Indicadores Red-Ox -----	4
2.3 Como Enmascarantes -----	5
2.4 Innovaciones -----	5
3. Actividad Biológica -----	6
II. Resultados y Discusión -----	8
1. Reacción del Hierro (II) con 2, 2' Bpiridina y Glicina -----	8
2. Reacción del Hierro (II) con 1, 10 Fenantrolina y Glicina -----	13
3. Reacciones Fallidas -----	15
III. Conclusiones -----	17
IV. Parte Experimental -----	18
1. Reacción del Hierro (II) con 2, 2' Bpiridina y Glicina -----	18

2.	Reacción del Hierro (II) con 1, 10 Fenantrolina y --- Glicina -----	18
3.	Valoración Conductimétrica para Determinación de Sul- fatos -----	19
4.	Valoración Potenciométrica Directa -----	19
5.	Valoración Potenciométrica Indirecta -----	20
V.	Referencias Bibliográficas -----	21

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

acac ----- ion acetilacetato

bipi ----- 2,2' bipyridina

fen ----- 1,10 fenantrolina

gliH ----- glicina

gli ----- ion glicinato

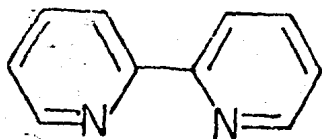
N-N ----- ligante bidentado con átomos donadores
de nitrógeno

O-N ----- ligante bidentado con nitrógeno y
oxígeno como donadoras

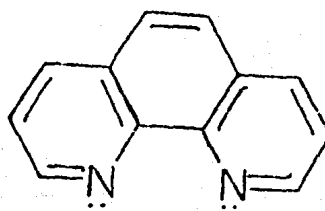
I. ANTECEDENTES

1. INTRODUCCION

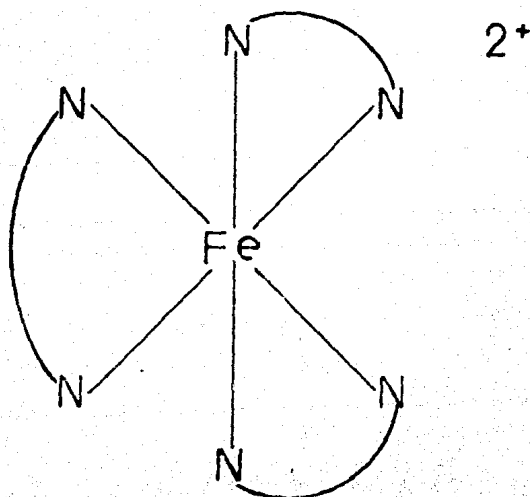
El compuesto que el hierro (II) forma con la 2, 2' bipiridina (I), el cual posee un intenso color rojo muy característico, fue observado por primera vez por Blau (1) y él mismo, tiempo después, identificó un compuesto análogo con la base 1, 10 fenantrolina (II). También observó que la oxidación del catión central del quelato formado provoca un cambio en la coloración de rojo a azul.



I

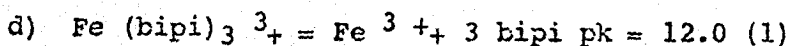
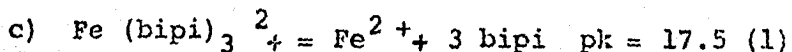
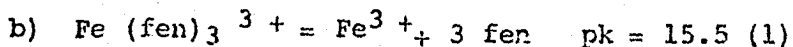
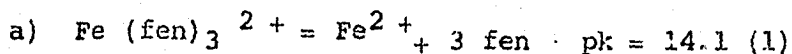


II



III Esquema general de los compuestos identificados por Blau.

Tanto los quelatos de la base 1, 10, fenantrolina, como con la base 2, 2' bipyridina de hierro (II) y hierro (III), presentan constantes de disociación sorprendentemente bajas:



y presentan una alta y permanente estabilidad en un ámbito de pH que va de 2.5 a 9.0 (3).

2. APLICACIONES DENTRO DE LA QUIMICA ANALITICA

Métodos analíticos que aprovechan las propiedades que estos quelatos poseen, no han tardado en ser desarrollados:

2.1 IDENTIFICACION DE HIERRO

Gracias a su alto coeficiente de extinción, pueden usarse en la identificación y cuantificación colorimétrica del hierro, siendo este método uno de los más importantes para ello. Por la razón anterior es que se han hecho numerosos estudios sobre posibles interferencias, como la que provoca la presencia de un exceso de hierro (II) sobre la fenantrolina, debido a la formación de la especie monomérica de color amarillo, o a la coexistencia de algunos otros metales, como el cobre (I),

que también forma en quelatos estables y de coloración intensa con las bases (2).

2.2 Indicadores red-ox.

Pueden ser utilizados como indicadores red-ox aprovechando la ya mencionada propiedad de poseer un coeficiente de extinción alto y el de cambiar a una coloración completamente distinta al pasar de un estado de oxidación a otro: rojo para la especie reducida, azul para la especie oxidada.

Diversos investigadores (3), han estudiado el efecto de la sustitución de los hidrógenos de las bases sobre el potencial red-ox de los quelatos así formados. Han introducido diversos substituyentes, en porciones diferentes y estudiado la aplicabilidad de los quelatos como indicadores red-ox. Tal es el caso del Ru (bipi)₃²⁺, el uso de la 5 nitro ferroina (nombre común que recibe la 1, 10 fenantrolina, a sus derivados se les denomina anteponiendo la posición y su naturaleza al nombre de ferroina), en la determinación de calcio en materiales biológicos o el uso de la 5, 6 dimetil ferroina, para la valoración del hierro (II), usando dicromato como oxidante. Se ha llegado a la conclusión de que el valor del potencial red-ox varía entre .84 y 1.3v, según

sea la posición en la que se adicionen grupos metilicos, además de que se puede predecir la magnitud en la que éste se verá afectado con sorprendente exactitud.

2.3. Como Enmascarantes.

Debido a la estabilidad que presentan estos quelatos, pueden usarse para "enmascarar" interferencias, siendo un ejemplo típico el de la determinación de aluminio en presencia de un exceso de hierro.

2.4 Innovaciones.

En los ejemplos anteriores el quelato formado corresponde al derivado que contiene tres ligantes iguales, como se representa en la figura número 3.

En trabajos más recientes, Taylor y Schilt (16), se han interesado en las aplicaciones de este tipo de quelatos, pero no sólo en los de tipo $[M (N-N)_3]^{n+}$, sino también en los de tipo $[M (N-N)_n (N'N')_q]^{n+}$, es decir, quelatos mixtos, donde N'-N', representa fenantrolinas sustituidas y dimetilgloxima entre otros.

Konig ha preparado compuestos del tipo $Fe (fen)_2X_2$, donde X = oxalato, malonato o fluoruro (4), así como el compuesto $Fe (bipi)_2 (SCN)_2$ (5).

Los compuestos antes mencionados permiten aplicaciones analíticas, pues el hecho de tener ligantes dife

rentes provoca una absorción en él UV y un potencial red-ox diferente de los correspondientes "tris".

3. ACTIVIDAD BIOLÓGICA

La actividad biológica que los quelatos con diferentes metales presentan, ha sido tratada en un trabajo previo (13), en el cual se ha recopilado la información acerca de dicha actividad sobre: bacterias, virus, tumores, mecanismos de acción y las características que los quelatos deben reunir para poseer actividad biológica, de tal forma que en el presente trabajo se hablará de ello de una manera breve.

El hierro es uno de los diez metales que hasta ahora se conoce que forman parte de los organismos vivos, siendo los otros el cobre, zinc, cobalto, manganeso, calcio, magnesio, vanadio y estaño (17). Todos ellos se encuentran en trazas, pero este hecho no significa que no sean vitales para el funcionamiento de los seres vivos.

La actividad biológica que quelatos de hierro (II), rutenio (II), níquel (II), cobre (II), cadmio (II), zinc (II), manganeso (II) y cobalto (II) presentan con bases como la 1, 10, fenantrolina, 2, 2' bipyridina y sus derivados, así como quelatos mixtos que contienen las bases antes mencionadas y acetilacetona o benzoilacetilacetona han sido estudiadas (6, 7, 8, 9, 10 y 11).

Sobre la actividad virostática y de una manera general, se puede concluir que los compuestos que contienen tres bases iguales con hierro (II), son más activos que los respectivos de níquel (II) o de rutenio (II) (5,6), pero el compuesto más activo corresponde al Ru (3, 5, 6, 8 tetrametilfen) (acac)⁺. En este punto cabe mencionar que el compuesto análogo de hierro (II) no ha sido probado, pues aún no se ha sintetizado.

Haciendo estudios sobre bacterias (8, 10), se ha encontrado que la velocidad a la cual estos quelatos actúan, es diferente, dependiendo de la estabilidad del complejo. Quelatos con 1, 10 fenantrolina de cobre (II), cadmio (II) y zinc (II), son considerados lábiles y muestran una velocidad de acción bactericida mayor que los análogos de hierro (II), níquel (II) y rutenio (II), que son considerados inertes.

La manera en que estos quelatos actúan, no ha sido descubierta. Se cree que el mecanismo varía de un organismo a otro así como de un quelato lábil a uno inerte, en lo único en lo que parece haber una unidad, es en el hecho de que la velocidad de acción y el poder virostático o bactericida aumenta al aumentar el número de sustituyentes metílicos en la base o al aumentar la heterogenicidad del quelato (9, 8, 10).

II. RESULTADOS Y DISCUSION

1. REACCION DEL HIERRO (II) CON 2, 2' BIPIRIDINA Y GLICINA

Esta reacción se efectuó a partir de una mezcla 1:4 de --
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ con glicina en medio acuoso. Posteriormente, se agrega la biperidina en proporción de 2.

El compuesto que se deseaba obtener era el $[\text{Fe}(\text{N-N})_2(\text{O-N})]\text{SO}_4$. En vista de la gran estabilidad que el tris 2, 2' biperidina de hierro (II) presenta, es que se agrega un exceso de glicina y antes que la biperidina.

Se obtiene un producto color rojo intenso que se descompone de 180°C , que no desvía el plano de la luz polarizada, soluble en agua, ligeramente soluble en metanol e insoluble en cloroformo, tetrahidrofurano, éter de petróleo, diclorometano y acetona. El espectro de IR presenta bandas en 730 y 770 cm^{-1} , que corresponden a la 2, 2' biperidina, las bandas en 890, 905, 615, 500 y 360 cm^{-1} , corresponden a la glicina. La banda muy intensa que se observa en 1110 se debe al sulfato (espectros I y II).

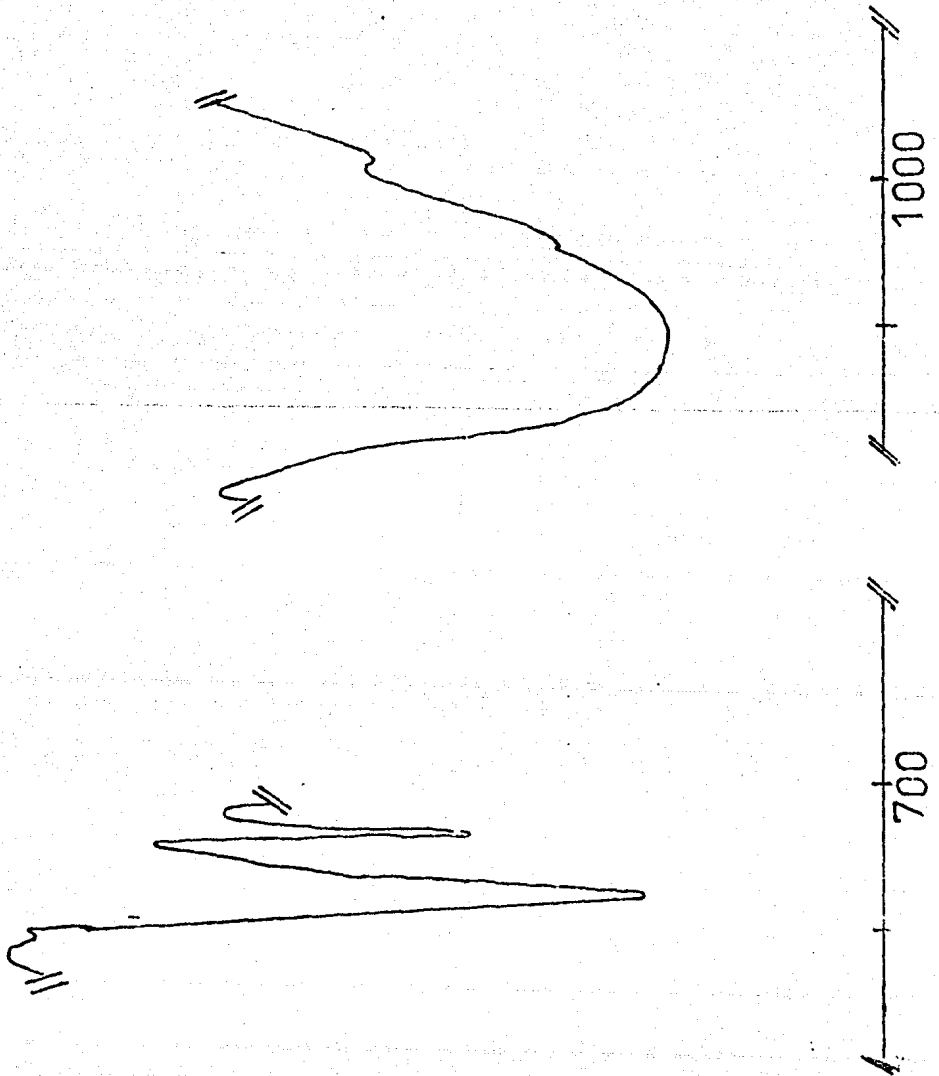
El análisis elemental encontrado es:

% C = 34.85	% O = 33.55
% H = 4.70	% N = 13.40

En este punto pueden proponerse varias estructuras que reúnen los requisitos para cumplir con las evidencias antes mencionadas.

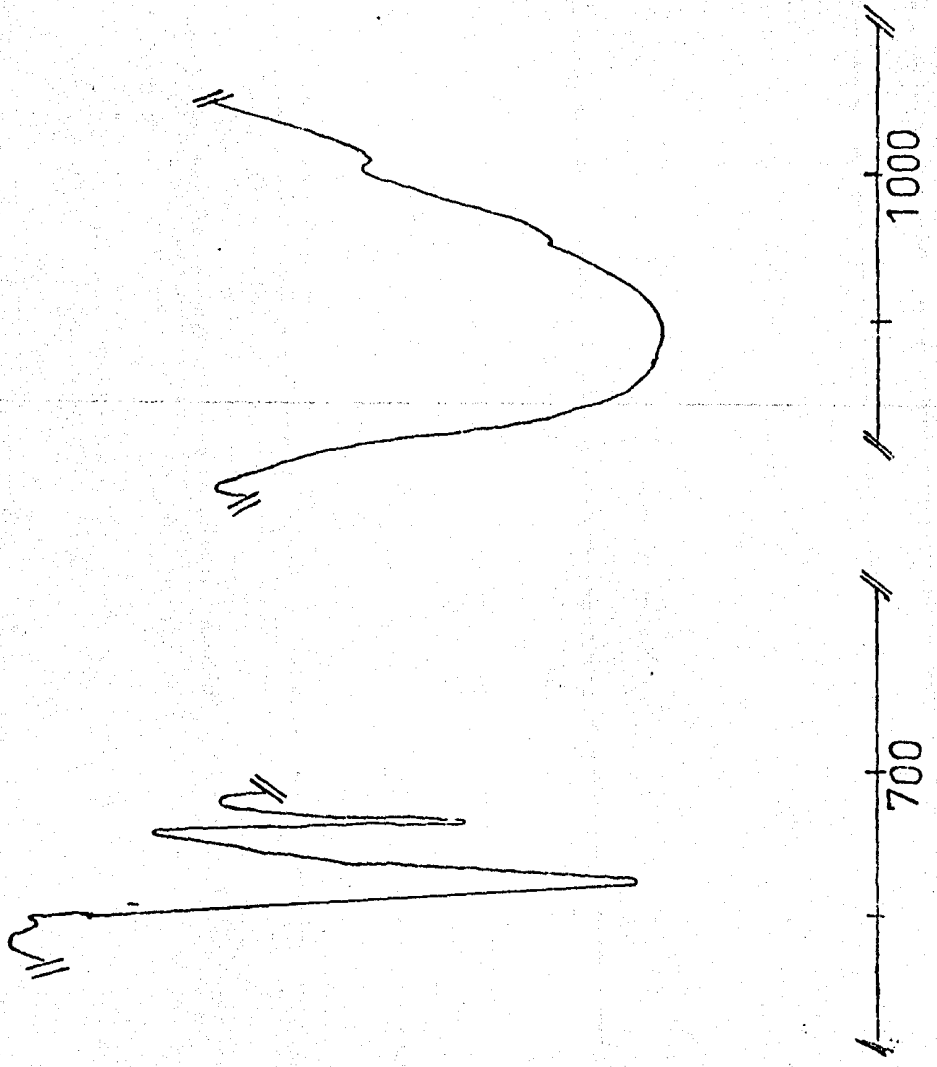
ESPECTRO # 1

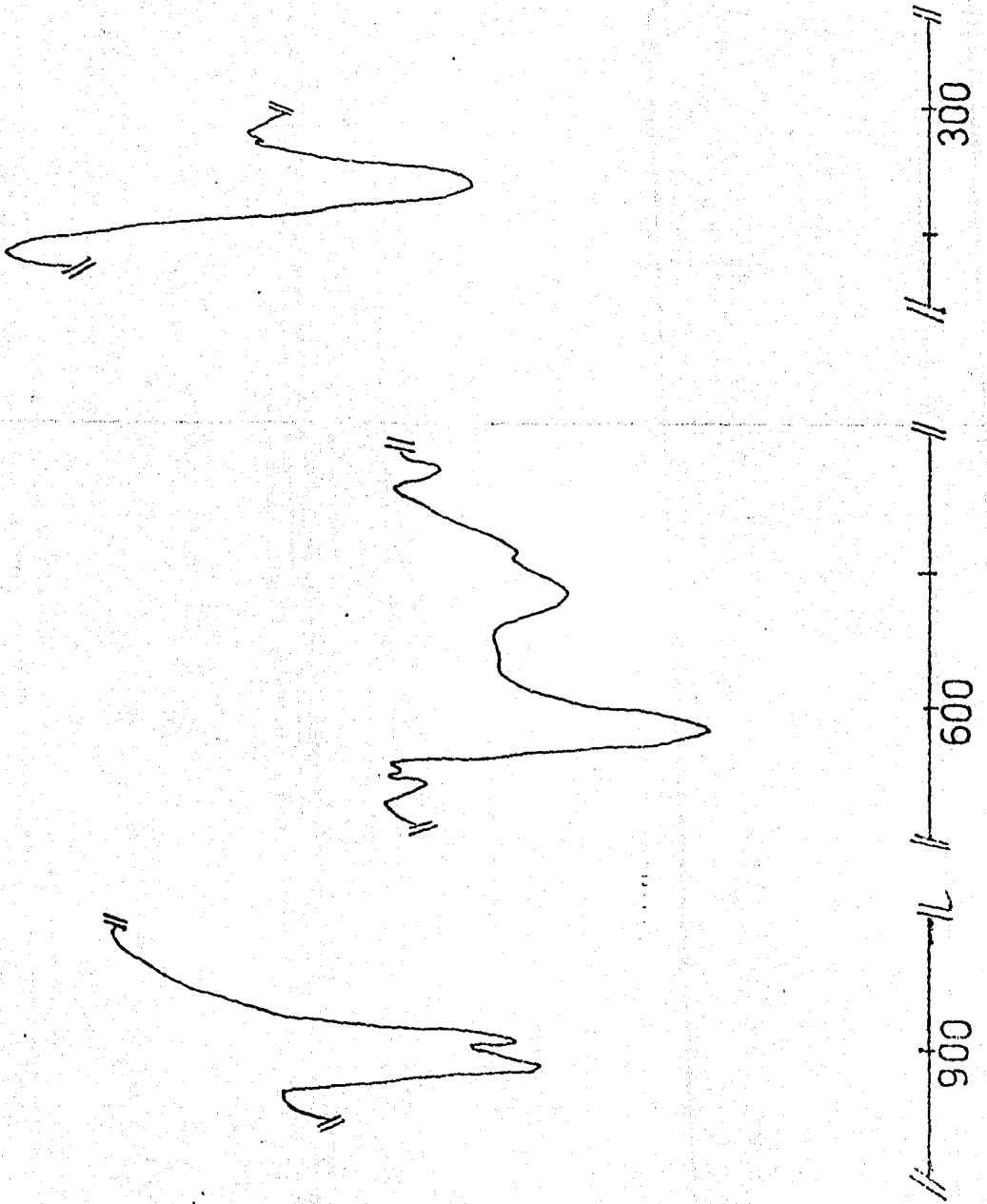
IR

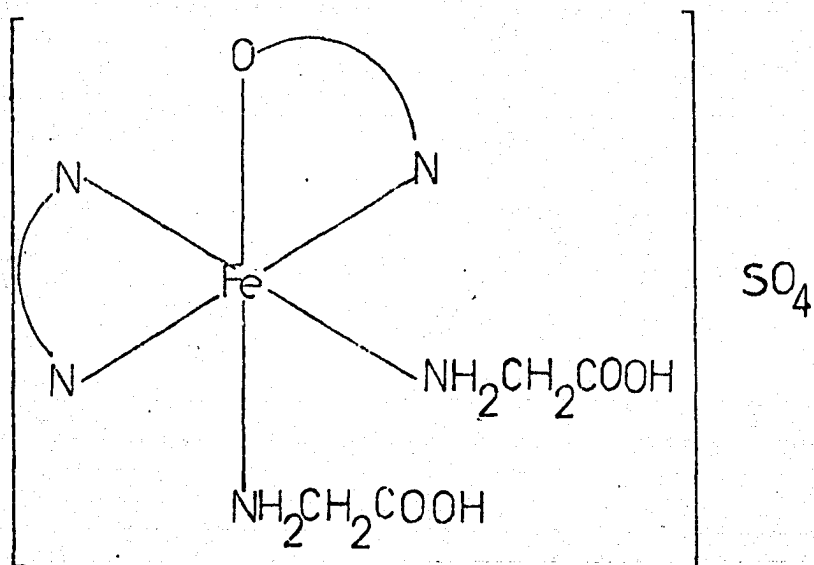


ESPECTRO # 1

IR

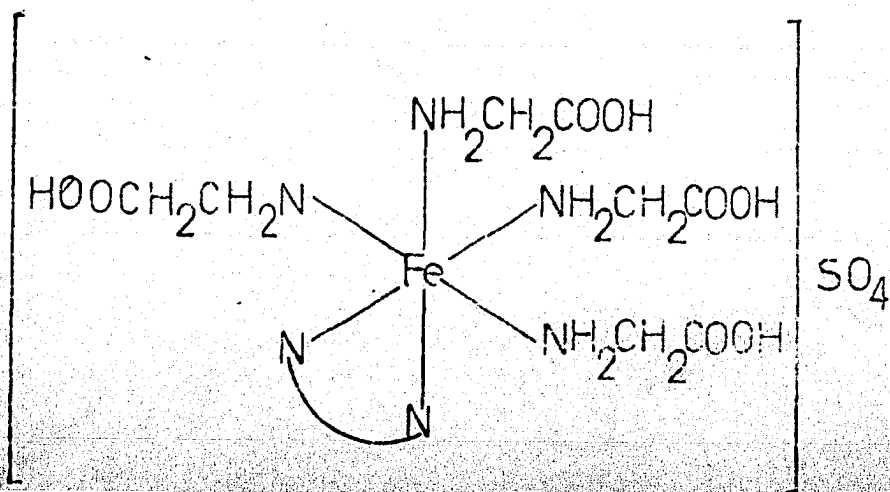






1

Este compuesto tiene un peso molecular de 559.37. Una fórmula mínima: $\text{Fe C}_{16} \text{H}_{22} \text{O}_{10} \text{N}_5 \text{S} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$. Presenta dos isómeros de unión debido a la glicina. El análisis calculado es: % C = 34.35 % H = 4.51 % O = 32.89 % N = 12.52. Tiene un momento magnético de 2.1, lo cual corresponde a - hierro (III) (12).



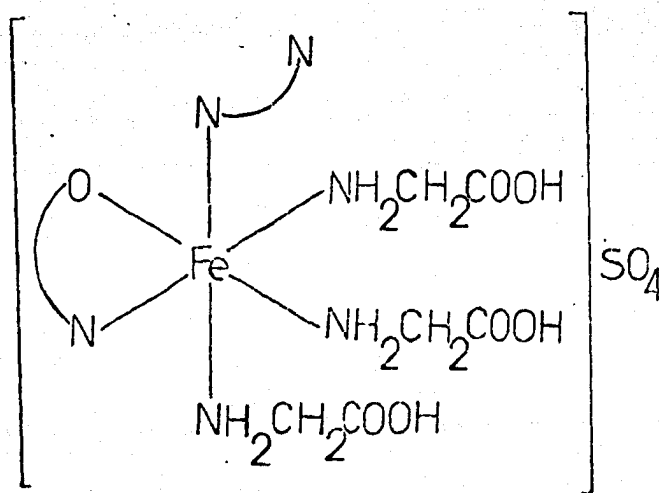
Como el anterior, presenta isómeros de unión por la glicina.

Su fórmula mínima es: $\text{Fe C}_{18} \text{H}_{27} \text{O}_{12} \text{N}_6 \text{S} \cdot \text{H}_2 \text{O}$, con un peso molecular de 625.44. El análisis calculado corresponde

a:

% C = 34.56	% H = 4.68
% O = 32.26	% N = 13.44

Con un momento magnético de 2.22.



Esta estructura es un isómero de unión de la anterior, que a su vez presenta isómeros de unión por la glicina. Su fórmula mínima, peso molecular y análisis calculado son exactamente iguales al anterior.

En virtud de que se proponen estructuras con grupos ácidos y básicos libres, la conductividad molar no daría información alguna sobre el tipo de electrolito de que se trate, de tal forma que se optó por una valoración conductimétrica

con cloruro de bario para determinar los sulfatos en el exterior de la esfera de coordinación.

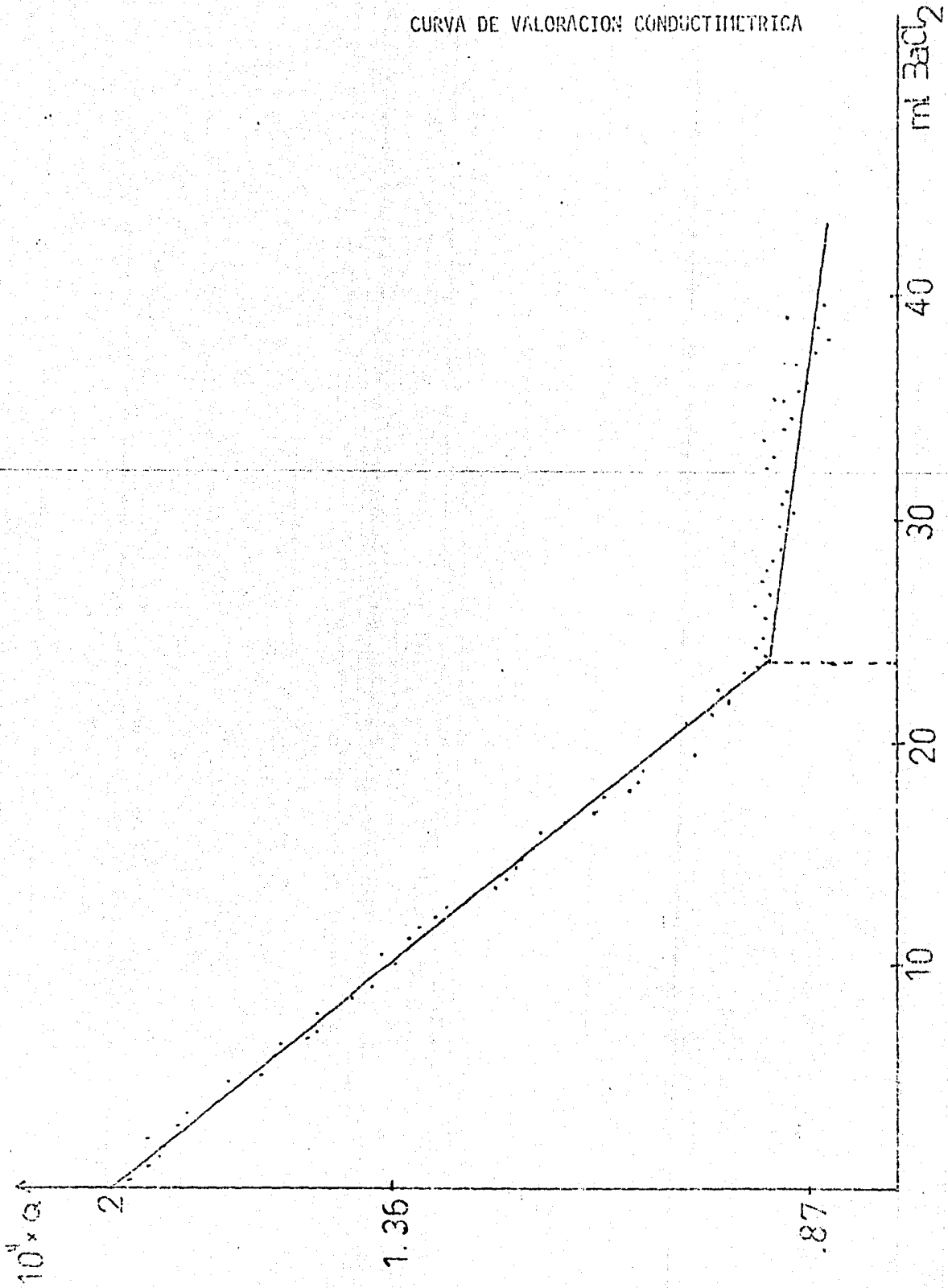
La curva de valoración se muestra en la gráfica número 1. Se pusieron 35 ml de cloruro de bario $10^{-3.08}$ M, lo cual representa 2.92×10^{-5} moles. De la curva se deduce que se necesitan 24.5 ml de complejo para alcanzar el punto -equivalente (para más detalles sobre esta valoración, ver parte experimental).

Si el producto posee la estructura 1, éste se encuentra a una concentración de 1.30×10^{-3} M y en 24.5 ml existen 3.123×10^{-5} moles, lo cual dá un 6.97% de diferencia para un electrolito 1:1. Si se toma un margen del 10% de error, se concluye que se trata de un electrolito 1:1.

Si el compuesto posee la estructura 2, su concentración es 1.16×10^{-3} M y en 24.5 ml hay 2.85×10^{-5} moles, ésto representa un 2.3% de diferencia, lo cual es aceptable y se puede concluir se trata de un electrolito 1:1. Este argumento es igualmente válido para la estructura propuesta 3, pues posee el mismo peso molecular.

Como ya se mencionó, las estructuras propuestas presentan propiedades acido-base, siendo éstas diferentes para cada compuesto. Esta propiedad podría dar la pauta para identificar el compuesto obtenido.

CURVA DE VALORACION CONDUCTIMETRICA



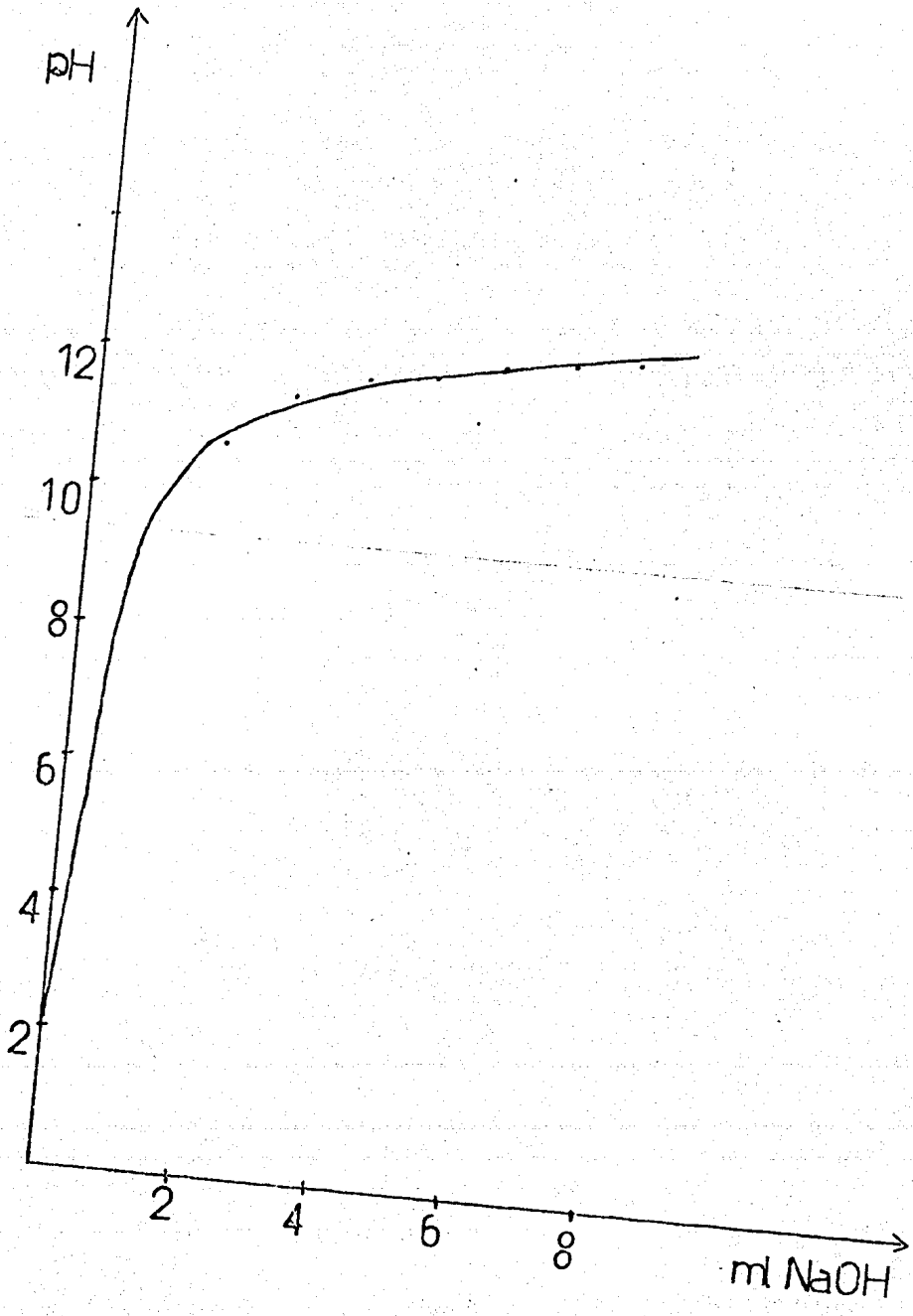
Con tal objeto, se realizó una valoración potenciométrica directa del compuesto, disolviéndolo en agua y agregando hidróxido de potasio (ver parte experimental). La curva obtenida se representa en la gráfica 2.

Como puede observarse, esta curva no permite la cuantificación de los grupos ácidos libres, pues la primera meseta de la curva no aparece. La información que puede extraerse, es que el compuesto es un ácido, pues la disolución -- presenta un pH de 2.2 al inicio de la valoración. El hecho de que no aparezca un segundo punto equivalente, podría interpretarse como que el producto no posee grupos aminos libres. Un grupo amino libre se protonaría al pH de 2.2 y debía ponerse en evidencia en una valoración como ésta.

De todo lo anterior se llega a que el producto tiene la estructura 1 ó 3. La estructura 2 no es posible, pues no hay evidencia de grupos aminos libres. Se realizó una valoración potenciométrica agregando un exceso de HCl y valorándolo con hidróxido de sodio; también se intentó una curva de valoración ácido base directa, pero siguiéndola con un conductímetro. En ambos casos, se obtiene un punto equivalente bien definido, pero al tratar de interpretar los resultados, se llega a conclusiones contradictorias. La determinación del peso molecular de la muestra, así como encontrar el

GRAFICA # 2

CURVA DE VALORACION POTENCIOMETRICA



montaje experimental que permita la valoración de los grupos ácidos y básicos libres, llevaría a una conclusión definitiva sobre la estructura del complejo.

A pesar de que los resultados no son concluyentes, y de que existe un compuesto de rutenio en el cual la bipyridina no quelata (14), es difícil pensar que esto no suceda y es por esto que se propone la estructura 1 como la que el compuesto posiblemente tenga.

En los espectros 3 y 4 se muestran los espectros de UV y visible del compuesto.

2. REACCION DEL HIERRO (II) CON LA 1, 10 FENANTROLINA Y GLICINA

Para preparar este compuesto se siguió un procedimiento análogo al de la reacción 1, al hierro (II) se le agrega un exceso de glicina y posteriormente la fenantrolina.

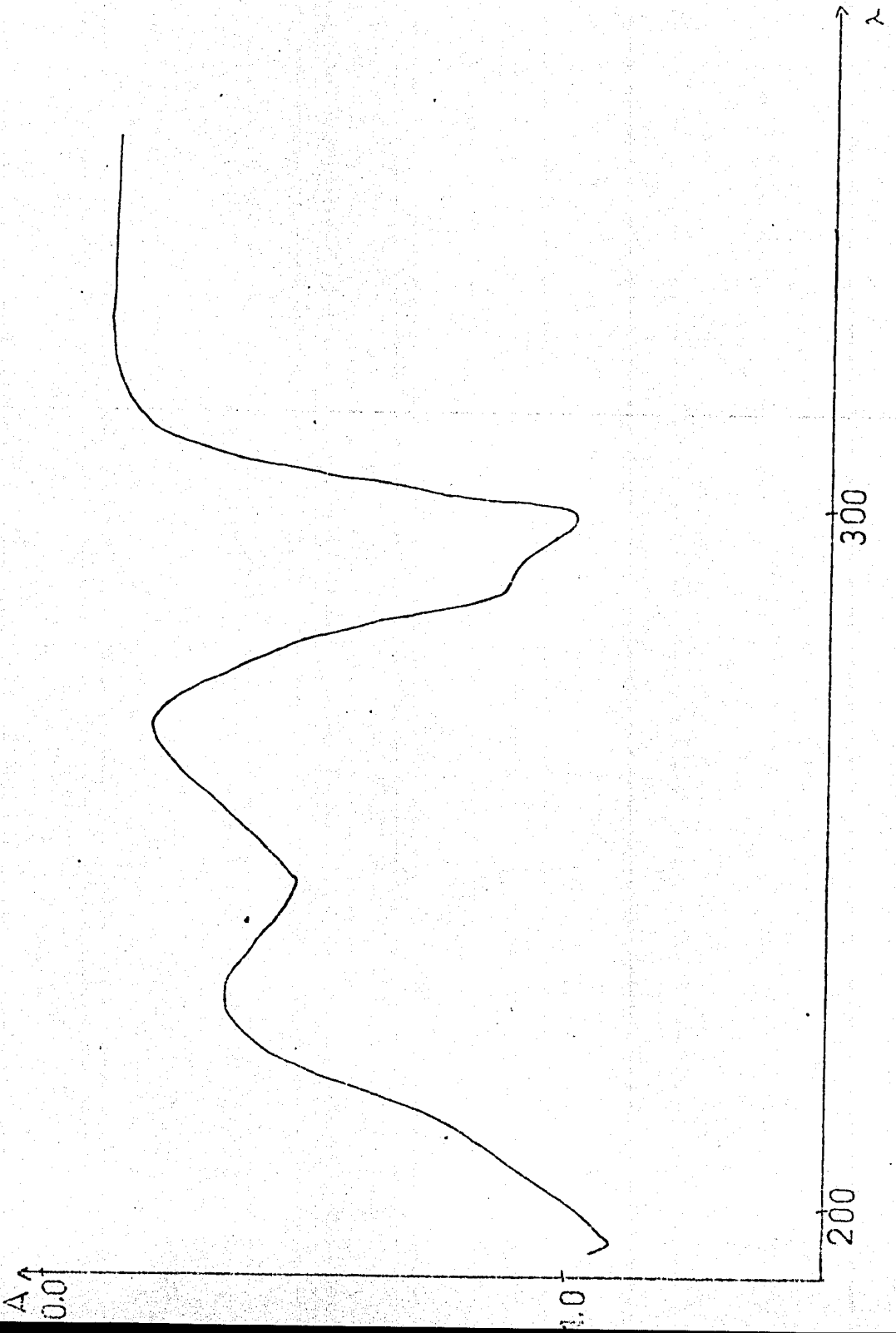
El producto es de color rojo intenso y a 185°C empieza a descomponerse. El espectro de IR presenta una banda característica de la fenantrolina en 850cm^{-1} , las bandas en 895, 920, 615 y 355cm^{-1} , corresponden a la glicina. La banda de 1110 es debida al sulfato (espectros 5 y 6).

El análisis elemental encontrado es:

% C = 36.30	% O = 32.03
% H = 4.69	% N = 13.22

ESPECTRO # 3

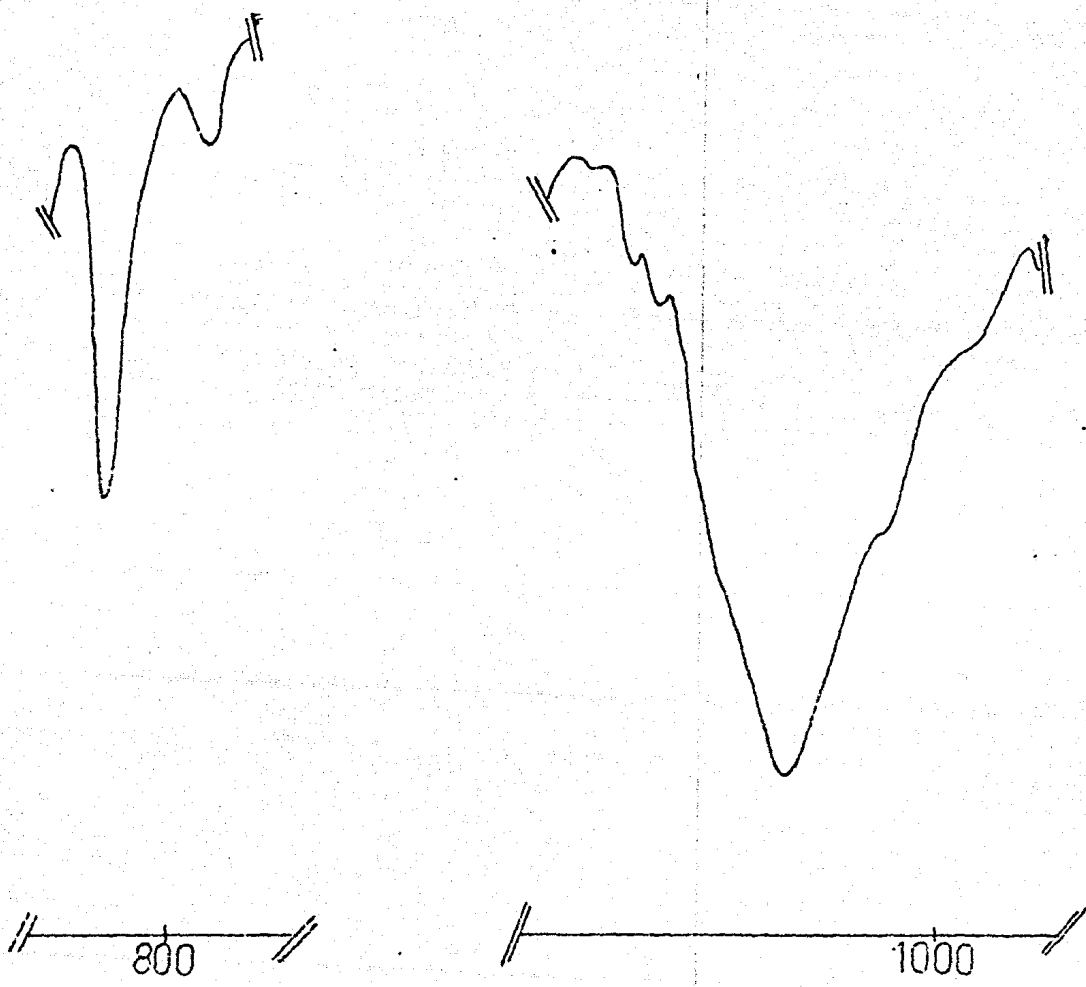
UV



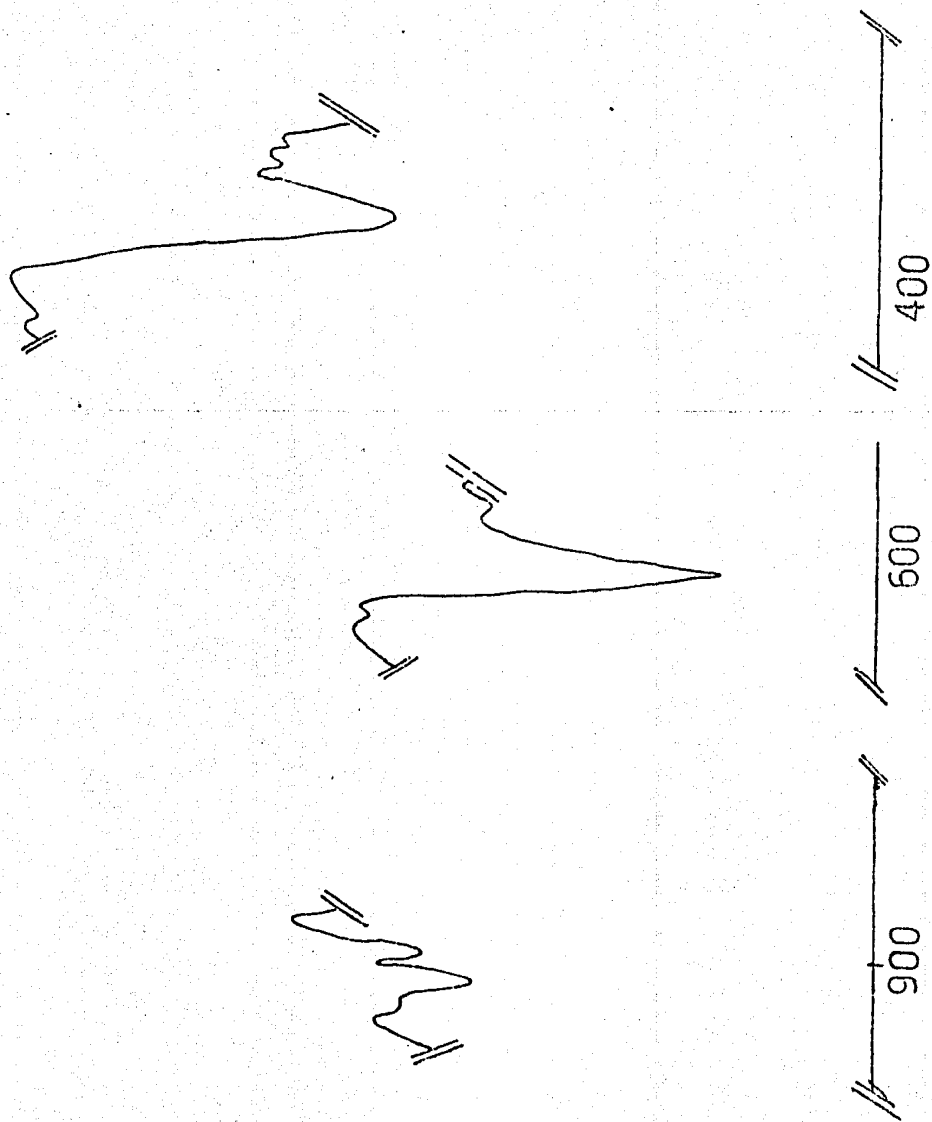
ESPECTRO # 4

VIS

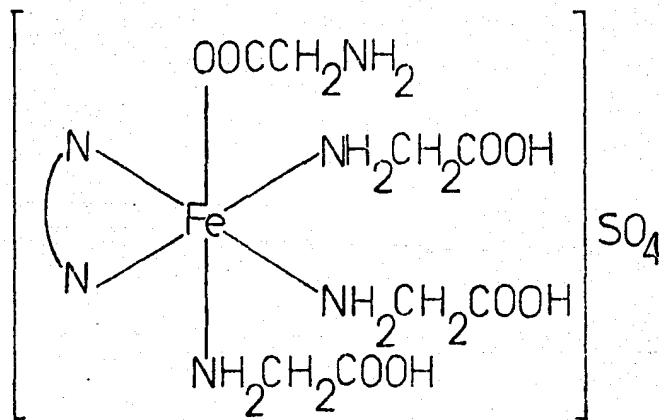




ESPECTRO # 5
IR



Se propone la siguiente estructura:



Con un peso molecular 649.46 y una fórmula mínima de:

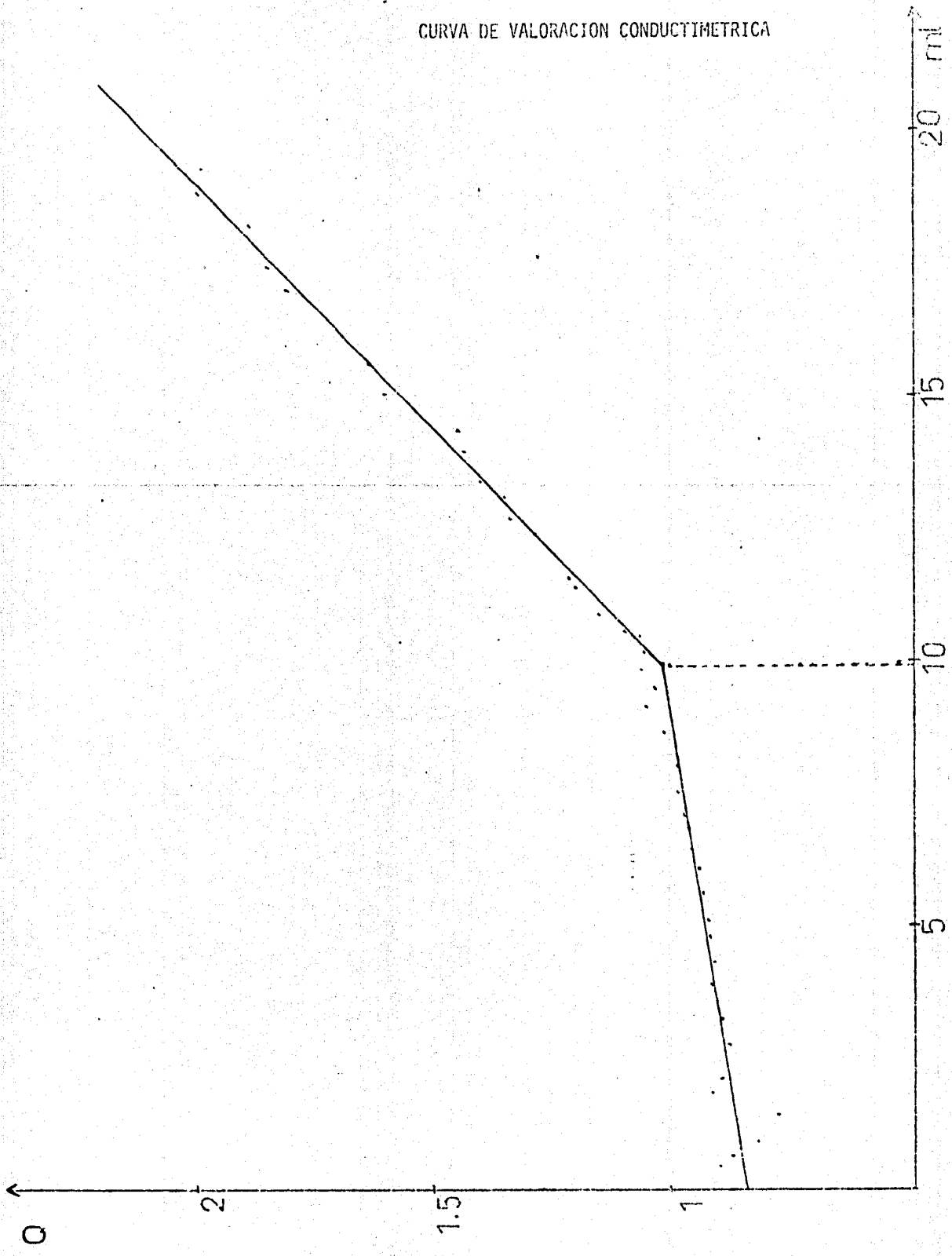
$\text{Fe C}_{20} \text{H}_{27} \text{O}_{12} \text{N}_6 \text{S} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$. El análisis elemental calculado es:

% C = 36.98	% H = 4.66
% O = 33.26	% N = 12.94

En este caso, la conductividad molar tampoco daría idea del tipo de electrolito de que se trata, por lo cual se procedió a la valoración conductimétrica del sulfato, por medio del cloruro de bario. La curva obtenida se muestra en la gráfica número 3.

Se colocaron 21 ml de cloruro de bario, 9.05×10^{-4} M, de tal forma que se tienen 1.9×10^{-5} moles de cloruro de bario.

CURVA DE VALORACION CONDUCTIMETRICA



El complejo se puso a una concentración 2.1×10^{-3} M. De la gráfica número 3 se deduce que son necesarios 9.6 ml - del complejo para alcanzar el punto equivalente. En este volumen hay 2.0×10^{-5} moles de complejo. Con esto se -- comprueba que se trata de un electrolito 1:1.

Con objeto de comprobar la existencia de un grupo amino - libre, se realizó una curva de valoración indirecta, di-- solviendo el complejo en agua en presencia de ácido clor-- hídrico y valorando esta mezcla con hidróxido de sodio. La curva se muestra en la gráfica número 4.

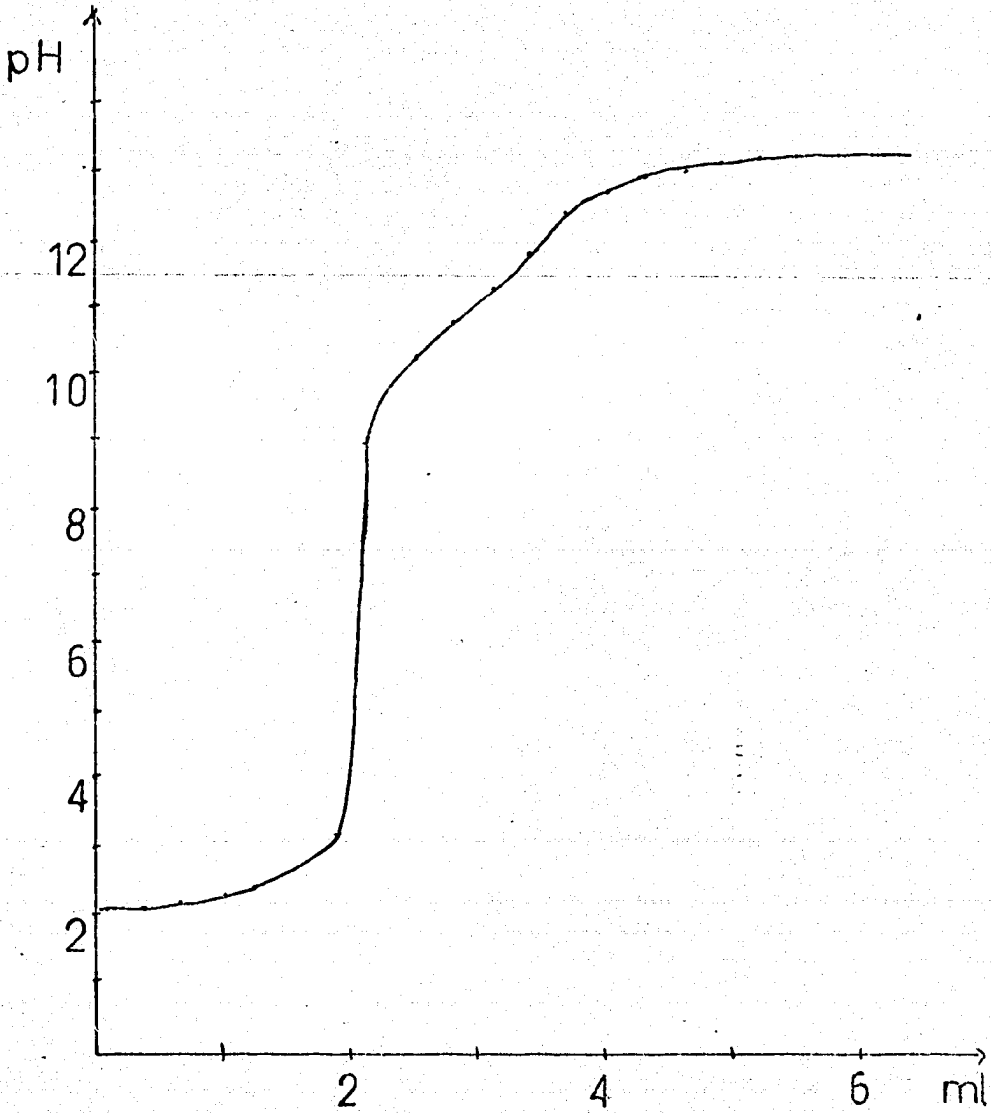
El segundo punto equivalente no es lo suficientemente cuan-- titativo como para que se puedan cuantificar los grupos -- aminos libres, pero sí pone en evidencia la existencia de este grupo.

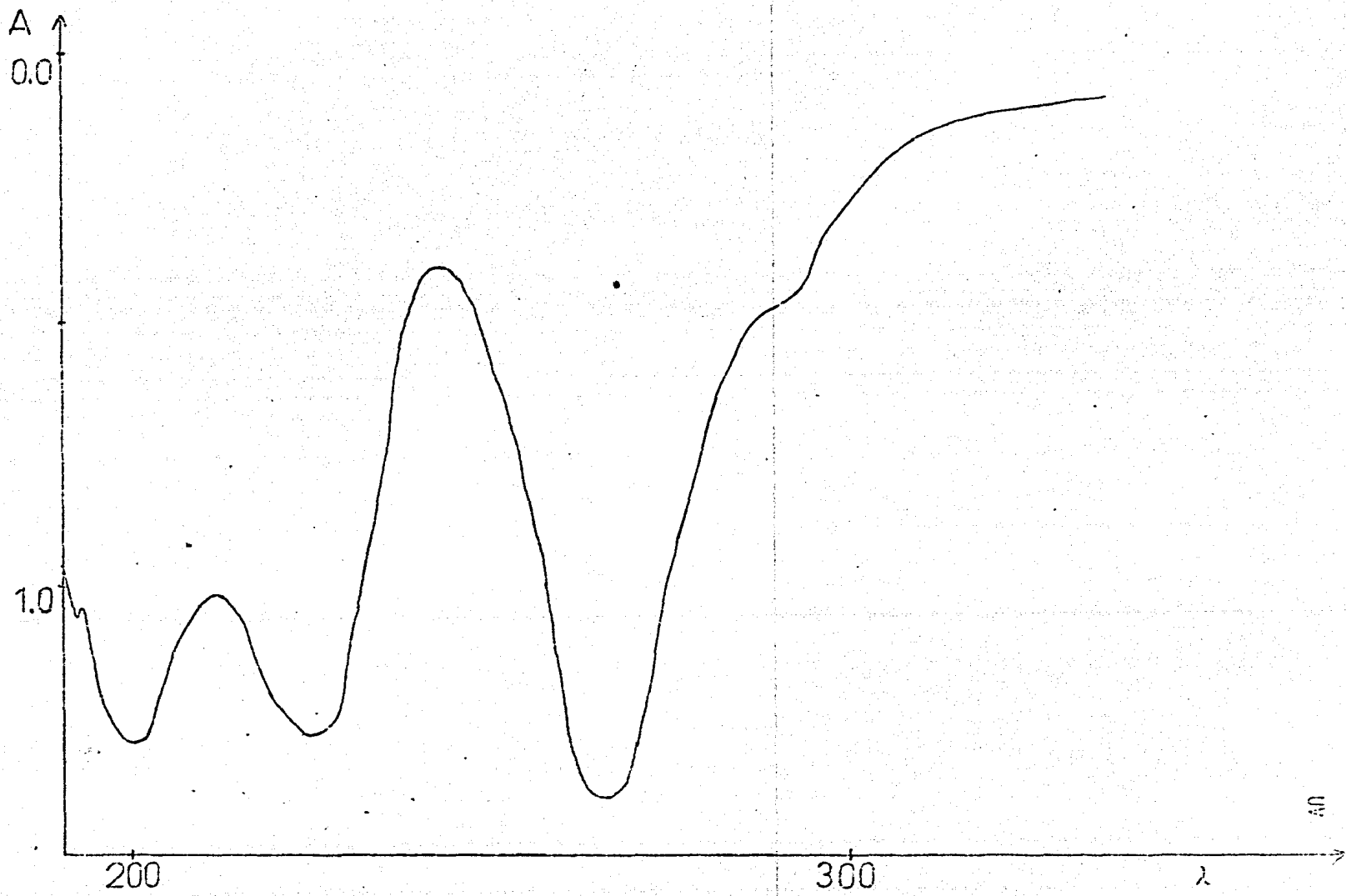
3. REACCIONES FALLIDAS

Existe en la literatura un artículo (18) en el que se publi-- ca la síntesis del compuesto $\text{Fe}(\text{fen})_2 \text{ox Hox}$ y su posterior reducción por termólisis, para dar el producto $\text{Fe}(\text{fen})_2 \text{ox}$ a partir de un dímero con puente de oxígeno.

El dímero, $\text{Fe}_2(\text{fen})_4 \text{Cl}_2 \text{O Cl}_2$, se sintetizó, según la téc-- nica de Gaines (19). Thomas (18) parte de este dímero, pa-- ra llevar a cabo una síntesis en dos pasos. Disuelve el dí

CURVA DE VALORACION POTENCIOMETRICA





ESPECTRO # 7
UV

ESPECTRO # 8

VIS



mero en agua, pero no menciona la concentración, agrega un exceso de oxalato de sodio sólido, pero tampoco se especifica la magnitud en exceso. A pesar de esto, el producto se obtiene a juzgar por las bandas en el IR. Posteriormente la reducción se efectúa por termólisis, pero no se menciona la temperatura a la que esto se lleva a cabo, sólo se sabe que es una temperatura mayor de 405°C. Si se calienta el compuesto a 450°C durante 5 minutos, se obtiene un óxido de hierro.

Con esta ruta de síntesis, pareció interesante probar si era posible obtener el derivado análogo, pero utilizando acetil-acetona, en lugar del oxalato, pues dicho derivado tiene una actividad biológica prometedora. A pesar de que no se pudo obtener el producto publicado, la técnica no parece equivocada. Habrá que montar un aparato que permita calentar hasta 450 ó 500°C bajo atmósfera de nitrógeno para favorecer la reducción y evitar la formación del óxido.

III. CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron dos compuestos nuevos de hierro (II). A dichos compuestos se les efectuaron pruebas de caracterización.
2. No fue posible conservar el estado de oxidación (II) para el hierro en las conducciones a las que se trabajó.
3. A pesar de que los compuestos obtenidos no son los que se deseaban, sería interesante probar su actividad biológica, pues nada de este tipo ha sido experimentado.
4. Los productos, al cabo de permanecer en disolución durante dos o tres días, presentan la precipitación en pequeñísima cantidad de un producto café no identificado, pero una vez que este precipitado se forma, el complejo parece estable en disolución durante varias semanas.
5. Será interesante estudiar el producto de estas reacciones manteniendo todas las condiciones constantes, excepto el pH.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las valoraciones conductimétricas, potenciométricas, así como los espectros de IR, UV y visible se llevaron a cabo con equipo estandar.

1. Reacción del hierro (II) con la 2, 2' biperidina y glicina.
Se pesan 0.206 g de sulfato de hierro amónico hexahidratado y 0.14 g de glicina, se disuelven juntos en 25 ml. de agua.
Se agregan 0.175 g de 2, 2' biperidina disueltos en 5 ml de metanol. Se concentra hasta una tercera parte del volumen inicial y se agrega acetona hasta que precipite. Se deja reposar 24 horas y se filtra. Si al término del tiempo de reposo aún se tiene una masa aceitosa, se puede decantar - y se deja secar al aire. Una vez seco se pulveriza y se lava generosamente con acetona.
2. Reacción del hierro (II) con 1, 10 fenantrolina y glicina.
Se sigue un procedimiento análogo al anterior. Se disuelven 0.205 g de sulfato amónico de hierro (II) y 0.14 g de glicina en 25 ml de agua. Se le agrega 0.22 g de 1, 10 - fenantrolina monohidratada, suspendidos en 5 ml de agua.
Se concentra una tercera parte del volumen inicial y se agrega acetona hasta que precipite. Se deja reposar durante 24 horas. Se filtra y se lava con acetona.

3. Valoración conductimétrica para determinación de sulfatos.

Se colocan de 25 a 30 ml de una disolución alcohol-agua de cloruro de bario aproximadamente 0.001 M en un vaso de precipitados (el alcohol se añade con objeto de disminuir la solubilidad del sulfato (15)).

Se prepara una disolución del complejo a concentración -- aproximadamente 0.001 M. Se coloca en la bureta esta disolución y se añade con un intervalo de 0.3 ml. Las lecturas se hacen con un puente de conductividad. La celda usada posee una constante decelda igual a 0.1.

Para el caso del derivado con bipyridina, el cloruro de bario tenía una concentración $10^{-3.08}$ M (disolución alcohol-agua 1:1) y se colocaron 35 ml en el vaso de precipitados.

El complejo se preparó a una concentración 1.3×10^{-3} M.

Para el derivado con la 1, 10 fenantrolina el cloruro de bario tenía una concentración 6.33×10^{-4} M, mientras que el complejo estaba a 2.1×10^{-3} . Antes de trazar la gráfica debe hacerse una corrección por efecto de dilución, ésto se logra multiplicando el valor de la conductividad por el factor $(V + v)/V$, donde V es el volumen inicial y $V + v$ es el volumen total al momento de la medición.

4. Valoración potenciométrica directa.

Se prepara una disolución 1.15×10^{-3} M del complejo y se

ponen 27 ml en un vaso de precipitados. Se agrega hidróxi-
do de sodio 0.0994 M. Se utiliza un potenciómetro con ---
electrodo de referencia de calomel y un electrodo indicador
de vidrio.

5. Valoración potenciométrica indirecta.

A. 0.0362 g del derivado con fenantrolina se le agregan 19
ml de ácido clorhídrico $10^{-1.66}$ M y se afora a 50 ml. De
la disolución anterior se toman 24 ml y se le agrega hi-
dróxido de sodio 0.0994 M.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. B3 Brandt, W.W., Dwyer, F.P. and Gyarfás, E.C., Chelate -- complexes of 1, 10 phenanthroline and related compounds Chem. Rev. 54, 6, 959 (1954).
2. K3 Kolthoff, I.M., Seussing, D. L. Su, T.S., Reaction of ferrous and Ferric iron with 1, 10 phenanthroline III. The ferrous monophenanthroline complex and the colorimetric determination of phenanthroline. F. Am. Chem. Soc. 72 (1949).
3. B5 Brant, W.W., Smith, G.F. Polysubstituted 1, 10-Phenanthrolines and bipyridines as multiple range redox indicators., Annal. Chem. 21, 1313 (1949).
4. K9 König, E., Madeja, K. A novel series of six-coordinated iron (II) diimine complexes with half-quenched spin. Inorg. Chem. 7, 9, 1848 (1968).
5. K4 König, E., Madeja, K. and Watson, K. J. Reversible quintet - singlet transition in dithiocyanato bis 2, 2' dipyridyl iron (II). J. Am. Chem. Soc. 90, 5, 1146 (1968).
6. W5 White, D.O. and Harris, A.W. Actions of metal chelates of substituted 1, 10 phenanthrolines on viruses and cells.

- I inactivation of viruses. Austral. J. Exp. Biol. (1963),
41 p.p. 514-526.
7. W4 White, D.O., Harris, A.W. and Shulman A., Actions of metal chelates of substituted 1, 10 phenanthrolines on viruses - and cells. II inhibition of viral multiplication. Austral. J. Exp. Biol. 41 p.p. 527-538 (1963).
8. B14 Butler, H. M., Hurse, A., Thursky, E. and Shulman, A. Bactericidal Action of selected phenanthroline chelates and related compounds. Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci. 47 p.p. 541-552 (1969).
9. D10 Dwyer, F.P. Reid, I.K., Shulman, A. Laycock, G.M. Dixon, S. The biological actions of 1, 10 phenanthroline and 2, 2' bipyridine hydrochlorides, quarternary salts and metal chelates and related compounds. I Bacteriostatic action on selected gram-positive, gram-negative and acid-fast bacteria. Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci. 47 p.p. 203-218 (1969).
10. W8 White, D.O., Harris, A. Q., Cheyene, I. M. Shew, M. Shulman, A. and Bradley, T. R., Actions of metal chelates of substituted 1, 10 phenanthrolines on viruses and cells. Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci. 47 p.p. 81-89 (1969).

11. K13 Koch, J., Rogers, W.P., Dwyer, F. P. and Gyarfas, E. C.
The metabolic fate of tris 1,10 phenanthroline ¹⁰⁶Ru-
thium (II) perchlorate, a compound with anticholinesterase
and curare-like activity. Aust. J. Biol. Sci. 10 p.p. 342-
350 (1957).
12. CH1 Chamizo, J. A. Suceptibilidad Magnética. Tesis. UNAM (1976).
13. E1 Escalante, S. Síntesis y Caracterización de Nuevos Compues-
tos de Mn (II). Tesis UNAM (1979).
14. LRI Ruiz, L. Neutral, Cationic, and Anionic Coordination Complexes
of Ruthenium. Tesis Doctoral. Universidad de Edimburgo (1974).
15. Q1 Charlot, G. Curso de Química Analítica General. Tomo II.
Ed. Toray-Masson. 1ª edición. España (1975)
16. T1 Taylor, P. J. and Schilt, A. A., Synthesis, Isolation and
Characterization of some iron (II), complexis with mixed
diimine ligands. Inorganica Chimica Acta 5, 4, 691, (1971).
17. F4 Frieden, E. The Chemical Elements of Life. Scientific
American 227, 1, 52-60, (1972).
18. T2 Thomas, Philip, Benediz, Monika, Rehorek, et, al. Synthese
und Eigenschaften von oxalato-bis (phenanthrolin)-eisen (III)
hydrogenoxalat und oxalato bis (phenanthrolin)-eisen (II) Z.
Chem. 18, 7, 264-5, (1978).