



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO"

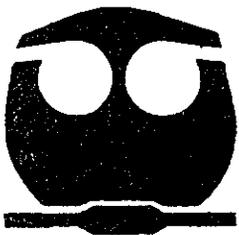
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

ANA LAURA MALDONADO HERMENEGILDO



México, D. F.



2001



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.

Jurado asignado:

Presidente	Profa. S. Guillermina Burillo Amezcua
Vocal	Profa. Silvia Elena Castillo Blum
Secretario	Profa. Martha Elena Sosa Torres
1 ^{er} suplente	Prof. Armando Marín Becerra
2 ^{do} suplente	Prof. Marcos Flores Alamo

Lugar donde se desarrolló el tema:

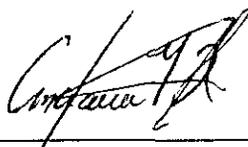
**Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
U.N.A.M.**

Asesor:



Dra. Martha Elena Sosa Torres

Sustentante:



Ana Laura Maldonado Hermenegildo



CON cariño y amor

Este trabajo va dedicado

A Dios

A todos mis maestros quienes me han transmitido lo mejor de sus tesoros, en especial a mis padres: mi **mamá** Susana Hermenegildo Miranda y mi **papá** Lauro Maldonado Pérez; sabiendo que jamás existirá una forma de agradecer una vida de lucha, sacrificio y esfuerzo constante.

Hay **amigos** inapreciables, inolvidables, personas que dejan huella en el alma, son aquellos con los que hemos crecido y por los que hemos crecido. A esos amigos, todos y en especial a mis queridísimos hermanos **Susy** y **Beto**.

A la memoria de mis **abuelos** en particular a mi abuelita Ino con quien Dios me permitiera convivir más tiempo, a ellos mi eterno recuerdo de amor.

Con mucho cariño a mi **Marcos** y mi pequeña bebe con quienes tengo una nueva familia.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a:

- La Dra. Martha Elena Sosa Torres por la dirección de este trabajo.
- El jurado de este trabajo de tesis, por sus valiosas sugerencias, las cuales enriquecieron y mejoraron la presentación escrita de este manuscrito.
- Al Dr. Blas Lotina H. y su grupo de investigación, en especial a Beatriz King D. Por la determinación de las pruebas biológicas.
- El personal de la Unidad de Servicios en apoyo a la investigación (USAI) por la determinación de los espectros de Infrarrojo, resonancia magnética nuclear y masas.
- La Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por ser la máxima casa de estudios de nuestro país.
- Los compañeros del Laboratorio de computo
- Todos y cada uno de los que me apoyaron durante la realización de esta tesis.

Quien no conoce nada, no ama nada.
Quien no puede hacer nada, no comprende nada.
Quien nada comprende, nada vale.

Cuanto mayor es el conocimiento inherente a algo,
más grande es el amor...

Paracelso.

Triste suerte la de la mal querida Química. Todos hablan mal de ella, pero pocos la conocen, la Química es de colores, tiene sabor y olor. Cabe en un matraz y en un reactor. Sabe dulce y salado. Huele a flor y a huevo podrido. Es algodón y acero. Es fría y caliente. Es imán y es chispa. Es campo y es urbe. Es pasado y futuro. Es electrón y supernova. Es esto y mucho más. Todo lo que se quiera, pero nunca un conjunto de jeroglíficos que hemos visto en aquellas clases donde el profesos saturaba el pizarrón con ese cúmulo de jeroglíficos indecifrables mal llamado Química.

Plinio Sosa.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1	
Antecedentes	
1.1 Antecedentes históricos	3
1.2 Importancia de calcio en seres vivos	7
1.3 Calcio en mitocondria	9
1.4 Rutenio	12
1.5 Compuestos de rutenio con puente oxo	14
1.6 Rutas de síntesis de complejos dinucleares	18
Capítulo 2	
Objetivos	
2.1 General	21
2.2 Particular	21
Capítulo 3	
Parte experimental	
3.1 Técnicas empleadas	22
3.2 Síntesis de compuestos	24
Capítulo 4	
Resultados y discusión	
4.1 Caracterización del compuesto Ru360	32
4.2 Caracterización del compuesto Rufen	54
Capítulo 5	
Conclusiones	73
Bibliografía	74

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación como se conoce actualmente nace en 1893 con Alfred E. Werner, químico suizo que obtuvo el premio Nobel de química en 1913.

Se han logrado grandes avances desde entonces, ya que los ámbitos en los que han encontrado aplicación los compuestos de coordinación se han extendido, hoy en día, tienen gran importancia en diversos sectores, como ejemplo en la industria se han empleado varios de ellos como catalizadores optimizando así diversos procesos químicos, tintes para productos textiles, etc. Además los compuestos de coordinación tienen aplicaciones prácticas en el área ambiental ya que algunos se emplean para la purificación, en tratamiento de agua y suelo, en metalurgia para la protección de superficies metálicas, análisis de trazas de metales, electro plateado, también en el área de la salud algunos compuestos de coordinación se adicionan en las formulaciones de fármacos, además en 1969 Rosemberg reporta la actividad citostática de un compuesto sintético de origen inorgánico que marcó la pauta de una nueva serie de compuestos, este compuesto fue el cisdiaminodicloroplatino(II), ahora conocido como cisplatino, dado el interés por tener agentes antitumorales análogos a este compuesto se encontró el cis-Ru(DMSO)₄Cl₂. Sin olvidar que existen sustancias biológicas que son compuestos de coordinación, claros ejemplos de esto son: La hemoglobina y clorofila fundamentales para la vida; en fin un sin número de aplicaciones útiles para el ser humano y muchas más que faltan por descubrirse.

Varios grupos de investigación han realizado estudios biológicos con compuestos de valencia mixta de rutenio, específicamente del rojo de rutenio, el cual ha sido foco de innumerables investigaciones, ya que es capaz de influir en distintos procesos biológicos. Uno de los más importantes, es su efecto en el transporte de calcio que se lleva a cabo en la membrana interna de la mitocondria de mamíferos, en donde la regulación de la concentración de calcio es punto clave del desencadenamiento de otros procesos celulares en los cuales la producción de energía en forma de ATP es el objetivo final.

Se ha encontrado que el compuesto más activo que inhibe el transporte de calcio a través de la membrana interna de la mitocondria es el compuesto dinuclear conocido como Ru360, el cual se ha denominado así por presentar en su espectro electrónico de UV-VIS una banda característica en 360 nm.

Para contribuir al entendimiento de los sistemas dinucleares, en este trabajo se presenta un estudio sobre dichos compuestos de rutenio; partiendo de la optimización de la síntesis del Ru360, el cual se empleará como materia prima para obtener un nuevo compuesto dinuclear con ligantes fenantrolina, al que denominaremos *Rufen*, enfatizando el trabajo experimental que se realizó para obtenerlos: síntesis y caracterización.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes históricos

En 1892 el botánico francés L. Margin utilizó por primera vez el compuesto de coordinación di- μ -oxo-bis[pentaaminrutenio(III)]tetraaminrutenio(IV) (figura 1.1.1) al que denominó *rojo de rutenio*, para teñir la pared celular y facilitar el estudio en microscopía óptica y electrónica, posteriormente se encontró que este compuesto se une a los muco-polisacáridos y a las pectinas de la pared celular, lo que actualmente ha permitido emplear este tipo de compuestos para visualizar tumores que frecuentemente producen una capa protectora de ácido hialurónico. En esta técnica, se utilizan isótopos ^{103}Ru y ^{97}Ru , la radiación γ producida se detecta, lo que permite localizar el tumor.

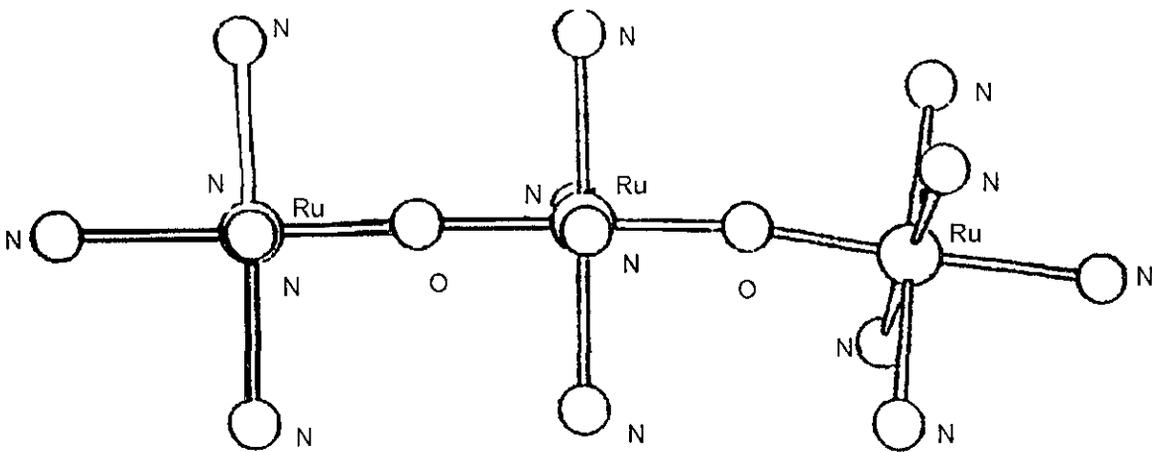


figura 1.1.1.- Estructura del catión di- μ -(oxo)bis[pentaaminrutenio(III)]tetraaminrutenio(IV). ¹

En 1971 Smith informó la estabilización de un compuesto análogo al *rojo de rutenio*,² la estructura de este complejo fue determinada por difracción de rayos X de monocristal. En la figura 1.1.2 se presenta la forma del catión $\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{en})_2(\text{NH}_3)_{10}^{6+}$.³ En dicho análogo el átomo de rutenio central, está coordinado a dos moléculas de etilendiamina, por otro lado las distancias de enlace Ru-O son de 1.85(4) y 1.89(4) Å para los átomos de rutenio central y terminal respectivamente. Esta diferencia es estadísticamente significativa pero no es considerada como un indicador de la localización de los estados de oxidación de los átomos de rutenio (III, IV, III).

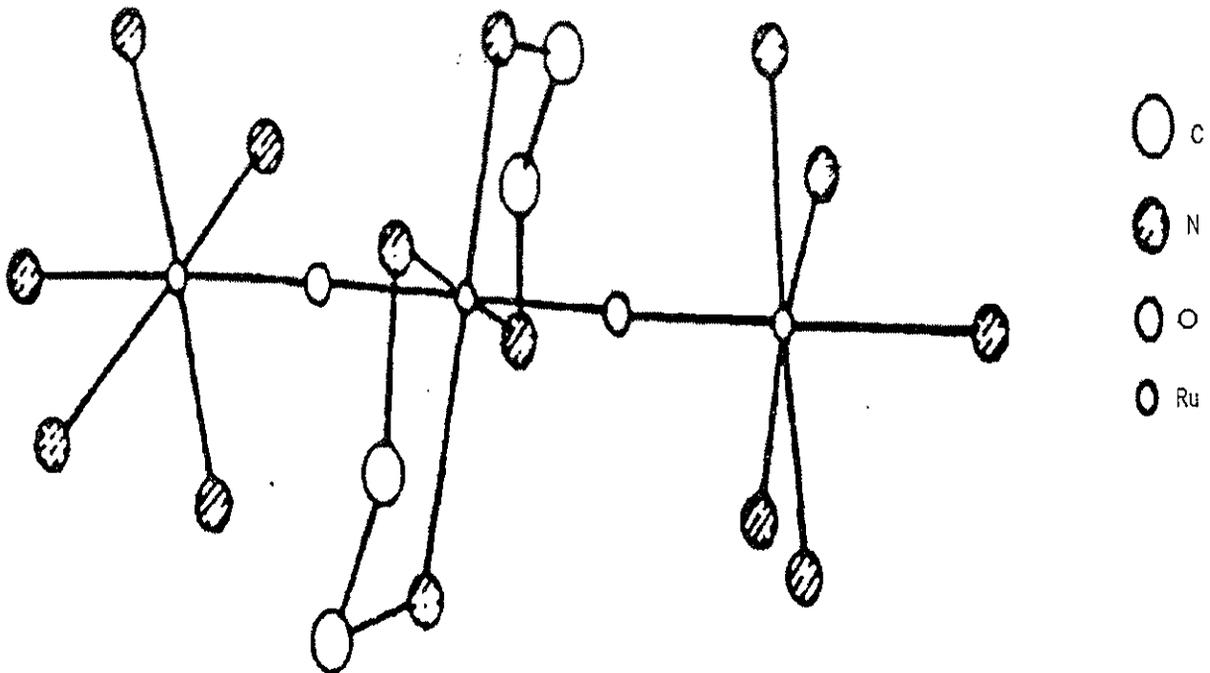


Figura 1.1.2.- Estructura cristalina del compuesto de coordinación $\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{en})_2(\text{NH}_3)_{10}^{6+}$.³

En 1980 se reportó la estructura cristalina del *rojo de rutenio* con cloruros como contraiones, y al realizar un análisis detallado del papel que desempeña el *rojo de rutenio* en sistemas vivos se encontró que interfiere en el transporte de Ca^{2+} a través de la membrana interna de la mitocondria; en una primera hipótesis del modo de interacción, se planteó la formación de un enlace específico del *rojo de rutenio* a sitios de unión del Ca^{2+} , sin embargo, al tomar en cuenta que los estudios realizados fueron hechos con *rojo de rutenio* comercial, el cual contiene gran cantidad de impurezas, tales observaciones invalidaron las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos anteriormente³.

Al separar la mayoría de las impurezas y verificar si alguna de ellas era la responsable de la inhibición del transporte de Ca^{2+} en la membrana interna de la mitocondria, se encontró un compuesto más activo, con fórmula química (μ -oxo)bis[trans-formiatotetraaminrutenio(III-IV)], dicho complejo ya había sido sintetizado por Fletcher en 1961⁴, y caracterizado 30 años más tarde⁵, se utilizaron varias técnicas de caracterización, incluida la espectroscopía electrónica de absorción donde el compuesto dinuclear anterior presenta un máximo de absorción en 360 nm, por ello se le denominó como *Ru360*.

Por el estudio de difracción de rayos X de monocristal, se observó que los cristales de forma hexagonal irregular y de color rojo oscuro corresponden al complejo dinuclear propuesto. Se observó que ambos metales (rutenios) están enlazados por un átomo de oxígeno que funciona como puente, los estados de

oxidación son III y IV para cada metal, El átomo central en el complejo se encuentra estabilizado en un arreglo geométrico de tipo octaédrico. La estructura química del **Ru360** se presenta en la figura 1.1.3.⁵

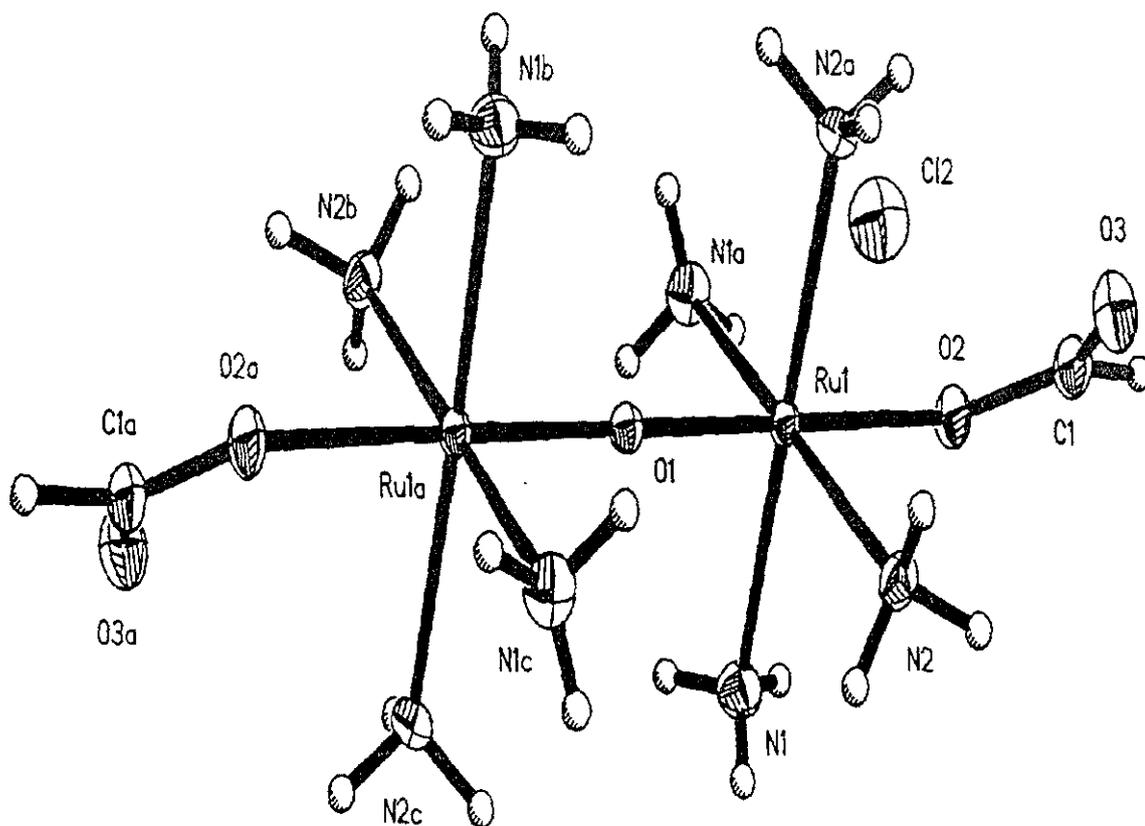


Figura 1.1.3 Estructura del compuesto $(\mu\text{-oxo})\text{bis}[\text{trans}\text{-formiatotetraaminrutenio(III-IV)}]$.⁵

Recientemente se encontró que la inhibición del transporte de calcio afectó la respiración celular, dicha inhibición causada por el rojo de rutenio es menor a la inhibición causada por el complejo dinuclear Ru360 el cual es 20 veces más potente; se ha propuesto que la inhibición tiene origen electrostático, por la neutralización de las cargas negativas de los fosfolípidos donde se coloca el rojo

de rutenio o bien el Ru360, es decir se unen a sitios específicos del acarreador de Ca^{2+} o bien simplemente el tamaño del complejo Ru360 es el adecuado para insertarse en el acarreador de transporte del Ca^{2+} .

1.2 Importancia del calcio en seres vivos

Actualmente se conoce que el calcio (Ca^{2+}) juega un papel determinante en procesos fisiológicos, siendo esencial para dar solidez a la estructura ósea y para acelerar la coagulación de la sangre, también se sabe que el Ca^{2+} desempeña un papel importante en las funciones nerviosas y la actividad muscular, por ello, si el nivel de Ca^{2+} en la sangre desciende por debajo de su nivel normal, el organismo comienza a tomarlo de la provisión contenida en los huesos, de ahí que se debiliten (figura 1.2.1)



Figura 1.2.1 Fotografía del debilitamiento óseo (Osteoporosis)

A medida que envejecemos, el acopio de calcio del organismo comienza a disminuir y se utilizan las reservas almacenadas en los huesos⁶.

La merma de calcio en el organismo se debe a varios factores, entre los cuales se tienen los siguientes:

- a) Se presta poca atención a un régimen alimenticio adecuado y no se comen suficientes productos ricos en calcio.
- b) El ejercicio físico regular favorece el desarrollo de huesos más fuertes y densos, pero pocos lo practican.
- c) El cuerpo no produce suficiente vitamina D, lo cual disminuye la capacidad de absorción de calcio.
- d) A lo anterior hay que añadir que después de la menopausia la mujer pierde el efecto protector de los estrógenos, y eso conduce a una pérdida de calcio óseo.⁷

Varios médicos sugieren para contrarrestar el déficit de Ca^{2+} en el cuerpo humano, una dieta rica en calcio; sin embargo, si la deficiencia es la absorción de calcio, entonces no importa cuanto exista en el organismo, pues no podrá tomarlo adecuadamente.

1.3 Calcio en la mitocondria

La mitocondria es un organelo de la célula, que se puede encontrar en dos formas: esférica y de bastoncillo. Está constituida por una doble membrana; la parte externa es lisa, mientras que la parte interna tiene pliegues en forma de crestas. Este organelo es el centro respiratorio de la célula, en su interior se produce la molécula de adenosintrifosfato (*ATP*), la cual es una fuente de energía indispensable para las funciones celulares.⁷ La síntesis del *ATP* se realiza a través del proceso metabólico que es oxidación de la glucosa (glucólisis).

En la actualidad se tiene interés por entender el mecanismo del transporte de Ca^{2+} y la forma en que se inhibe el transporte de éste a través de la membrana interna de la mitocondria, lugar donde se lleva a cabo el metabolismo oxidativo eucariótico. Se conoce que el Ca^{2+} interfiere en la transferencia de electrones desde el NADH citoplásmico hasta la cadena transportadora de electrones localizada en la membrana de la mitocondria,⁸ inhibiendo parte de la producción de energía en la célula, *ATP*.⁷

Por otro lado, en células vegetales un proceso biológico que se ve afectado por el compuesto *rojo de rutenio* dada su capacidad inhibitoria sobre el transporte de electrones que se lleva a cabo en la membrana del tilacoides; forma parte de la fotosíntesis⁹ (figura 1.3.1), el proceso de la fotosíntesis se lleva a cabo en los organelos celulares denominados cloroplastos, consta de dos fases: la fase luminosa y la fase oscura.

Un cloroplasto consta de una doble membrana, una externa y otra interna, separadas por un espacio intermembranal. El sistema interior del organelo, se denomina estroma, dentro del cual se encuentran una serie de sacos llamados tilacoide, donde se lleva a cabo la fase luminosa. Durante esta fase se deposita la energía solar bajo la forma de ATP y de NADPH. Estos dos compuestos representan los productos finales de la fase luminosa y son empleados para reducir el CO_2 durante la fase oscura, la cual se lleva a cabo en el estroma.

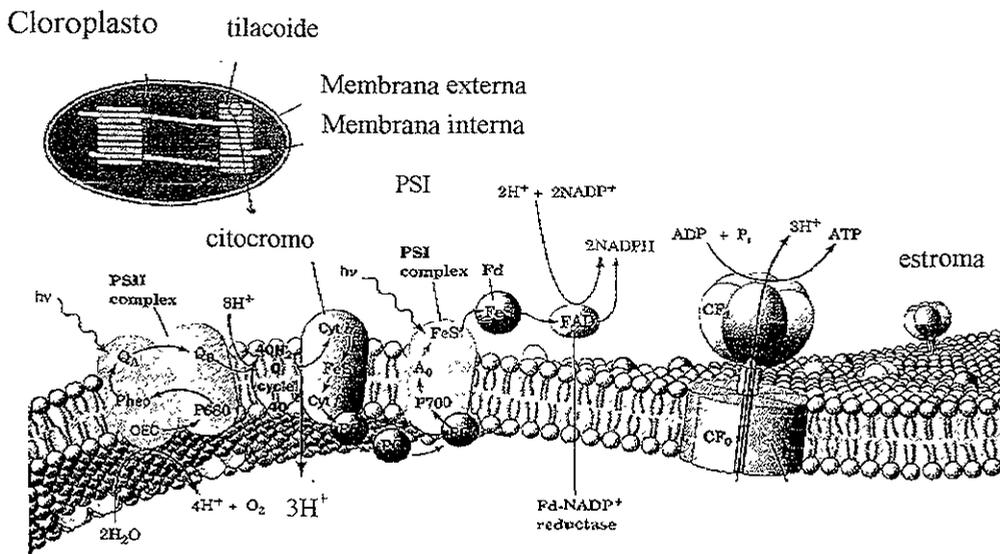


Figura 1.3.1 Proceso que forma parte de la fotosíntesis

Las reacciones de la luz son las que corresponden a la reacción de Hill o cadena transportadora de electrones. Cada cadena transportadora de electrones se considera como una unidad fotoquímica ó fotosintética y se compone de proteínas acarreadoras de electrones, pigmentos antena y un centro de reacción.

Las plantas superiores contienen dos fotosistemas, el fotosistema I y el fotosistema II, cada uno de los cuales contiene una molécula de clorofila en el centro de reacción. Se conocen dos centros de reacción en las plantas superiores, P₇₀₀ y P₆₈₀ para los fotosistemas I y II respectivamente.

Los dos fotosistemas operan en serie, de tal manera que el reductor primario del fotosistema II transfiere electrones a través de las proteínas acarreadoras de electrones al centro de reacción del fotosistema I.

La pérdida de un electrón en la molécula deja una carga neta positiva que se neutraliza con un electrón proveniente de alguna molécula donadora. En el fotosistema II (P₆₈₀) los protones provienen de la oxidación del agua, mientras que en el fotosistema I la molécula donadora de electrones es la plastoquinona.

El electrón necesario para la reducción de P₆₈₀ proviene de la fotólisis del H₂O. De tal manera, que dos moléculas de H₂O se fotolisan generando cuatro electrones, cuatro protones y una molécula de oxígeno.



La evidencia experimental obtenida hasta ahora a través de diversos estudios muestran que el *rojo de rutenio* actúa de manera diferente a nivel del transporte de calcio en mamíferos y vegetales, pero ¿qué pasará con el compuesto Ru360, tendrá el mismo efecto?

Para contestar estas interrogantes y esclarecer el mecanismo por el cual se inhibe el transporte de Ca^{2+} a través de la membrana interna de la mitocondria, además de dilucidar el mecanismo de inhibición de la transferencia electrónica en el proceso fotosintético, nuestro grupo de investigación ha realizado estudios biológicos con compuestos de rutenio de valencia mixta, similares al *rojo de rutenio*.

El propósito de este trabajo es desarrollar nuevos conocimientos químicos sobre sistemas dinucleares de rutenio como el *Ru360*.

1.4 Rutenio

El rutenio (Ru) con el rodio (Rh) y el paladio (Pd), integran la segunda triada del grupo 18 de la tabla periódica; es un metal de transición, cuya configuración electrónica en estado basal es $[\text{Kr}]4d^75s^1$. En la naturaleza se le encuentra unido al iridio (Ir), osmio (Os), paladio y rodio, en un 0.6% al platino (Pt) nativo; el rutenio es de color blanco grisáceo, quebradizo, forma iones y compuestos coloridos, se le puede encontrar con los siguientes estados de oxidación (+2, +3, +4, +5, y +6).¹⁰

Algunos de los compuestos de rutenio son utilizados como catalizadores, por ejemplo $[\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16})]_2$ es catalizador en la polimerización del butadieno.¹¹

La historia del rutenio realmente empieza en 1804, sin embargo antes de esto Fourcroy y Vauquelin observaron que una solución azul se formaba cuando ciertas soluciones de metales de platino fueron tratadas con zinc. En ese entonces se asignaron a residuos de iridio.¹²

En 1827 G.W. Osann anuncia el descubrimiento de tres nuevos metales: "pluran, ruthen y polin", que encontró como residuos en la obtención del platino; Berzelius dijo que sólo eran óxidos de iridio.⁸ Posteriormente en 1840 Claus examinó los residuos y encontró que una parte era insoluble en agua regia, él propuso nuevamente que se trataba de un nuevo elemento (metal), al cual dio el nombre de Rutenio en honor a Osann, quien era nativo de Rusia, (*Rutenia* significa *Rusia* en latín medieval).¹²

Entre algunas de las propiedades químicas del rutenio, se conoce que a bajas temperaturas y al contacto con el aire no reacciona pero, si se eleva la temperatura se oxida rápidamente formando el RuO_2 .

El metal Ru° es insoluble en agua regia, sin embargo si adicionamos perclorato de potasio ocurre una oxidación explosiva; por otro lado con hidróxido de potasio se forma el K_2RuO_4 , siendo acelerada esta reacción con una disolución acuosa de Na_2O_2 o $\text{K}(\text{ClO}_3)$, finalmente al burbujear $\text{Cl}_{2(g)}$ o $\text{Br}_{2(g)}$ da los respectivos halogenuros de $\text{Ru}(\text{III})$.¹⁰

1.5 Compuestos de rutenio con puente "oxo"

En la química de coordinación se describen las propiedades de compuestos o complejos constituidos por un centro metálico (M^{n+}), que se comporta como un *ácido de Lewis* capaz de aceptar pares de electrones que son donados por una base de Lewis, conocida como ligante (**L**).¹³ De acuerdo a lo anterior, existen infinidad de compuestos de coordinación, en este trabajo son de interés aquellos complejos que se encuentran formados por más de un centro metálico (polinucleares), en estos complejos, los metales regularmente se encuentran unidos entre sí por átomos o moléculas que sirven como puente por ejemplo: OH^- , Cl^- , NO_2 , O^{2-} , entre otros⁹. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el μ -nitrido-bis[acuatetraclororutenato(IV)] cuyo átomo puente es N. (Figura 1.5.1).¹⁴

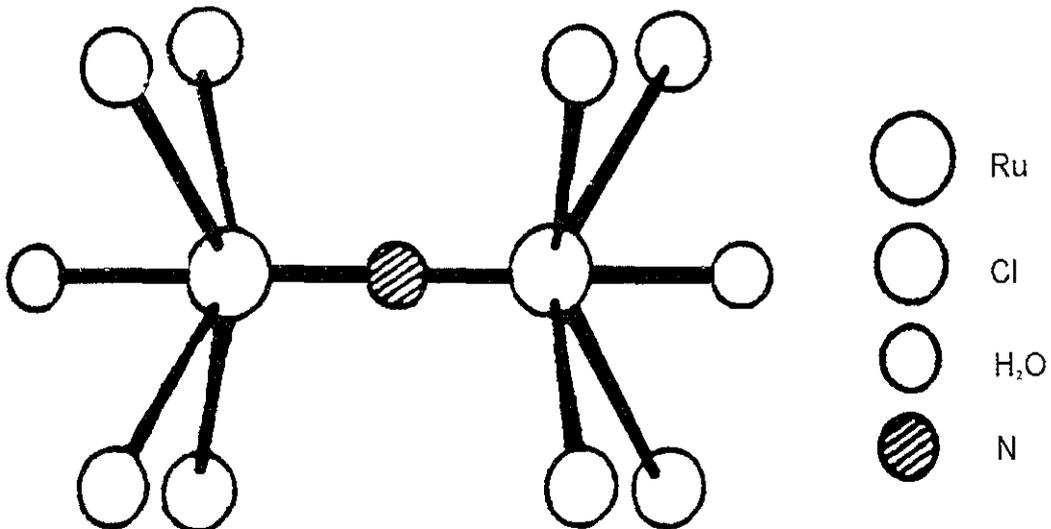


Figura 1.5.1 Estructura del anión $K_3[Ru_2NCl_8(H_2O)_2]^{14}$

Este complejo es diamagnético y la forma de empaquetamiento cristalino es monoclinico; los átomos de cloro están colocados espacialmente en la molécula de forma eclipsada y la distancia entre Ru-N es de 1.72 Å.

Los complejos que poseen un átomo de oxígeno como puente (puente oxo) son de particular interés para este trabajo.

Se han sintetizado algunos compuestos dinucleares de rutenio unidos por un átomo de oxígeno como: El hexafluorofosfato de μ -oxo-bis[clorobis(2,2'-bipiridinrutenio(IV-III))], este es un complejo inestable de color café que al reducirse en presencia de $\text{Cl}_{2(g)}$ o Ce(III) ,¹⁵ forma el complejo poco estable μ -oxo-bis[clorobis(2,2'-bipiridinrutenio(III-III))][PF_6]₂, además se encontró por voltamperometría cíclica que la reducción del complejo Ru(III)-Ru(III) a Ru(III)-Ru(II) es factible con -0.32 V pero al tratar de aislar este compuesto se produce una segunda reducción a Ru(II) destruyendo la estructura dinuclear y estabilizando el complejo mononuclear $\text{Ru(bipy)}_2\text{Cl}_2^{2+}$ lo mismo sucede con $[(\text{bipy})_2(\text{NO}_2)\text{Ru-O-Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^{3+}$ estabilizando el compuesto $\text{Ru(bipy)}_2(\text{NO}_2)_2^{2+}$. De acuerdo con esto los complejos dinucleares de Ru con estados 3+ y 4+ unidos por un puente oxo Ru(III)-O-Ru(IV) son estables y se reducen fácilmente a Ru(III)-O-Ru(III) el cual también es estable, pero esta estructura dimerica es factible que se reduzca a Ru(III)-O-Ru(II) la cual no es estable y rápidamente se reduce el Ru(III) a Ru(II) y forma el complejo mononuclear respectivo.¹⁵

Los espectros electrónicos muestran que hay claras diferencias entre el complejo dinuclear con dos rutenios (III), $[(bipy)_2ClRu-O-RuCl(bipy)_2]^2$ y el complejo monomérico $[RuCl_2(bipy)_2]^+$, siendo más intensas las bandas de absorción en la transferencia de carga de los complejos dinucleares, es decir, se tiene un mayor coeficiente de absorptividad molar de los dímeros que en los monómeros,¹¹ lo mismo sucede con el dinuclear $[(bipy)_2(NO_2)_2Ru-O-Ru(NO_2)_2(bipy)_2]^{2+}$ y el mononuclear $Ru(NO_2)_2(bipy)_2^+$ (Figura 1.5.2)¹⁶

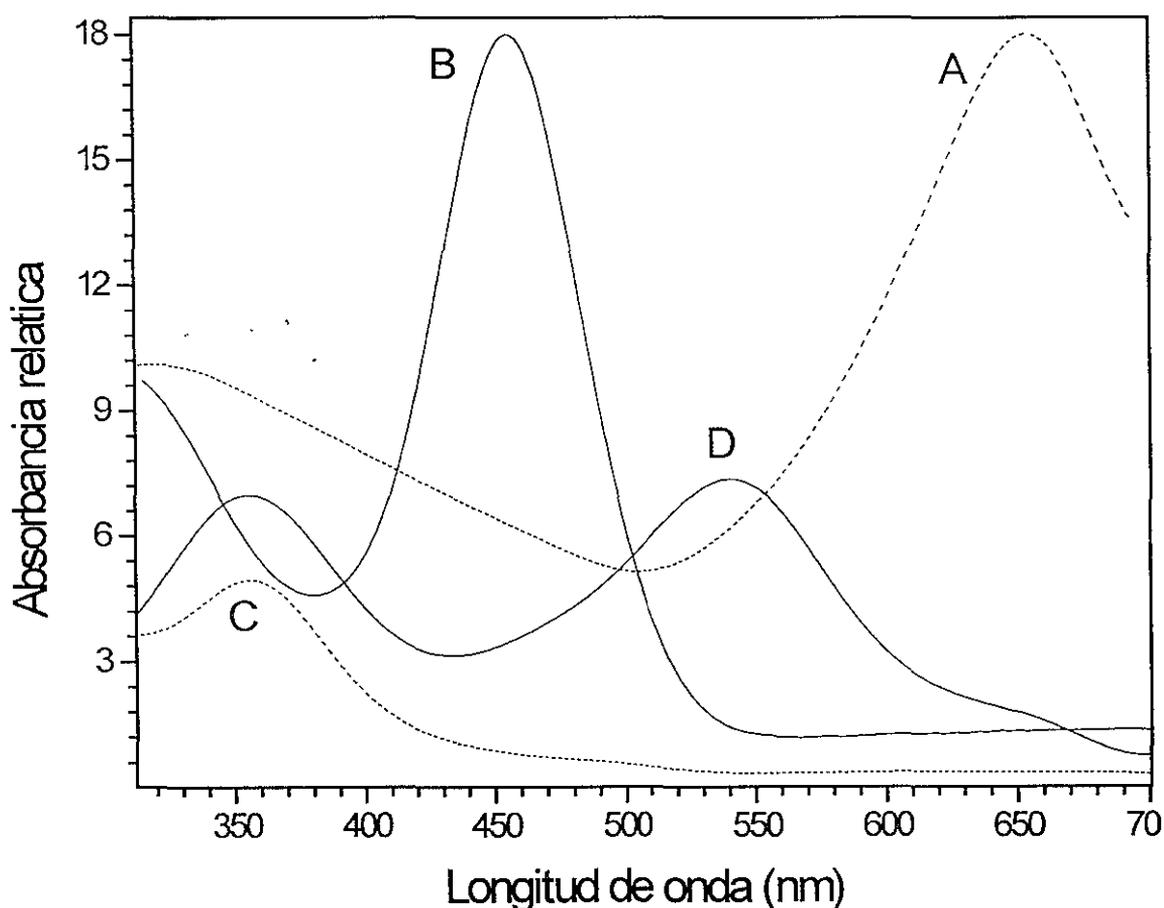


Fig 1.5.2 Espectro electrónico de A $[(bipy)_2ClRu-O-RuCl(bipy)_2]^{2+}$, B $[(bipy)_2(NO_2)_2Ru-O-Ru(NO_2)_2(bipy)_2]^{2+}$, C $RuCl_2(bipy)_2^+$, D $Ru(NO_2)_2(bipy)_2^+$.¹⁷

Un primer esquema cualitativo de orbitales moleculares basado en el modelo de Dunitz y Orgel fue propuesto por Meyer para el ion lineal $[\text{Cl}_5\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}-\text{Cl}_5]^{4-}$ (Figura 1.5.3); Los compuestos con puente oxo M-O-M, tienen una corta distancia de enlace, por lo que existe la posibilidad de encontrar un fuerte traslape de los orbitales d del metal con los orbitales π_p del ligante, es decir, se tiene la combinación de los orbitales triplemente degenerados (t_{2g}) de los metales y los orbitales p_x y p_y del oxígeno, lo anterior se ve más favorecido si el ángulo de enlace M-O-M es de 180° ; sin embargo este ángulo en la mayoría de los casos se encuentra restringido por el tipo de ligantes que estén coordinados al metal. ¹⁵

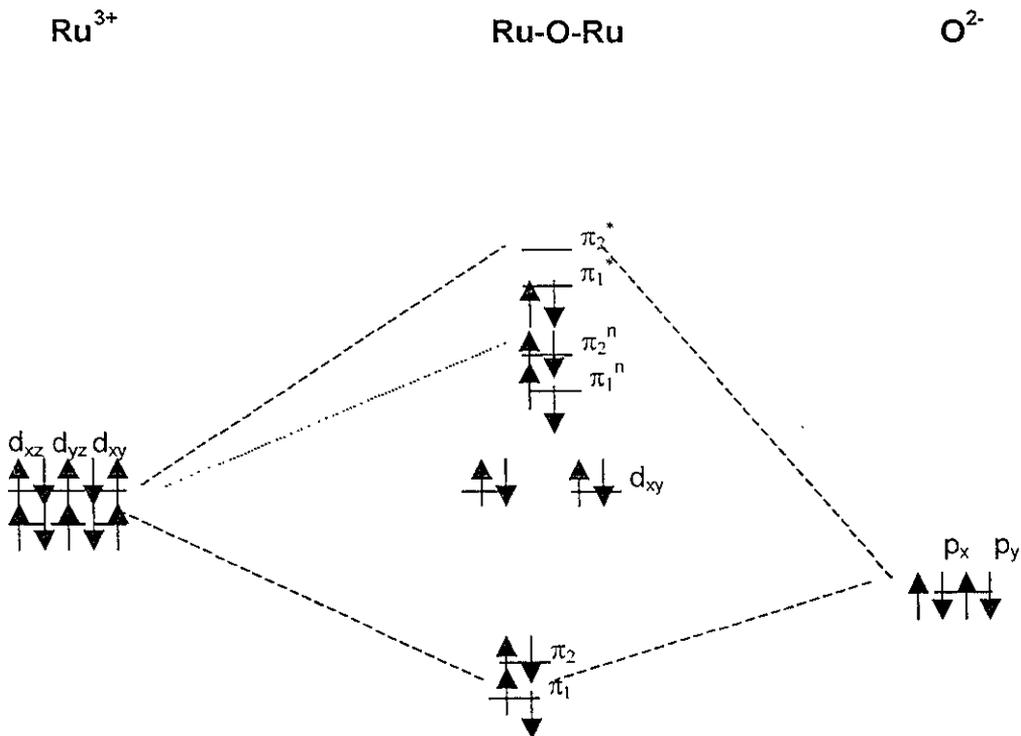


Figura 1.5.3 Diagrama cualitativo de orbital molecular de la interacción $d-\pi$ de un complejo del tipo M-O-M ¹⁷

Se tienen evidencias de que espectros de IR de complejos dinucleares con un puente oxo en la forma M-O-M donde el ángulo formado entre los tres núcleos se aproxima a 180°, presentan una banda de vibración de alargamiento asimétrica (ν_{as}) en el intervalo 800-900 cm^{-1} . La desviación del ángulo de 180° del enlace M-O-M hace más asimétrica la molécula, disminuyendo la frecuencia de vibración, en algunos casos se encuentra cercano a (c.a) 750 cm^{-1} . La frecuencia de alargamiento simétrica (ν_s) se localiza en el intervalo de 200-500 cm^{-1} .¹⁸

Esto se aplica cuando se realiza un estudio de los compuestos μ -oxo-bis[pentaclororutenato(IV)] ($M_4(\text{Ru}_2\text{OCl}_{10})$) donde M = K, Rb o Cs^{19,20} detallando la espectroscopía de absorción electrónica, de infrarrojo y resonancia Ramman, ya que dentro de los resultados de IR, se observan para el compuesto $\text{K}_4(\text{Ru}_2\text{OCl}_{10})$ bandas asignadas a las vibraciones $\nu_{as}(\text{Ru-O-Ru}) = 887\text{cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{Ru-O-Ru}) = 256.2\text{cm}^{-1}$.¹⁹ De aquí que de compuestos informados en la literatura como los anteriores se concluye que la región de 800-900 cm^{-1} es útil para identificar la formación de complejos dinucleares con puente oxo.

1.6 Rutas de síntesis de complejos dinucleares de rutenio con puente oxo

Para la síntesis de estos compuestos se emplearon diferentes rutas, las cuales se resumen en el esquema siguiente, figura 1.6.1.²¹

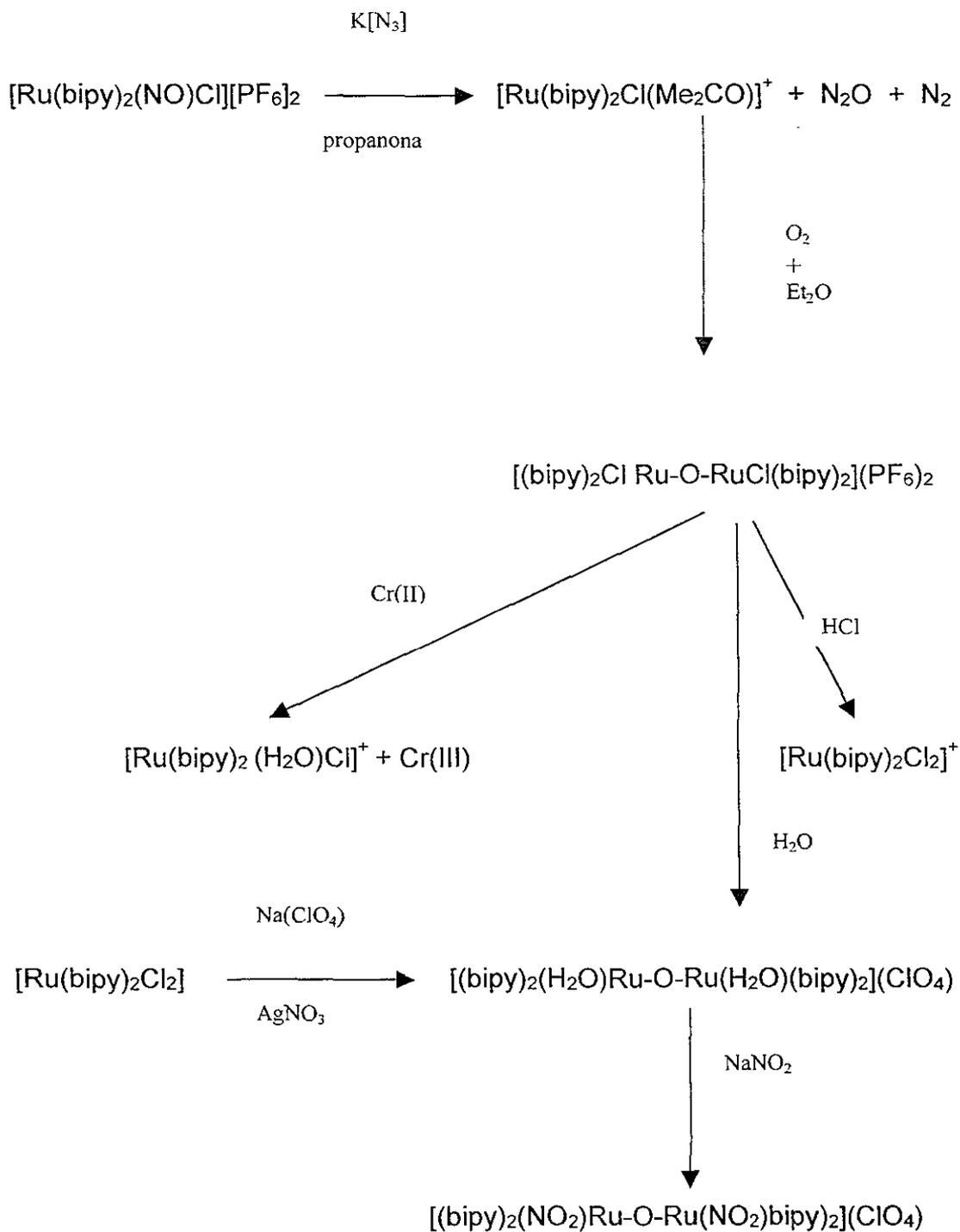


Figura 1.6.1 Rutas de síntesis para compuestos diméricos.²¹

En la literatura²² existen varios complejos dinucleares de rutenio, sin embargo, en pocos casos se conoce con certidumbre la estructura correcta de éstos, a continuación se presentan algunas características de un compuesto dinuclear de rutenio con puente oxo. Por medio de la difracción de rayos X se determinó la estructura del complejo $[(bipy)_2(NO_2)Ru-O-Ru-(NO_2)(bipy)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (figura 1.7.1). De la vista en perspectiva de este compuesto se observa la presencia del puente oxo entre los dos metales.

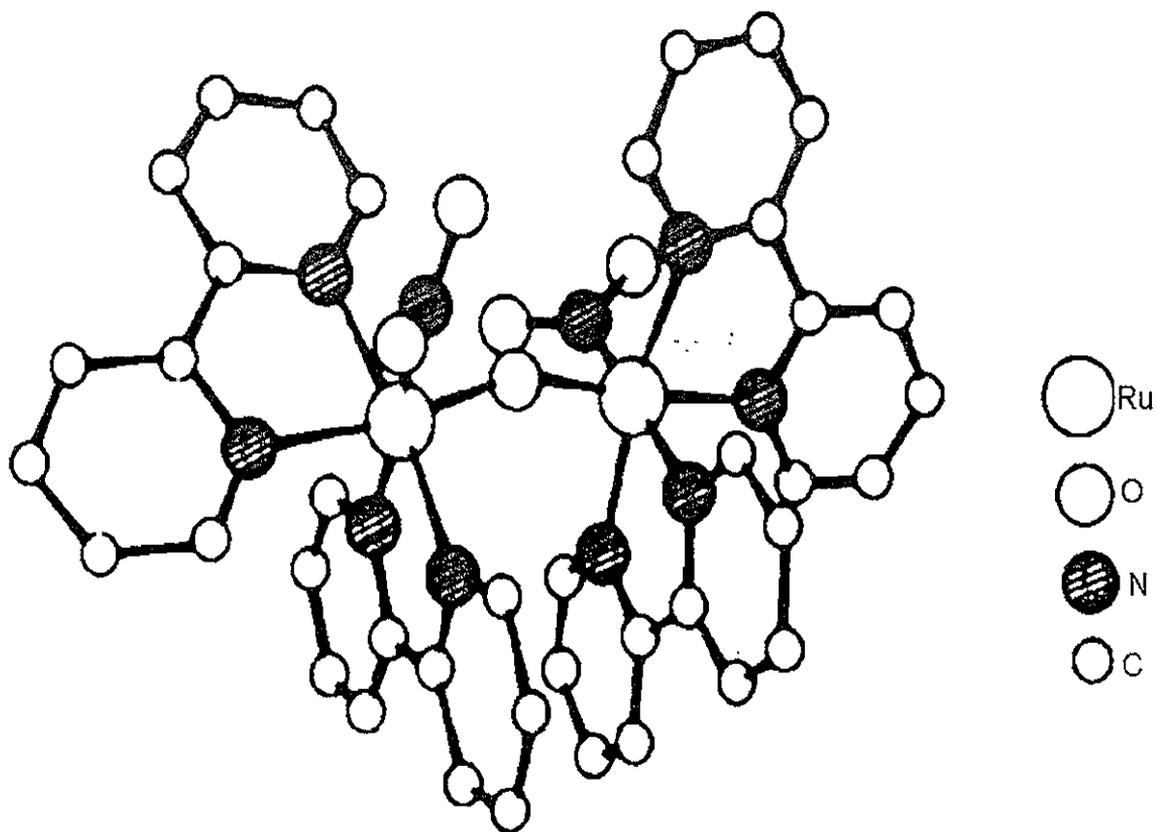


Figura 1.7.1.- Vista en perspectiva del catión $[(bipy)_2(NO_2)Ru-O-Ru-(NO_2)(bipy)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$.²²

Los parámetros de rayos X que se informan se tiene que la distancia del enlace Ru-O, se encuentra en el intervalo de 1.87 Å a 1.89 Å y el ángulo formado por Ru-O-Ru es de 157.2°. La forma de empaquetamiento es monoclinico.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

 Contribuir al conocimiento de la Química de Coordinación sobre complejos dinucleares de rutenio unidos por un puente oxo.

Para lograr este objetivo, diseñamos los objetivos particulares siguientes:

2.2 Objetivos particulares

 Optimizar la síntesis del compuesto

(μ -oxo)bis[trans-formiatotetraamminrutenio(III-IV)]Cl₃, Ru360.

 Sintetizar compuestos análogos a Ru360, con fenantrolinas.

 Realizar la caracterización de cada uno a través de Análisis Elemental, utilizando técnicas espectroscópicas como infrarrojo, UV-VIS en sólido y en solución, resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C y difracción de rayos X donde sea posible, determinar la susceptibilidad magnética de los compuestos a temperatura ambiental

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Técnicas empleadas

Análisis Elemental (a.e)

Los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno para los compuestos seleccionados, fueron determinados en el laboratorio de microanálisis del departamento de Química en la University College of London y en la D.E.Pg. de la Facultad de Química de la UNAM, en un equipo para análisis elemental Fisons Instruments modelo EA 1108.

Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros de absorción de IR se realizaron en el equipo de infrarrojo Perkin-Elmer Modelo 1320 en la D.E.Pg., en la Unidad de servicios de apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se determinaron en un espectrómetro Varian Unity 300, a 300 MHz, en la Unidad de servicios de apoyo a la investigación de la Facultad de Química de la UNAM.

Espectroscopía de absorción electrónica

Los espectros de absorción electrónica del ultravioleta-visible (uv-vis) de los compuestos, se determinaron en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452A con arreglo de diodos y en un espectrofotómetro Cary 5E UV-VIS-NIR de la D.E.Pg. de la facultad de Química de la UNAM.

Susceptibilidad magnética

Se utilizó una balanza de susceptibilidad magnética de la división Johnson Matthey de la D.E.Pg. en la Facultad de Química de la UNAM.

La expresión matemática²³ que se utiliza es la siguiente:

$$\chi_M = N^2 \mu^2 / 3RT$$

donde N es el número de Avogadro, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y μ es expresado en magnetones de Bohr (MB), despejando de la ecuación anterior se llega a:

$$\mu = 2.84 (\chi_M T)^{1/2}$$

Difracción de rayos X

Las dimensiones de las celdas cristalográficas reportada en el presente trabajo, se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens P4/PC, empleando radiación de grafito cromatizada de Mo-K α ($\lambda=0.71073$ Å) en el Instituto de Química de la UNAM .

Reactivos

Las materias primas tricloruro de rutenio trihidratado $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ácido clorhídrico al 37% p/v, hidróxido de amonio (NH_4OH), alcohol etílico, formiato de amonio y fenantrolina fueron obtenidas de Aldrich Co.

3.2 Síntesis de compuestos

3.2.1 a Síntesis del compuesto (μ -oxo)bis[transformiatotetraamminrutenio(III-IV)] (RU360)

La síntesis consiste en disolver 25 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una disolución 1:4 de EtOH/HCl, posteriormente se calienta a 90°C durante 1 hora, después se deja reposar hasta alcanzar la temperatura ambiental. En la campana de extracción se adicionan lentamente 2 ml de NH_4OH concentrado, manteniendo la mezcla de reacción en agitación durante 1 h (figura 3.2.1.1).

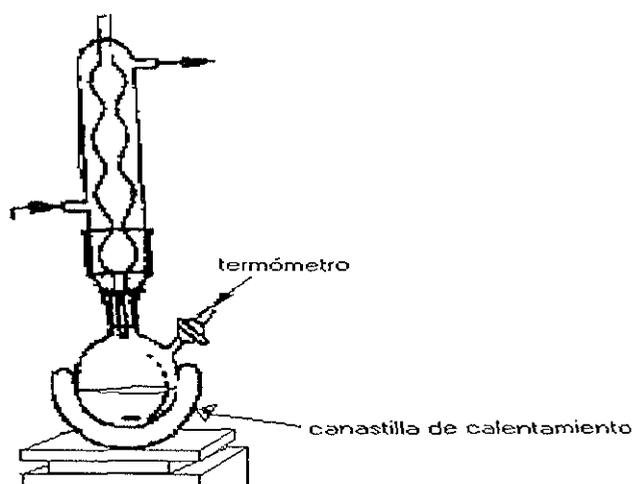


Fig. 3.2.1.1 Esquema de reacción.

La disolución anterior se deja reposar 4 horas, después de este tiempo, el precipitado negro se separa por centrifugación, dicho precipitado se disuelve en una disolución 12 N de NH_4OH y se coloca en reflujo por 1 hora; se disminuye el calentamiento a 45°C y se deja reaccionar por 12 h más, a la mezcla de reacción se le ajusta el pH a 5.5 con HCl , para evitar la formación de compuestos trinucleares. El precipitado formado se separa decantando la solución y se redisuelve en una disolución de formiato de amonio 0.2 M.

Para separar el Ru360 de la mezcla de reacción se emplea la cromatografía de intercambio iónico.

Los iones de soluto, de carga opuesta a los contenidos en la fase estacionaria, son atraídos por fuerzas electrostáticas, en otras palabras en la cromatografía de nuestro interés la fase móvil esta compuesta por el *eluyente*. A la disolución que emerge de la columna se denomina *eluato*. El proceso que consiste en hacer pasar un *líquido* a lo largo de una columna se le llama *elusión*.

La fase estacionaria que se utilizó en la purificación del Ru360 fue la carboximetil celulosa, ésta se puso en equilibrio con una disolución de formiato de amonio 0.2 M [$\text{NH}_4(\text{HCOO})$] (formación de una suspensión). Una vez que se ha equilibrado la fase estacionaria; se vierte la suspensión por la pared de la columna, dirigiéndola con una varilla de vidrio tal como se muestra en la figura

3.2.1.2



Fig. 3.2.1.2 La fase estacionaria debe verterse cuidadosamente por la columna

Cuando la totalidad de la suspensión se ha vaciado en la columna, se deja reposar para homogeneizar hasta adquirir la apariencia de una capa de nieve fina.

La disolución de la mezcla de reacción se aplica con una pipeta de manera uniforme alrededor de la pared de la columna. Posteriormente se eluye la columna con un gradiente de concentración de disoluciones de *formiato de amonio* de 0.2 a 0.6 M. La elución se inicia con la disolución menos concentrada de formiato de amonio; de cada una de las eluciones se obtiene una fracción (disolución).

Se utiliza la espectroscopía electrónica para monitorear las diferentes fracciones obtenidas a través de la cromatografía.

Es importante mencionar que al controlar el pH de la disolución en 5.5 se disminuye la probabilidad de formar complejos trinucleares factor que genera un incremento en el rendimiento de la reacción de formación del complejo *Ru360*.

El espectro que se obtiene de la 4ª fracción, etapa en la cual se utilizó la concentración 0.4 M de formiato de amonio se presenta en la figura 3.2.1.3

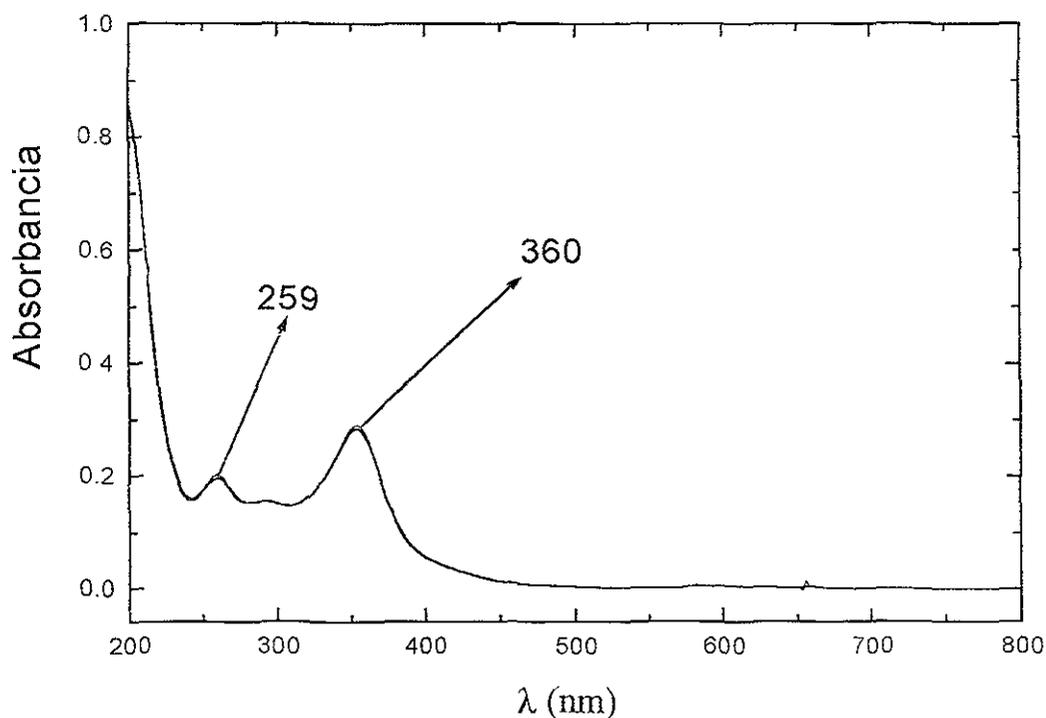


Fig. 3.2.1.3 Espectro electrónico en etanol del complejo *Ru360* de color verde.

La fracción que contiene el *Ru360*, se lleva a sequedad utilizando la técnica de liofilización; se obtiene el producto, el cual es un sólido de color verde, junto con la sal de formiato de amonio, sin embargo, esta sal blanca fue extraída del producto después de lavar varias veces con etanol anhidro.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de cristales se utiliza el método de evaporación lenta del disolvente; después de cinco meses se observa la formación de cristales del complejo *Ru360*.

El análisis elemental encontrado concuerda satisfactoriamente con el análisis elemental del complejo *trans- μ-oxo-[Ru₂O(NH₃)₈(HCOO)₂]Cl₃ (Ru360)* calculado.

	%C	%N	%H
Calculado	4.36	20.34	4.76
Experimental	4.76	20.68	4.13

3.2.1b Pruebas biológicas del Ru360.

Los estudios biológicos fueron realizados en el grupo de investigación del Dr. Blass Lotina Hensen en el departamento de Bioquímica Vegetal en el laboratorio 115 del conjunto E de la Facultad de Química.

Para la elaboración de dichos estudios cuentan con una metodología ya establecida que consta de las siguientes actividades:

Aislamiento de cloroplastos

Los cloroplastos se obtuvieron a partir de 30 g de hojas de espinacas frescas sin rupturas ni manchas amarillentas. Las hojas se lavaron con suficiente agua destilada para eliminar la tierra, se les removió la nervadura central y el ápice. Posteriormente, se fragmentaron y se colocaron en el vaso de una licuadora previamente enfriado, conteniendo 150 mL de medio para aislar cloroplastos, se homogenizó en la licuadora y se filtró a través de 4 capas de gasa y el filtrado se centrifugó a 4000 rpm durante 5 min a 4°C. Por último, el sobrenadante se desechó y el sedimento se resuspendió en 1 mL del medio de aislamiento.

Medición de la velocidad del transporte de electrones

La determinación de la velocidad del transporte de electrones se evaluó indirectamente al monitorear la producción de oxígeno que se libera durante la fotólisis del agua con un oxímetro YSI y un electrodo Clark; en este electrodo de platino el O_2 es reducido H_2O . Si el electrodo de platino, se mantiene a 0.7 V negativo respecto al de referencia (Ag/AgCl), circulará una corriente eléctrica directamente proporcional a la concentración de O_2 que se libera o consume en la disolución. La captación de oxígeno es considerada como un parámetro para determinar el transporte de electrones total en la cadena redox.

Para llevar a cabo la determinación del transporte de electrones se determinó una velocidad de control y se compara con la velocidad obtenida al

adicionar el Ru360 con la siguiente ecuación:

$0.4 \mu_{\text{equivalentes}} \text{ de } K_3[Fe(CN)_6] / X_t \cdot X_p / 1 \text{ min} \cdot 60 \text{ min/h} \cdot 1/0.06 \text{ mg de clorofila}$

donde X_p es la pendiente obtenida de los trazos problema, X_t es la altura de la curva obtenida en cm al consumirse $0.4 \mu_{\text{equivalentes}}$ de $K_3[Fe(CN)_6]$ al minuto de iluminación.

Medición de la velocidad de síntesis de ATP

La síntesis de ATP se determinó registrando los cambios de pH en el medio de reacción, para lo cual se empleo un potenciómetro Corning de escala expandida. El voltaje generado por los cambios de pH se transdujo en un registrador gráfico Wilson. El cambio de pH en el medio de reacción se determinó después de un periodo de iluminación de 1 minuto. La velocidad de síntesis de ATP se calculó de la siguiente manera:

$V = AH/C$, donde :

V es la velocidad de síntesis de ATP

A son μmoles de H^+ usados en la titulación de KOH/altura de la curva en cm

H es la altura de la pendiente de la curva obtenida en cm al minuto de iluminación

C es concentración de clorofila empleada.

3.2.2 Síntesis del compuesto (μ -oxo)bis(trisfenantrolinarutenio(III-III))
Rufen

Se disuelven 30 mg de Ru360 en EtOH a 40°C, teniendo una solución de color verde después, se adiciona a esta disolución 140 mg de fenantrolina (1:4) y se coloca a reflujo por 6 h.

La disolución cambia a un color café, a esta solución se le vierte otra disolución concentrada de NaPF₆ para inducir la formación de un precipitado.

El sólido obtenido (90 mg) es de color café el cual se lavó con etanol frío para eliminar el exceso de fenantrolina.

El punto de fusión del precipitado café es de 322 ° C.

El rendimiento fue del 81%

El análisis elemental encontrado es:

	%C	%N	%H
Experimental	45.58	8.86	2.87
Calculado	46.02	8.94	2.57

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del compuesto

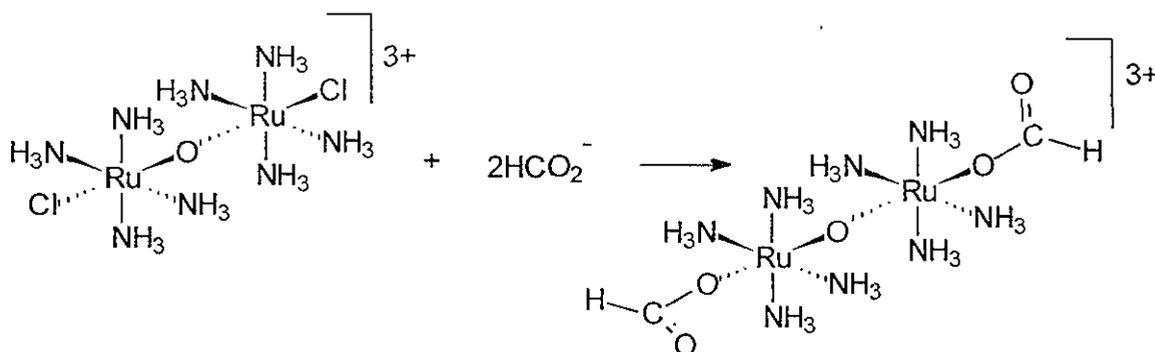
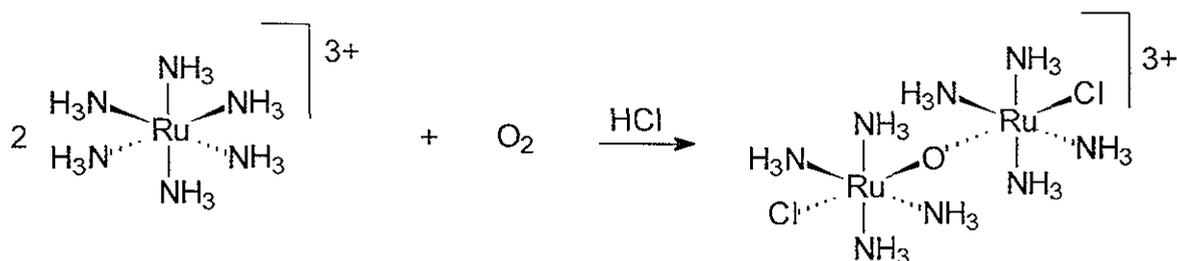
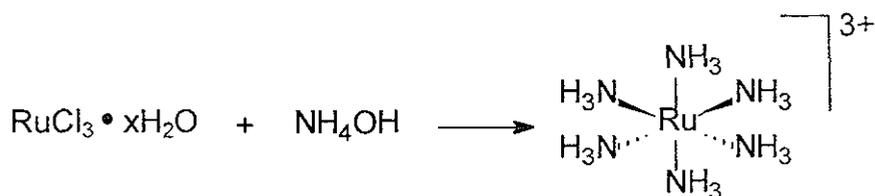
(μ -oxo)bis[transformiatotetraamminrutenio(III-IV)]



Ru360

En la síntesis de este complejo se observó que: el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos, las condiciones de reacción y la purificación tienen un papel determinante en el rendimiento. El porcentaje de rendimiento que se informa en la literatura⁴ es del 6%, mientras que en este trabajo se obtuvo un 30% de rendimiento. Esto se logró incrementando el tiempo de reacción, en uno de los pasos para obtener Ru360, con respecto al reportado obteniendo así mayor cantidad del precipitado negro el cual se puede recolectar decantando o bien filtrando la solución y no a través de centrifugación. Además es importante mencionar que al controlar el pH de la disolución en 5.5 se disminuye la probabilidad de formar complejos trinucleares, factor que genera un incremento en el rendimiento de la reacción de formación del complejo Ru360.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la síntesis de este compuesto pueden ser esquematizadas como sigue:



Se sabe que no existe reacción química donde la conversión de reactivos a productos sea del 100%, ya que se encuentran involucrados diversos equilibrios que conducen a la formación de varios subproductos. En el caso de la síntesis del *Ru360*; el producto está acompañado de otros complejos mono y polinucleares, entre otras sustancias (materia prima), de ahí la importancia de aislar y purificar el *Ru360*.

En la figura 4.1.1 se muestra el espectro de absorción en etanol de la *mezcla de reacción*.

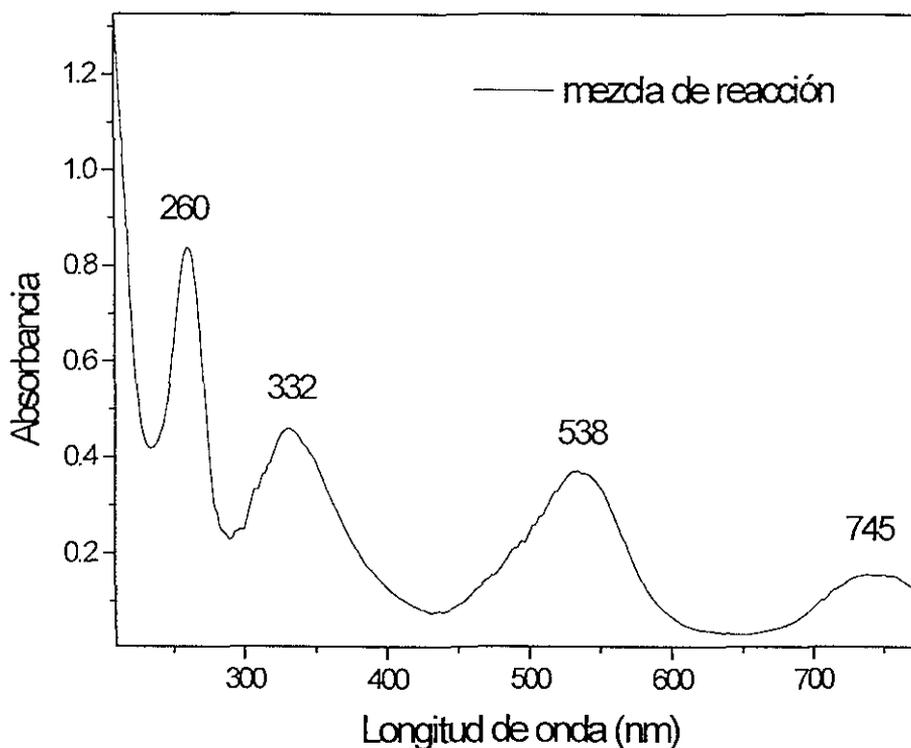
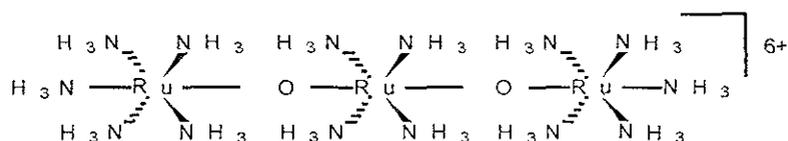


Fig. 4.1.1 Espectro electrónico en disolución de la mezcla de reacción

Los distintos máximos de absorción, de acuerdo con lo informado en la literatura son la respuesta de las transiciones electrónicas y transferencias de carga de los compuestos estabilizados entre las cuales podría estar oculta la del Ru360 bajo la banda en 332 nm la cual es muy ancha.

Por ejemplo se ha encontrado en la literatura que la banda de absorción en 538 nm es característica del rojo de rutenio



y los máximos de absorción localizados por debajo de 260 nm (a mayor energía), son representativos del complejo mononuclear $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Una vez que se realizó la purificación del compuesto Ru360 a través de la cromatografía de intercambio aniónico, se obtuvo este compuesto de la 4^a fracción en la que se utilizó la concentración 0.4 M de formiato de amonio.

El espectro de absorción electrónica que se obtiene de esta fracción se presenta en la figura 4.1.2

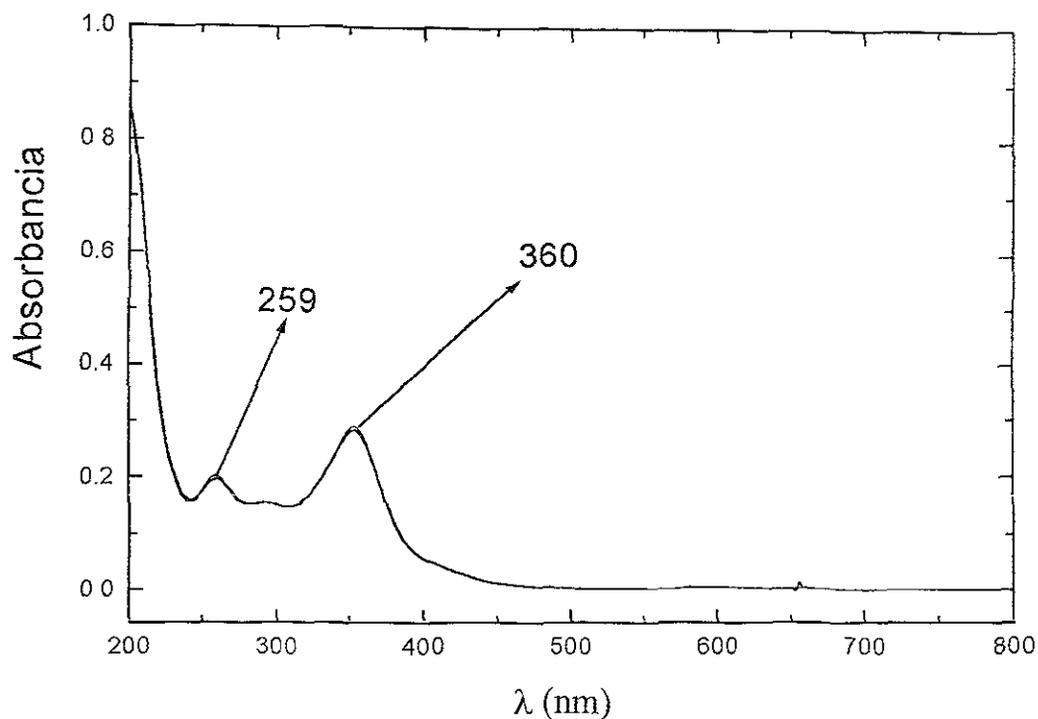


Fig. 4.1.2 Espectro electrónico en etanol del complejo *Ru360* de color verde.

La fracción que contiene el *Ru360*, se lleva a sequedad utilizando la técnica de liofilización; se obtiene el producto, el cual es un sólido de color verde, junto con la sal de formiato de amonio.

Es necesaria la caracterización de este compuesto ya que será empleado como materia prima para la siguiente síntesis, además de haberse encontrado que el compuesto *Ru360* publicado es de color rojo, mientras que el que obtuvimos es de color verde.

Los resultados de análisis elemental del μ -oxo-[Ru₂O(NH₃)₈(HCOO)₂]Cl₃, fueron determinados por duplicado sobre la muestra recristalizada. En la tabla 4.1.1 se muestran los % de C, H y N tanto calculados como experimentales del *Ru360*.

Tabla 4.1.1- Análisis elemental del complejo (*Ru360*)

	%C	%N	%H
Calculado	4.36	20.34	4.76
Experimental	4.76	20.68	4.13

Al analizar estos resultados, se observa que los valores de % de C, H y N concuerdan satisfactoriamente con los valores calculados por la fórmula química propuesta para el complejo *trans*- μ -oxo-[Ru₂O(NH₃)₈(HCOO)₂]Cl₃ con peso molecular de 550.78 g/mol.

En la caracterización de este compuesto también se utilizó la espectroscopía de infrarrojo, a continuación se presentan los resultados.

El espectro se determinó en una pastilla de KBr. Las bandas características de absorción del *Ru360* se muestran en la figura 4.1.3

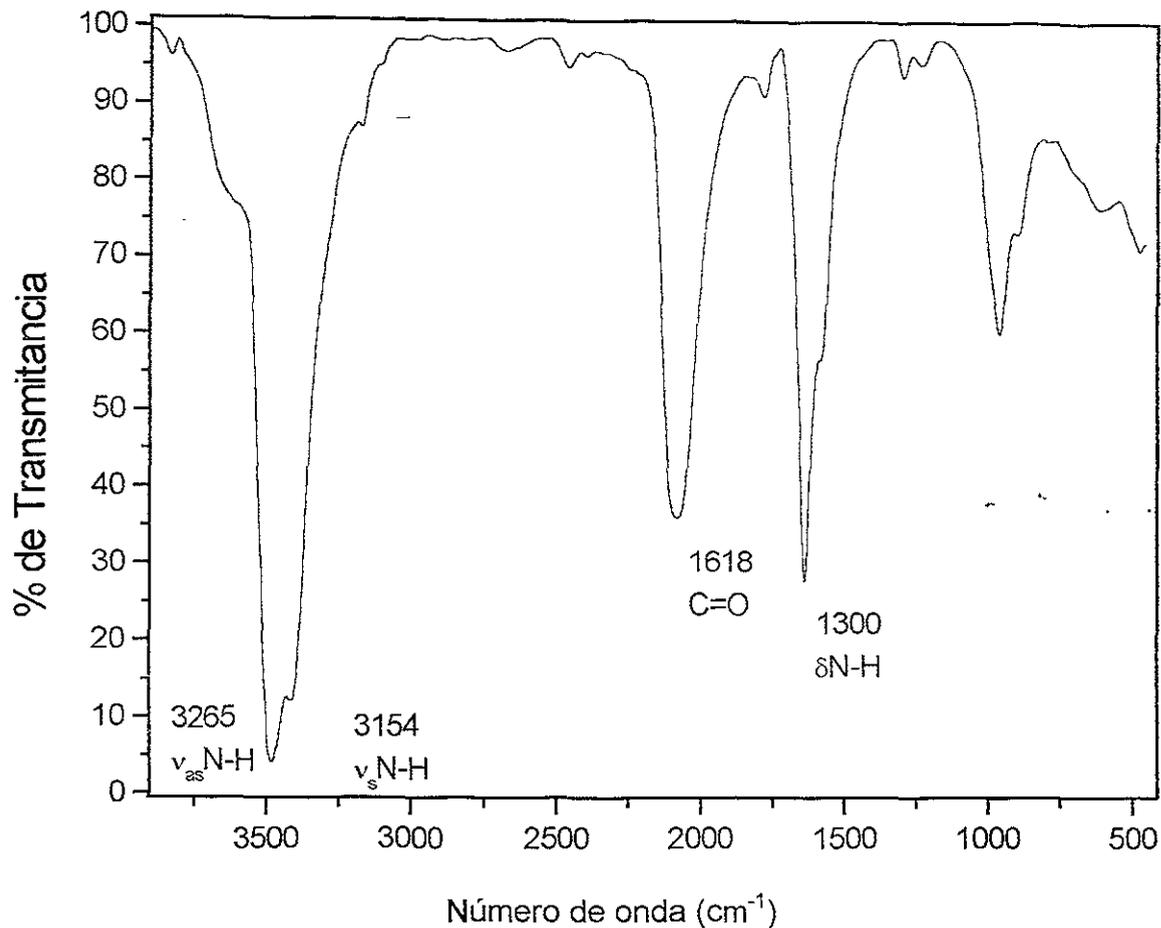


Fig. 4.1.3 Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr del Ru360

Las bandas de absorción en el infrarrojo fueron asignadas a los respectivos grupos funcionales, empezando por el doblete formado por las señales en 3265 cm⁻¹ y 3154 cm⁻¹, estas señales corresponden a la vibración de alargamiento del enlace ν N-H asimétrica y simétrica del amoniaco (NH₃) que se encuentra coordinado al centro metálico de rutenio. La vibración anterior también es corroborada por la señal en 1300 cm⁻¹ representa la flexión fuera del plano del enlace N-H.²⁴

En la tabla 4.1.2 se muestra un resumen de las bandas de vibración características de NH₃ y el HCOO⁻ que se encuentran unidos al rutenio.

Tabla 4.1.2 Bandas características de IR que exhibe el compuesto Ru360

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
3265	ν alargamiento antisimétrico N-H
3154	ν alargamiento simétrico N-H
2989	ν alargamiento C-H
1618	>C=O
1300	δ_s N-H
780	Ru-O-Ru

Es importante mencionar que la banda de absorción que aparece en 1618 cm⁻¹ corresponde a la frecuencia de vibración de estiramiento del >C=O presente en el formiato. El desplazamiento de la señal anterior a mayor energía con respecto al formiato sin coordinar (1595 cm⁻¹), es la evidencia de que la molécula HCOO⁻ se encuentra coordinada al rutenio.

Finalmente en el infrarrojo medio también se observa una señal en 780 cm⁻¹ la cual de acuerdo a lo informado en la literatura, es una banda de absorción característica de la vibración del enlace M-O-M, lo que evidencia la estabilización del complejo μ -oxo-[Ru₂O(NH₃)₈(HCOO)₂]Cl₃.

Esto lo corroboramos en el espectro de IR lejano donde aparecen dos bandas adicionales además de la señal en 780 cm^{-1} , características del enlace M-O-M, donde M es rutenio, en 560 cm^{-1} y en 298 cm^{-1} . (figura 4.1.4) Es importante señalar, que este método espectroscópico no ha sido descrito antes, sin embargo nos será de gran utilidad para discutir los análogos.

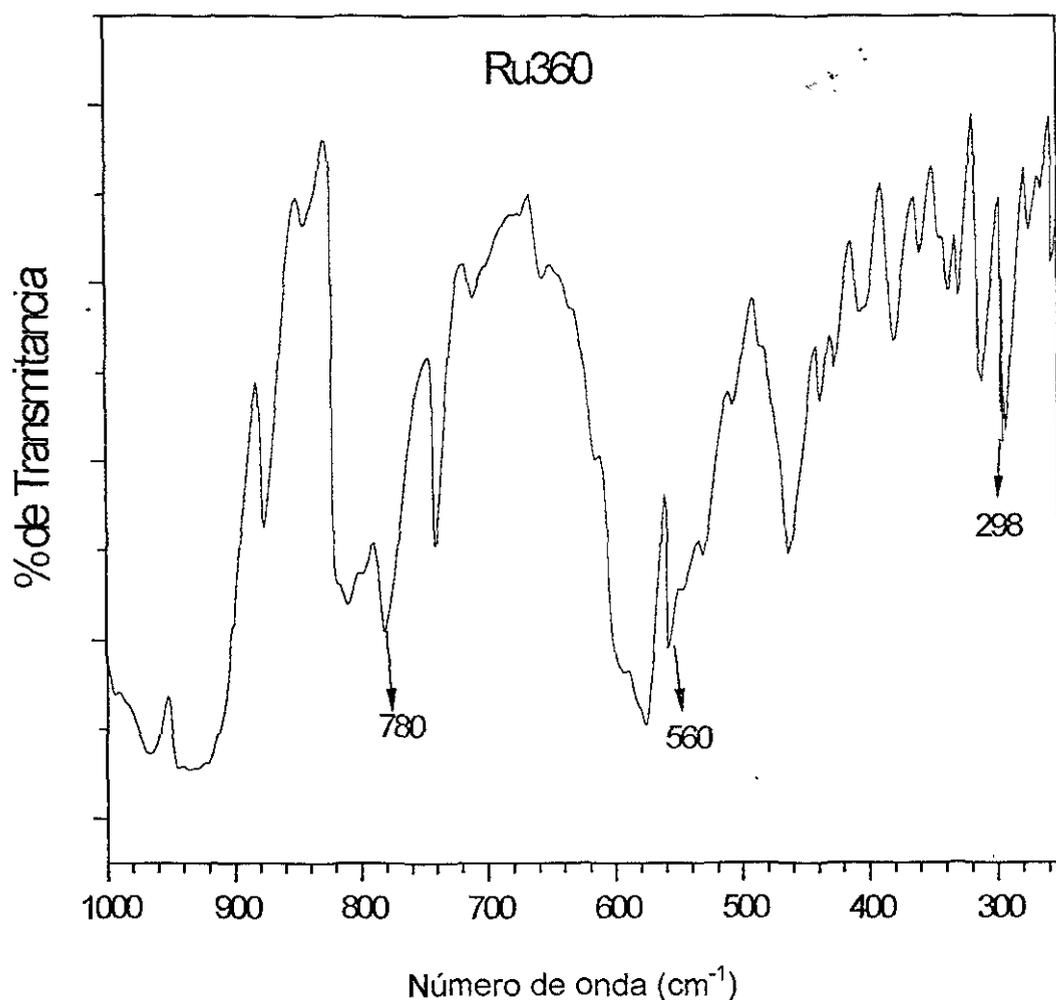


Fig. 4.1.3 Espectro de infrarrojo lejano del Ru360

También se realizaron una serie de pruebas de solubilidad. Los disolventes polares como el agua disuelven satisfactoriamente el compuesto μ -oxo- $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{NH}_3)_8(\text{HCOO})_2]\text{Cl}_3$ (*Ru360*), mientras que los disolventes no polares como el cloroformo no disuelven al complejo en estudio, de ahí que las mediciones de espectroscopía electrónica se realizaron en disolventes polares, en la tabla 4.1.4 se presentan los resultados de las pruebas de solubilidad.

Tabla 4.1.4 Pruebas de solubilidad para el compuesto verde Ru360

DISOLVENTES	SOLUBILIDAD
agua	Muy soluble
Etanol	Soluble
Metanol	Poco soluble
Acetona	Poco soluble
Cloroformo	Insoluble
Hexano	Insoluble
Tetracloruro de carbono	Insoluble

Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización fue la espectroscopía electrónica, tanto en disolución, como en estado sólido, los resultados se muestran a continuación.

El espectro electrónico en disolución del complejo en análisis, presenta la banda característica en 360 nm. Adicionalmente se observa otra transición a mayor energía en $\lambda = 259$ nm. (figura 4.1.5)

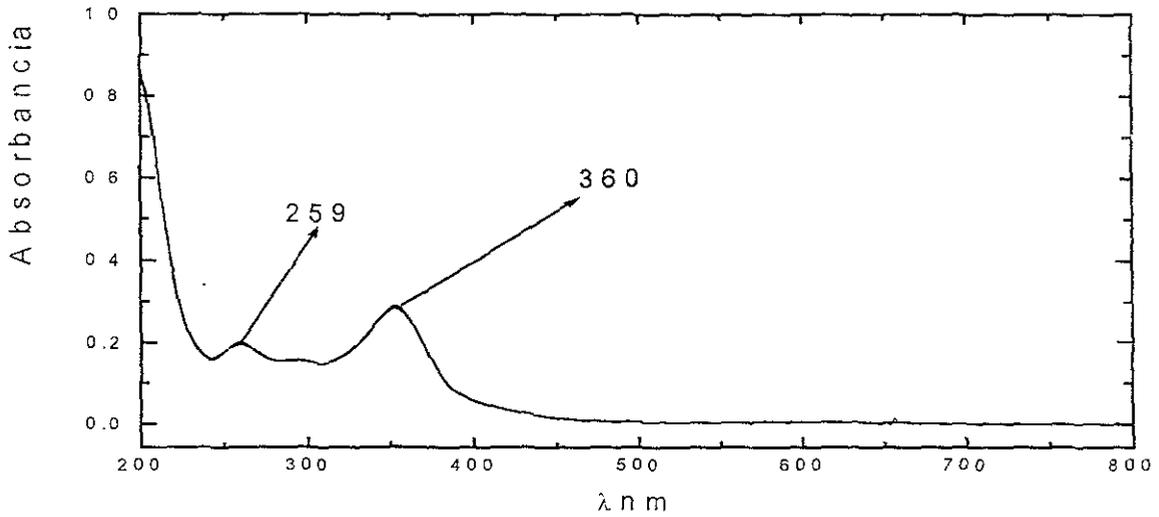


Fig. 4.1.5 Espectro electrónico del *Ru360*, obtenido en disolución acuosa

El espectro electrónico en estado sólido, determinado por reflectancia difusa muestra dos máximos de absorción en 408 nm y 608 nm, el color del compuesto sólido es verde.

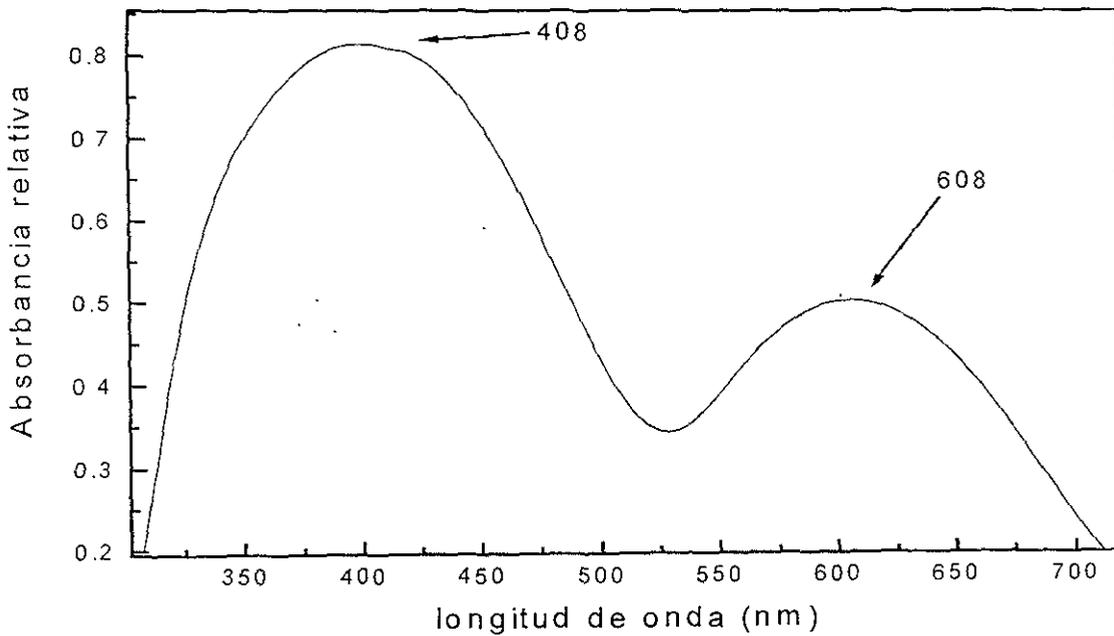


Fig. 4.3.1 Espectro electrónico del *Ru360*, en sólido

La diferencia de las bandas de absorción entre el espectro en disolución y en sólido es debido a que en la primera se favorece la interacción del complejo con el disolvente.

Adicionalmente se determinó la susceptibilidad magnética a temperatura ambiental, el valor obtenido fue de $1.66 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$, de ahí se calculó el momento magnético efectivo utilizando la expresión matemática $\mu_{\text{eff}} = 2.83(X_M T)^{1/2}$ donde X_M es la susceptibilidad molar y T es la temperatura absoluta (298 K). El valor del μ_{eff} es de 4.1 MB. El valor esperado de acuerdo con la relación de Vanbleck para compuestos con más de un centro paramagnético, $\mu_{\text{eff}} = [g^2 s_1 (s_1 + 1) + g^2 s_2 (s_2 + 1)]^{1/2}$, es de 3.3 MB

Se observó la formación de unos cristales en forma de prismas rectangulares de color verde, sin embargo estos cristales poseen una propiedad óptica peculiar ya que de acuerdo con el ángulo de incidencia de la luz sobre estos, presentan diferente coloración verde o rojo.

Estos cristales de color verde fueron del tamaño adecuado que permitieron conocer la estructura del complejo por difracción de rayos X de monocristal, el interés por conocer la estructura de estos cristales verdes fue por que la estructura descrita para el Ru360 fue determinada de otro tipo de cristales; los resultados se muestran a continuación.

En la tabla 4.5.1 se presentan algunos datos cristalográficos.

Tabla 4.5.1 Datos cristalográficos del compuesto Ru360

Fórmula empírica	$\text{CH}_{13}\text{Cl}_{15}\text{N}_4\text{O}_{2.5}\text{Ru}$
Sistema del cristal	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnnm
a	8.611(2) Å
b	13.369(2) Å
c	7.625(1) Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Volumen	877.8(3) Å ³
Densidad	2.084 mg/m ³
Coefficiente de extinción	0.0165(3) mm
F(000)	546

Al determinar la estructura química del *Ru360* se corroboró que se trata de un complejo dinuclear, donde los metales están unidos por un puente oxo, los rutenios presentan una simetría octaédrica con las aminas en el plano xy y los formiatos están en el eje z en posición *trans*, el arreglo espacial que presenta el compuesto *Ru360* se observa en la Fig. 4.1.6

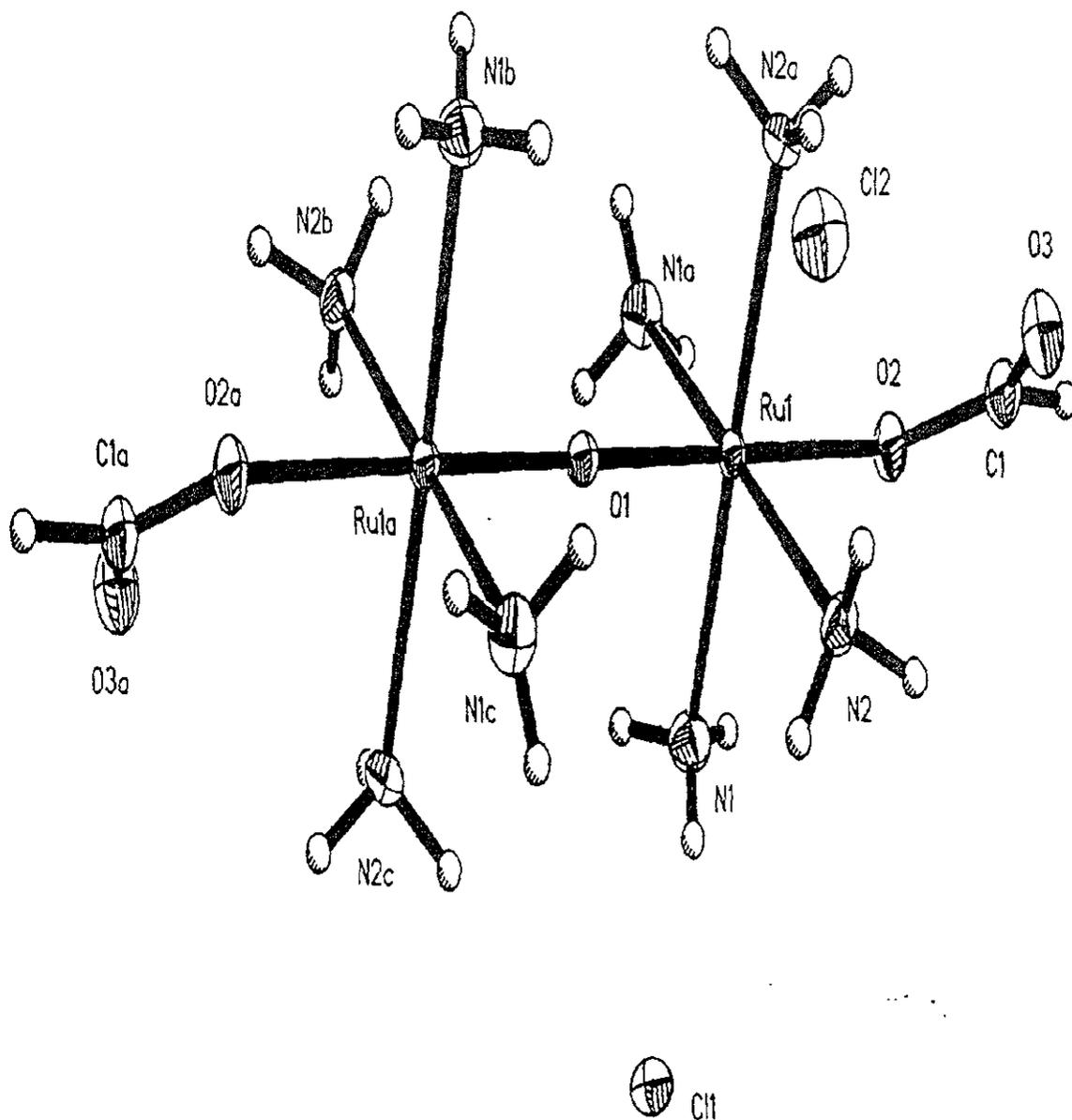


Fig. 4.1.6 Vista en perspectiva de la estructura molecular del compuesto Ru360 elaborada a través de difracción de rayos X

La fórmula empírica $\text{CH}_{13}\text{Cl}_{1.5}\text{N}_4\text{O}_{2.5}\text{Ru}$, indica que cada complejo dinuclear interacciona con tres átomos Cl^- lo que implica que el complejo sea de valencia mixta, siendo los estados de oxidación de los metales III y IV, resultando que la estructura química estabilizada en nuestro grupo de investigación es similar al compuesto informado en la literatura.

El empaquetamiento cristalino de la celda unitaria del complejo *Ru360* que estabilizamos presenta un arreglo ortorrómbico, donde las dimensiones de la celda unitaria tiene la característica de $\mathbf{a \neq b \neq c}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Para explicar la diferencia del UV-vis en sólido con respecto al encontrado en disolución se realizó un análisis de las interacciones intramoleculares.

En la tabla 4.1.7 se muestran los valores de las longitudes de enlace (Å).

El complejo tiene distancias de enlace Ru-N de 2.1 Å todas equivalentes, asimismo hay una equivalencia en las longitudes de enlace del N-H 0.9 Å .

Tabla 4.1.7 Longitudes de enlace en Å para el compuesto Ru360

Átomos	Longitud de enlace (Å)
Ru(1) – O(1)	1.82(4)
Ru(1) – N(2) #1	2.09(3)
Ru(1) – N(1) #1	2.11(3)
O(1) – Ru(1) #2	1.82(4)
O(3) – C(1)	1.23(7)
N(1) – H(1B)	0.90(8)
N(2) – H(2A)	0.87(5)
N(2) – H(2C)	0.86(5)
Ru(1) – O(2)	2.03(3)
Ru(1) – N(2)	2.09(3)
Ru(1) – N(1)	2.12(3)
O(2) – C(1)	1.30(6)
N(1) – H(1A)	0.83(6)
N(2) – H(1C)	0.76(7)
N(2) – H(2B)	0.85(6)
C(1) – H(1)	1.02(7)

Para el enlace que se forma entre los dos metales y el oxígeno, se observa que la distancia Ru-O (1.82 Å) es ligeramente más corta en comparación con la distancia que se tiene en el enlace O-Ru (2.03 Å), donde el oxígeno está unido a un carbonilo.

En cuanto a los ángulos de enlace (tabla 4.1.8) se observa que los ángulos formados por N-Ru-O son menores de 90°, sin embargo N-Ru-N son de 90°, de

igual forma el enlace formado O-Ru-O es de 178° menor al que presenta el enlace Ru-O-Ru de 180°.

Tabla 4.1.8 Ángulos de enlace (°) para el compuesto Ru360

Átomos	Ángulos (°)
O(1) — Ru(1) — O(2)	178.63
O(2) — Ru(1) — N(2) #1	88.65
O(2) — Ru(1) — N(2)	88.65
O(1) — Ru(1) — N(1) #1	92.91
N(2)#1 — Ru(1) — N(1) #1	90.73
O(1) — Ru(1) — N(1)	92.91
N(2)#1 — Ru(1) — N(1)	175.63
N(1)#1 — Ru(1) — N(1)	86.25
C(1) — O(2) — Ru(1)	124.30
Ru(1) — N(1) — H(1B)	106.00
Ru(1) — N(1) — H(1C)	112.00
H(1B) — N(1) — H(1C)	125.00
Ru(1) — N(2) — H(2B)	115.00
Ru(1) — N(2) — H(2C)	115.00
H(2B) — N(2) — H(2C)	105.00
O(3) — C(1) — H(1)	119.00
O(1) — Ru(1) — N(2) #1	90.40
O(1) — Ru(1) — N(2)	90.40
N(2)#1 — Ru(1) — N(2)	92.11
O(2) — Ru(1) — N(1) #1	88.09
N(2) — Ru(1) — N(1) #1	175.63
O(1) — Ru(1) — N(1)	88.09
N(2) — Ru(1) — N(1)	90.73
Ru(1) — O(1) — Ru(1) #2	180.00
Ru(1) — N(1) — H(1A)	107.00
H(1A) — N(1) — H(1B)	93.00
H(1A) — N(1) — H(1C)	112.00
Ru(1) — N(2) — H(2A)	116.00
H(2A) — N(2) — H(2B)	100.00
H(2A) — N(2) — H(2C)	104.00
O(3) — C(1) — O(2)	128.20
O(2) — C(1) — H(1)	113.00

Adicionalmente se presenta en la tabla 4.1.9 las coordenadas atómicas para cada uno de los átomos que conforman la molécula diatómica.

Tabla 4.1.9 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) en Å°.

	x	y	z
Ru(1)	972(1)	1212(1)	0
Cl(1)	0	0	5000
Cl(2)	-3953(1)	1524(1)	0
O(1)	0	0	0
O(2)	2007(4)	2581(2)	0
O(3)	-162(5)	3563(3)	0
N(1)	2623	753(2)	1902(4)
N(2)	-520(3)	1721(2)	1979(3)
C(1)	1257(7)	3426(4)	0

Existen interacciones intermoleculares entre el complejo catiónico y el anión, dichas interacciones son del tipo puente de hidrógeno, la distancia que separa al H(1C) del Cl(1) es de 2.71(8) y el ángulo de enlace encontrado para dicha interacción es de 155°, de forma análoga se observan las interacciones puente de hidrógeno de los demás protones con el anión respectivo, los valores se describen en la tabla 4.1.10

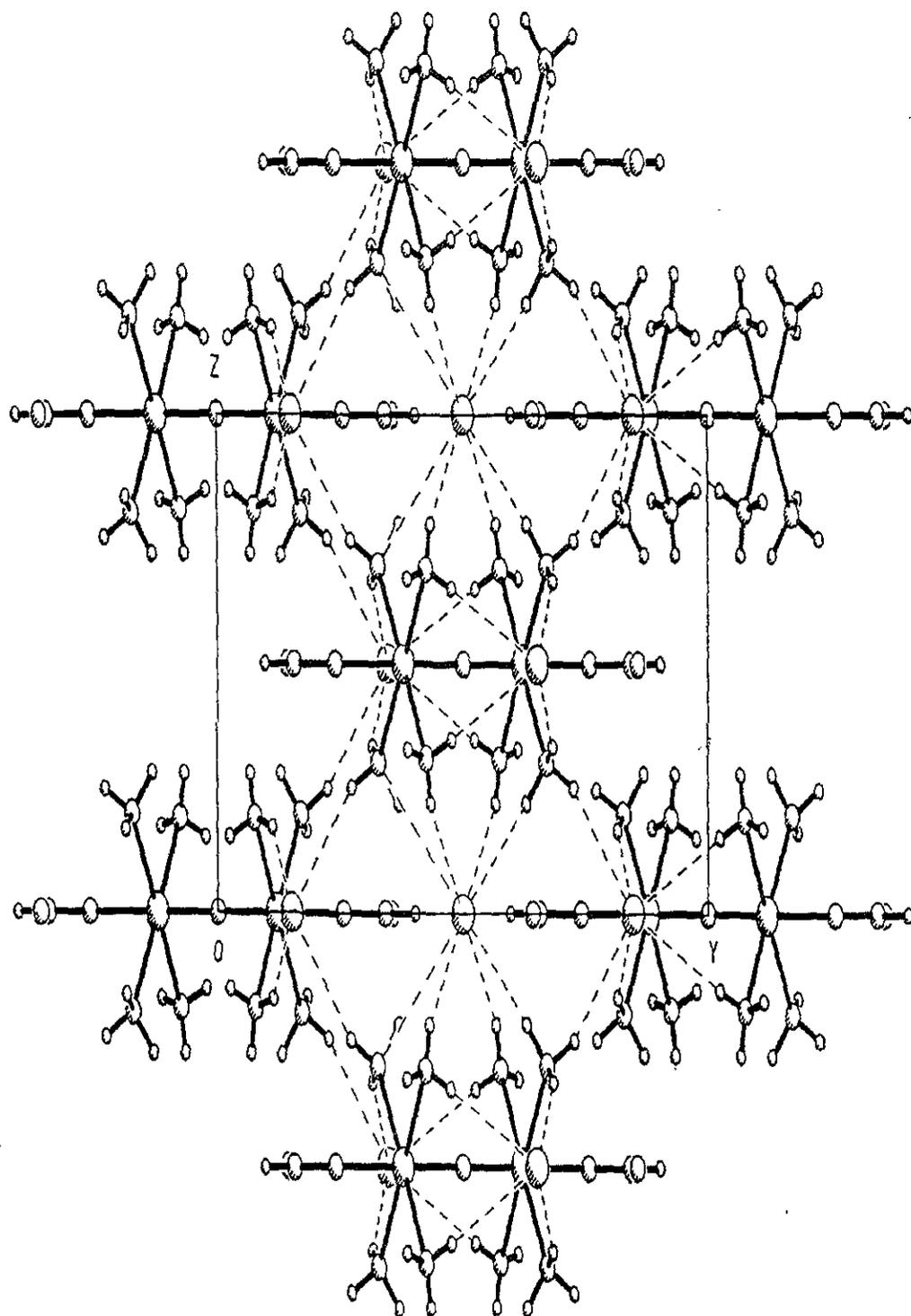


Fig. 4.1.9 Diagrama de empaquetamiento cristalina del compuesto Ru360

Tabla 4.1.10 Datos de longitud y ángulos para las interacciones puente de hidrógeno en el compuesto Ru360

D - H.....A	d(D - H)	d(H.....A)	d(D.....A)	< (DHA)
N(1) -H(1A)...Cl(2)#2	0.83(6)	2.74(6)	3.561(4)	170(5)
N(1) -H(1B)...Cl(2)#3	0.90(8)	2.63(8)	3.443(4)	151(5)
N(1) -H(1C)...Cl(1)	0.76(7)	2.71(8)	3.420(4)	155(8)
N(2) -H(2A)...Cl(2)	0.87(5)	2.52(5)	3.329(3)	156(4)
N(2) -H(2B)...Cl(1)	0.85(6)	2.49(6)	3.287(3)	157(5)
N(2) -H(2C)...Cl(2)#4	0.86(5)	2.74(5)	3.555(3)	158(4)

Se utilizaron las siguientes transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #2 $-x,-y,-z$
 #3 $x+1,y,z$ #4 $x+1/2,-y+1,z+1/2$

La presencia de las interacciones intermoleculares en estado sólido y la alta energía de red cristalina fueron los factores que favorecieron la formación de cristales, los cuales son estables con la temperatura y el tiempo, ya que con el paso de los días no perdieron su cristalinidad.

Una vez analizadas las interacciones intermoleculares, nos damos cuenta que las diferencias entre los espectros electrónicos en sólido y en solución son debidas a que se desfavorecen las interacciones intermoleculares entre los cloruros y los hidrógenos unidos covalentemente a los nitrógenos que se encuentran coordinados al centro metálico, pues en solución el disolvente solvata al complejo catiónico, posiblemente provoca una solvólisis desplazando a los formiatos coordinados lo que hace diferente el comportamiento de la

molécula en disolución con respecto al comportamiento en estado sólido, donde hay una gran cantidad de interacciones catión-anión.

Mientras que en sólido nos permite analizar las transiciones electrónicas del complejo sin las interacciones que puedan existir con el disolvente de acuerdo con el esquema de orbitales moleculares para los rutenios con estados de oxidación Ru^{3+} (d^5) y Ru^{4+} (d^4), se espera una transición electrónica permitida

$$\pi_1 \rightarrow \pi_2.$$

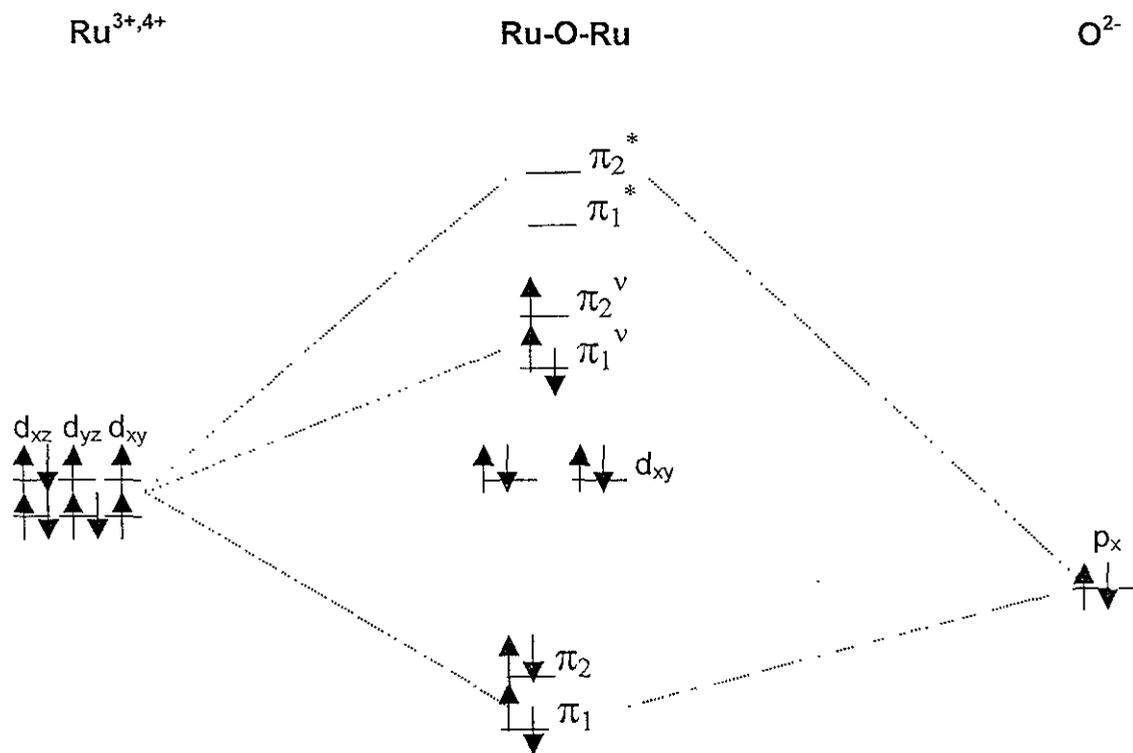


Fig. 4.2.10 Esquema del orbital molecular pi para Ru360

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto se realizaron ensayos en fotosíntesis en el Depto. de Bioquímica de la Facultad de Química en el laboratorio del Dr. Blass Lotina H.

El grupo de trabajo del Dr. Blass Lotina , encontró que al agregar concentraciones crecientes de este compuesto en cloroplastos aislados de hojas de espinacas y medir las actividades fotosintéticas (Fotofosforilación y transporte de electrones de la cadena redox tilacoidal) no tuvo efecto.

4.2 Caracterización del compuesto

(μ -oxo)bis[trisfenantrolinarutenio(III-III)]



Rufen

Una vez que se obtuvo el compuesto *Rufen*, un polvo de color café, se procedió a caracterizarlo utilizando las técnicas espectroscópicas típicas y análisis elemental.

El análisis elemental experimental se propone corresponda a las fórmulas químicas siguientes: $[\text{Ru}(\text{fen})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{fen})_6](\text{PF}_6)_4$ y $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{fen})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, ya que se ajustan adecuadamente para los valores del % de C, H y N; se presentan en la tabla 4.2.1, así como el respectivo peso molecular.

Tabla.4.2.1 Análisis elemental del *Rufen*

Calculado	PM (g/mol)	%C	%N	%H
$[\text{Ru}(\text{fen})_3](\text{PF}_6)_2$	931.63	46.41	9.02	2.60
$[\text{Ru}_2\text{O}(\text{fen})_6](\text{PF}_6)_4$	1877.25	46.02	8.94	2.57
$\text{Ru}_2\text{O}(\text{fen})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PF}_6)_2$	1264.93	45.58	8.86	2.87
Experimental		46.30	8.94	2.54

El análisis elemental no permite concluir sin ambigüedad la estructura del compuesto, para poder dilucidar de que compuesto se trata, se requiere de otras técnicas de caracterización. A continuación se presentan los resultados de la espectroscopia del IR para el *Rufen*.

La espectroscopía de IR a través de los movimientos vibracionales característicos de los enlaces, permite determinar que tipos de grupos funcionales están presentes en la molécula.

En el espectro de IR del compuesto Rufen aparecen varias señales de frecuencias de vibración, por ejemplo en 3089 cm^{-1} esta una banda que corresponde a la vibración de alargamiento (ν) del enlace =C-H, otra en 1630 cm^{-1} que corresponde a la vibración de elongación (δ_s) del enlace =C-H y en 1491 que corresponde a ρ_p . (Fig4.2.1)

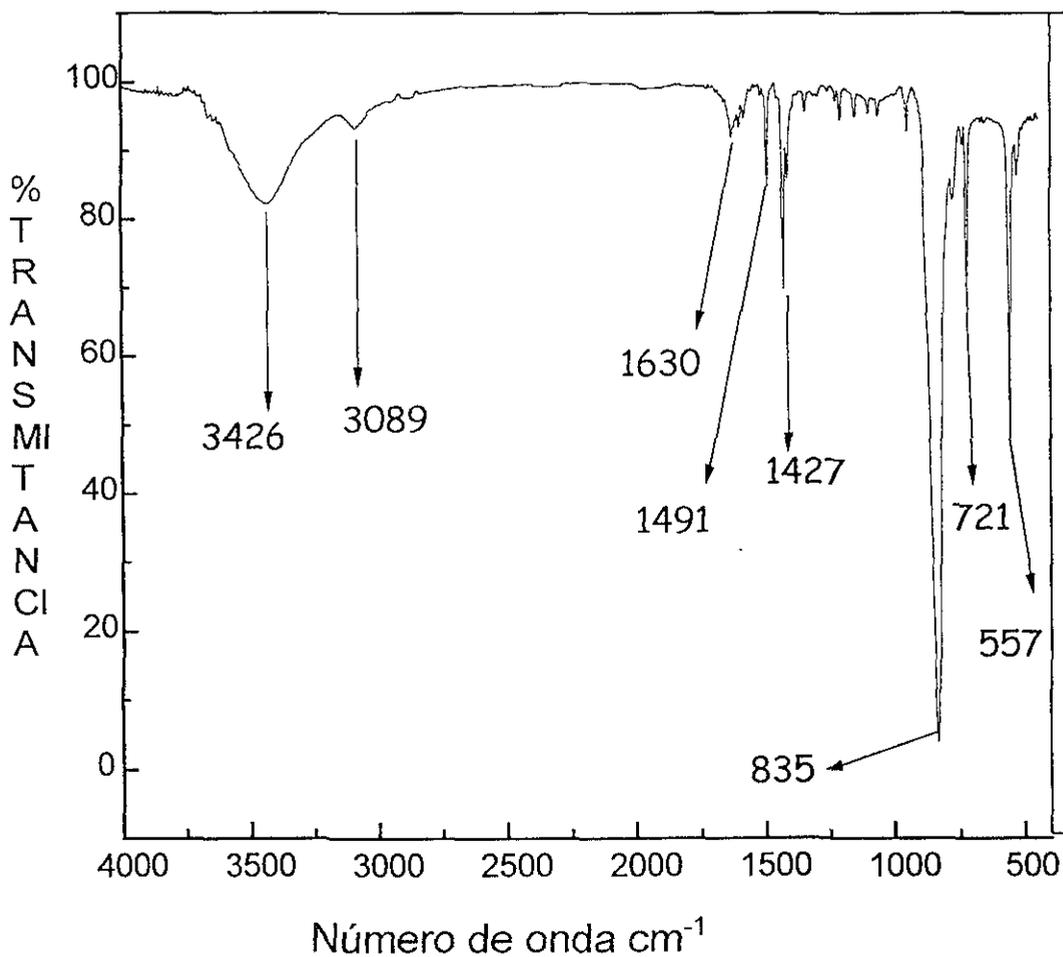


Fig4.2.1 Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr para Rufen

También se observan las vibraciones de los enlaces P-F del contraion del compuesto en 835 y 557 cm^{-1} .

Comparativamente el espectro del Rufen con respecto al espectro de la fenantrolina libre las bandas de absorción se encuentran desplazadas a menor energía, por ejemplo la señal de vibración ν del enlace =C-H aparece en 3058 cm^{-1} .

1.

Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 4.2.2.

Tabla 4.2.2 Bandas características de absorción de *ir* en pastilla de KBr del compuesto *Rufen*

Compuesto	Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de vibración
Fenantrolina	3378	ν O-H
($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) $\cdot\text{H}_2\text{O}$	3058	ν =C-H
	1560	δ_σ
	1421	ρ_p
<i>Rufen</i>	3426	ν O-H
	3089	ν =C-H
	1630	δ_s =C-H
	1491	ρ_p =C-H
	835	P-F ^a ν
	557	P-F ^b δ
	721	ν Ru-O-Ru

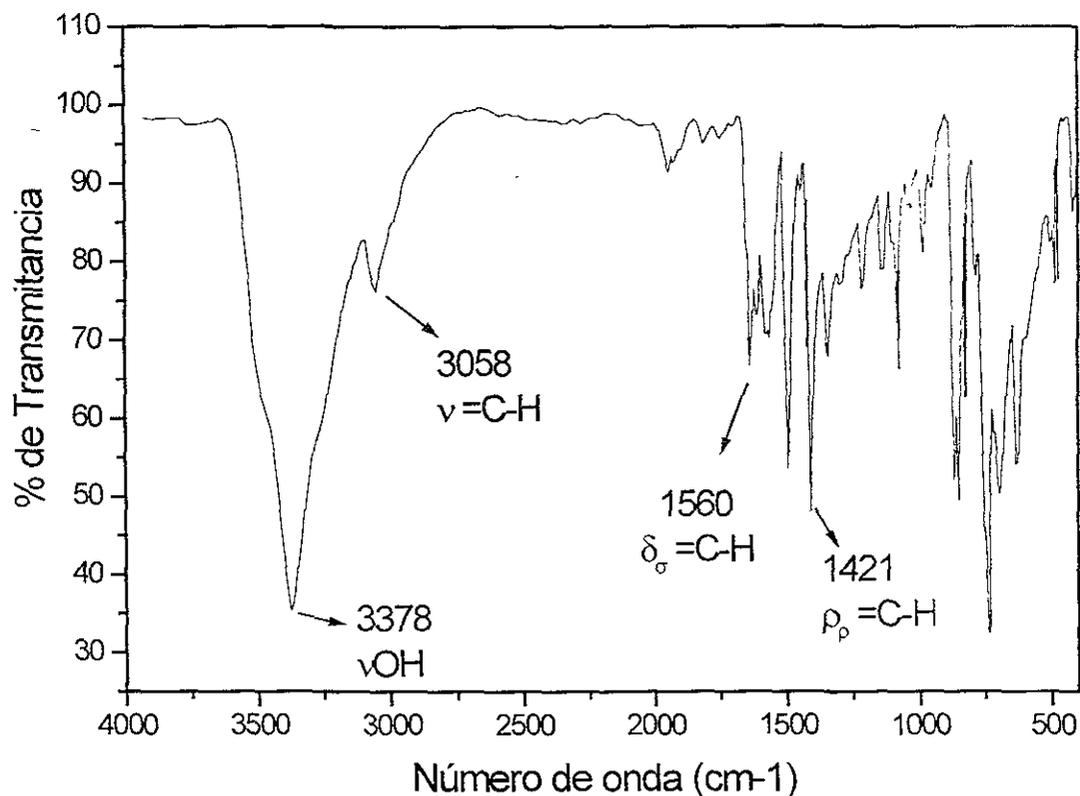


Fig. 4.2.1 Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr para la fenantrolina

Este desplazamiento indica que la fenantrolina está coordinada al rutenio, de aquí se puede concluir que el producto aislado tiene coordinada la fenantrolina, pues las bandas características que se observan en el espectro de *IR* de la materia prima (Fig. 4.2.2), presentan un desplazamiento a mayor energía (Fig 4.2.1), lo que pone de manifiesto la coordinación de fenantrolina en la estructura química.

Es muy importante hacer notar la banda de absorción en 721 cm⁻¹ en el espectro de Rufen, la cual es asignada a la vibración de alargamiento Ru-O-Ru, ésta es una evidencia del puente oxo entre los metales.

Para corroborar lo anterior también se determinó el espectro del *IR* lejano por reflectancia difusa. En el espectro se observan las bandas en 776 cm^{-1} asignadas a la vibración de alargamiento²¹ Ru-O-Ru, en 562 cm^{-1} y en 284 cm^{-1} se tiene la presencia de una tercer señal en el infrarrojo característica de la vibración de los enlaces M-O-M. (Ru-O-Ru) (Fig 4.2.3)

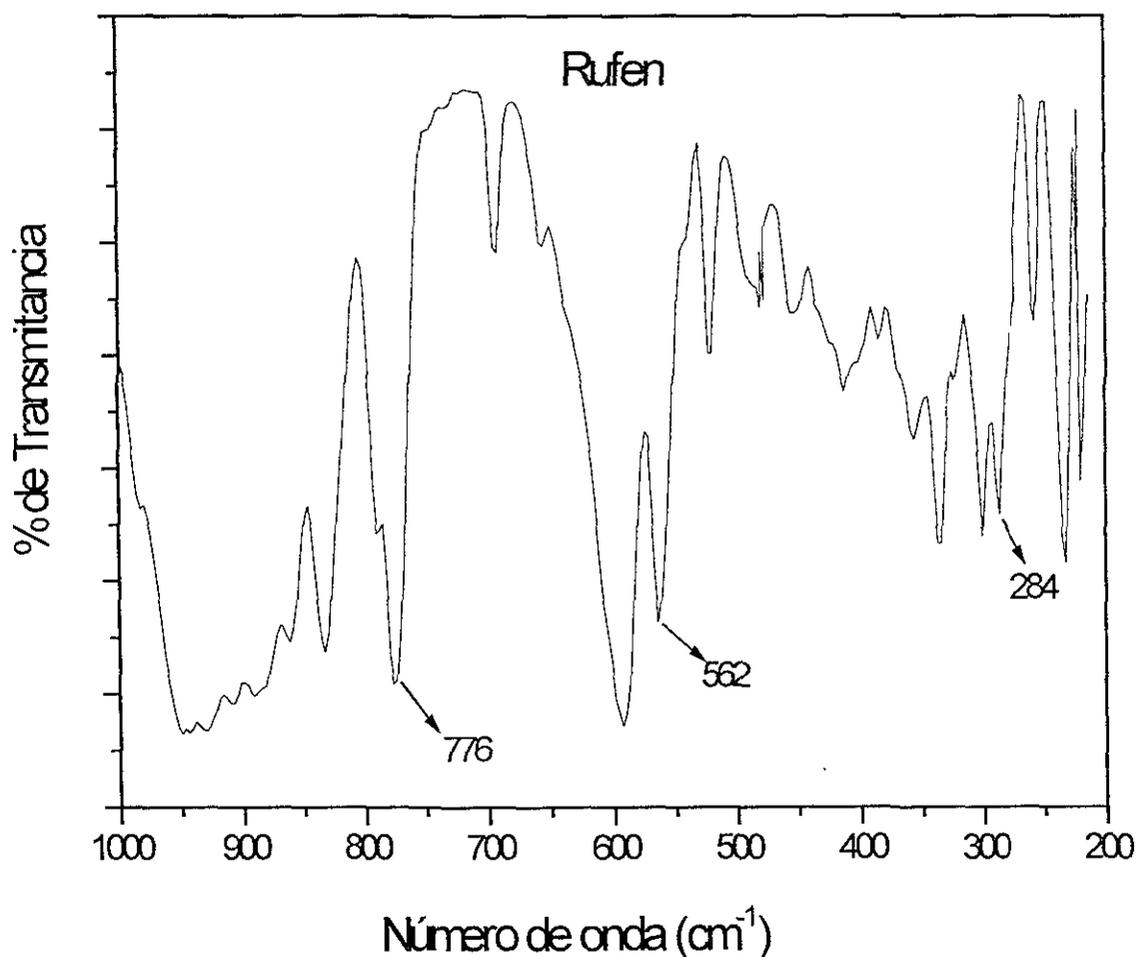


Fig. 4.2.3. Espectro de infrarrojo lejano para Rufen

Con los resultados anteriores aún no es posible diferenciar entre los complejos $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{fen})_6](\text{PF}_6)_4$ y $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{fen})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$. Sin embargo podemos

afirmar que existe el enlace puente oxo Ru-O-Ru.

Se realizaron algunas pruebas de solubilidad cuyos resultados se resumen en la tabla 4.2.3

Tabla 4.2.3 Pruebas de solubilidad para el compuesto café Rufen

DISOLVENTES	SOLUBILIDAD
Hexano	Insoluble
Cloroformo	Insoluble
agua	Insoluble
Metanol	Poco soluble
DMSO	Poco soluble
Acetato de etilo	Poco soluble
Etanol	Soluble
Acetona	Muy soluble
Alcohol bencilico	Muy soluble

El compuesto dinuclear es poco soluble en disolventes polares, al contrario del Ru360 esto es porque los ligantes fenantrolina son no polares.

Además de observar que el *Rufen* es poco soluble en agua, en un intervalo corto de tiempo, se observa que se desprende un gas, por lo que se plantea que el complejo dinuclear se descompone formando un compuesto mononuclear, esto en base a lo informado en la literatura sobre los compuestos dinucleares (III-III) de los cuales se sabe son inestables.

Este comportamiento anterior también se observa con los disolventes: metanol, etanol, dimetil sulfóxido y acetona, el complejo sufre una rápida descomposición.

Con los resultados de IR sabemos que tenemos un compuesto dinuclear con ligantes fenantrolina para el cual de acuerdo con análisis elemental se tiene que los estados de oxidación de los centros metálicos son (III-III) o (II-II), ya que como se describe más adelante es un compuesto diamagnético donde sólo con estados de oxidación no mixtos tendría comportamiento diamagnético, y de ellos el dinuclear con estados de oxidación (II-II) es muy inestable de acuerdo con la literatura por ello es más probable que se tengan en estado sólido en los rutenios los estados de oxidación (III-III) que sería consistente con lo informado en la literatura, acerca de la estabilidad de compuestos dinucleares de rutenio unidos por un puente oxo, donde los complejos de valencia mixta (III-IV) son más estables que los dinucleares (III-III) y estos a su vez que los (III-II) los cuales no se han podido aislar, pero se han determinado por voltamperometría; dada la inestabilidad de los complejos dinucleares con Ru (III-II) se forman complejos mononucleares con estado de oxidación (II). No se ha podido determinar ni por voltamperometría compuestos (II-II).

Por otro lado, se encontró que en los alcoholes bencílico y nitrobencílico, el complejo *Rufen* fue soluble, sin desprendimiento de gas, además por espectroscopía electrónica observamos que el complejo anterior presenta

diferentes espectros de absorción en solución dependiendo del disolvente que se utilice (agua o alcohol nitrobenzílico).

Dentro de los resultados de la espectroscopía de absorción electrónica se encontró que en disolución acuosa el complejo Rufen, presenta dos bandas de absorción 446 nm, y 664 nm. (Fig. 4.2.4)

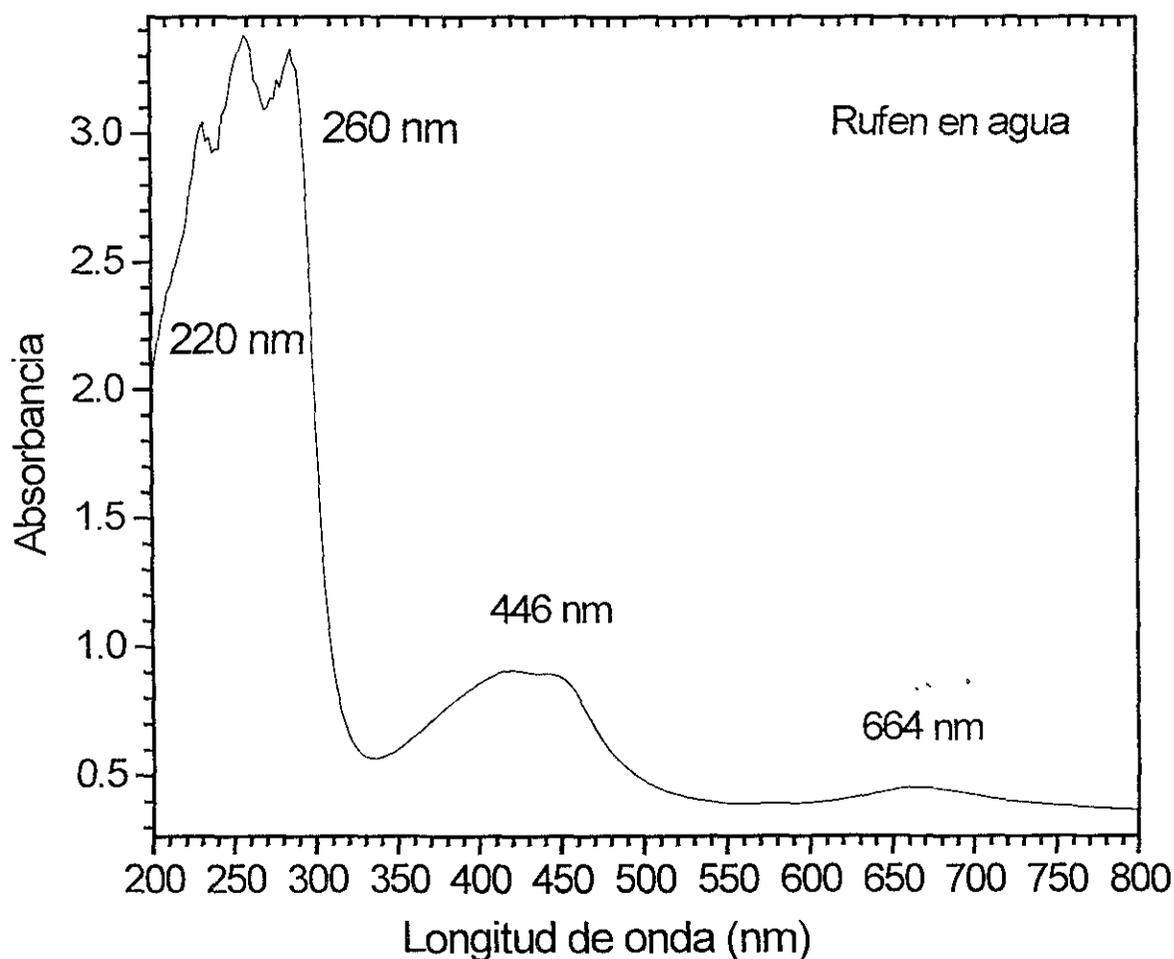


Fig. 4.2.4 Espectro de absorción electrónica en disolución acuosa del complejo Rufen

Las bandas presentes en el espectro de absorción electrónica del compuesto sintetizado, comparativamente con el espectro electrónico de la fenantrolina en agua, donde se observan las bandas en 246 nm y 286 nm las cuales pertenecen a las transiciones electrónicas del ligante $\pi \rightarrow \pi^*$ en el espectro de nuestro compuesto Rufen estas señales aparecen desplazadas a mayor energía en 220 nm y 260 nm respectivamente, lo que se interpreta como la coordinación de la fenantrolina al rutenio; la banda intensa en 442 nm es asignada a posibles transferencias de carga, la presente en 695 nm se asigna a una transferencia electrónica $d \rightarrow d$ del metal por analogía al sistema analizado.⁹ (Tabla 4.2.4).

Tabla 4.2.4 Asignación de señales para las bandas de absorción electrónica en H₂O.

Compuesto	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Transferencia de carga
Rufen	220	$\pi \rightarrow \pi^*$
	260	$\pi \rightarrow \pi^*$
	446	$d \rightarrow \pi^*$
	664	$d \rightarrow d$

Se tiene el mismo tipo de señales en el espectro electrónico del Rufen en alcohol bencílico, como se observa en la figura 4.2.5 y se asignan las señales para cada uno en la tabla 4.2.5

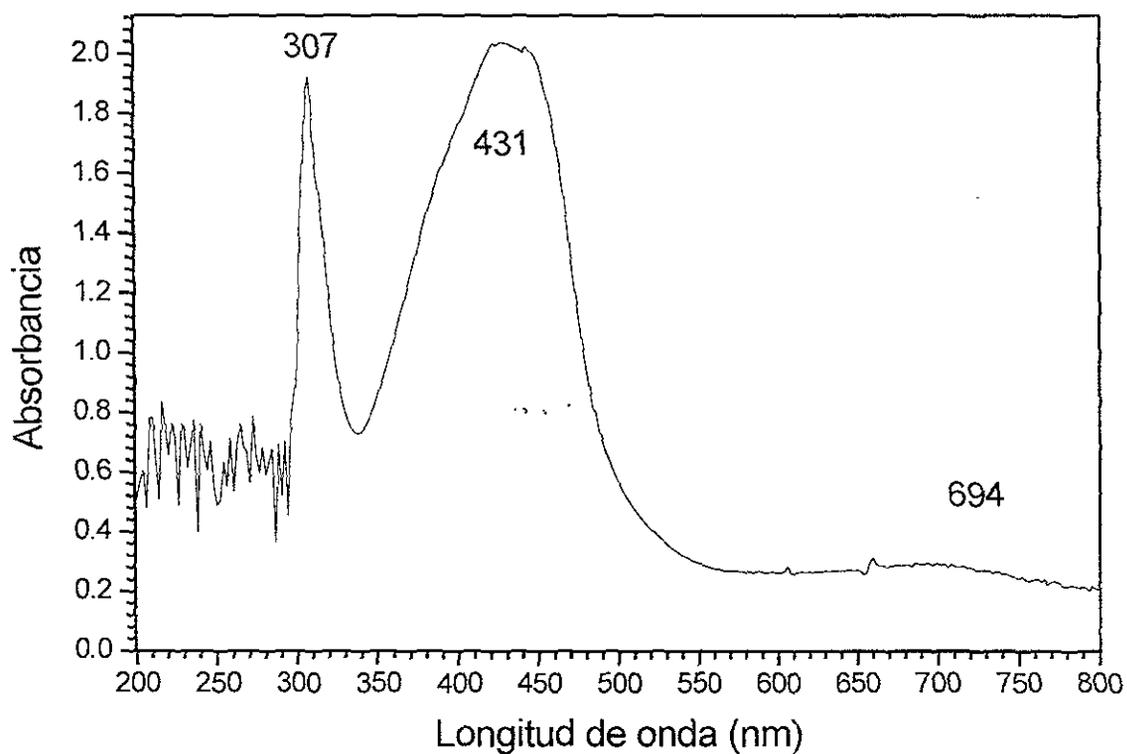


Fig 4.2.5 Espectro electrónico del compuesto Rufen en alcohol bencílico (10^{-3} M)

Tabla 4.2.5 Asignación de señales para las bandas de absorción electrónica en H_2O .

Compuesto	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Transferencia de carga
Rufen	307	$\pi \rightarrow \pi^*$
	431	$d \rightarrow \pi^*$
	694	$d \rightarrow d$

Analizando las bandas de las transiciones $d \rightarrow d$ observamos que existe un desplazamiento en disolución acuosa. (Fig 4.2.6)

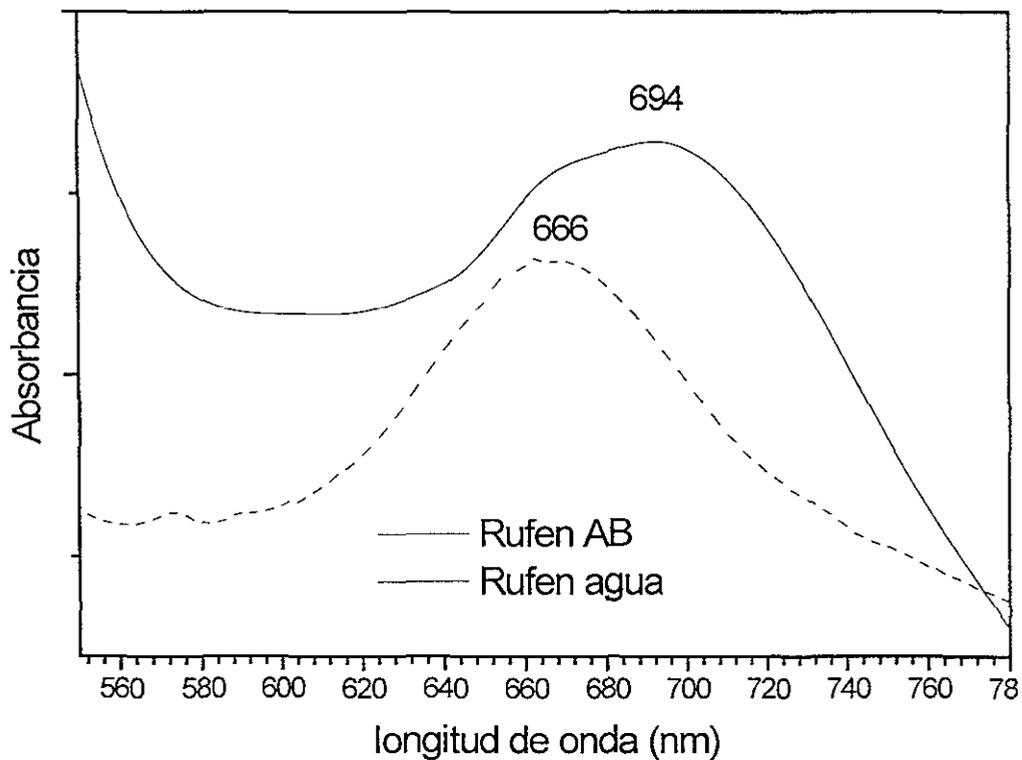


Fig. 4.2.6 Expansión de la región de las transiciones $d \rightarrow d$ del compuesto Rufén en agua y alcohol bencílico.

En el espectro de absorción en estado sólido se conserva la señal con máximo de absorción en 694 nm además de observar otra en 430 nm.

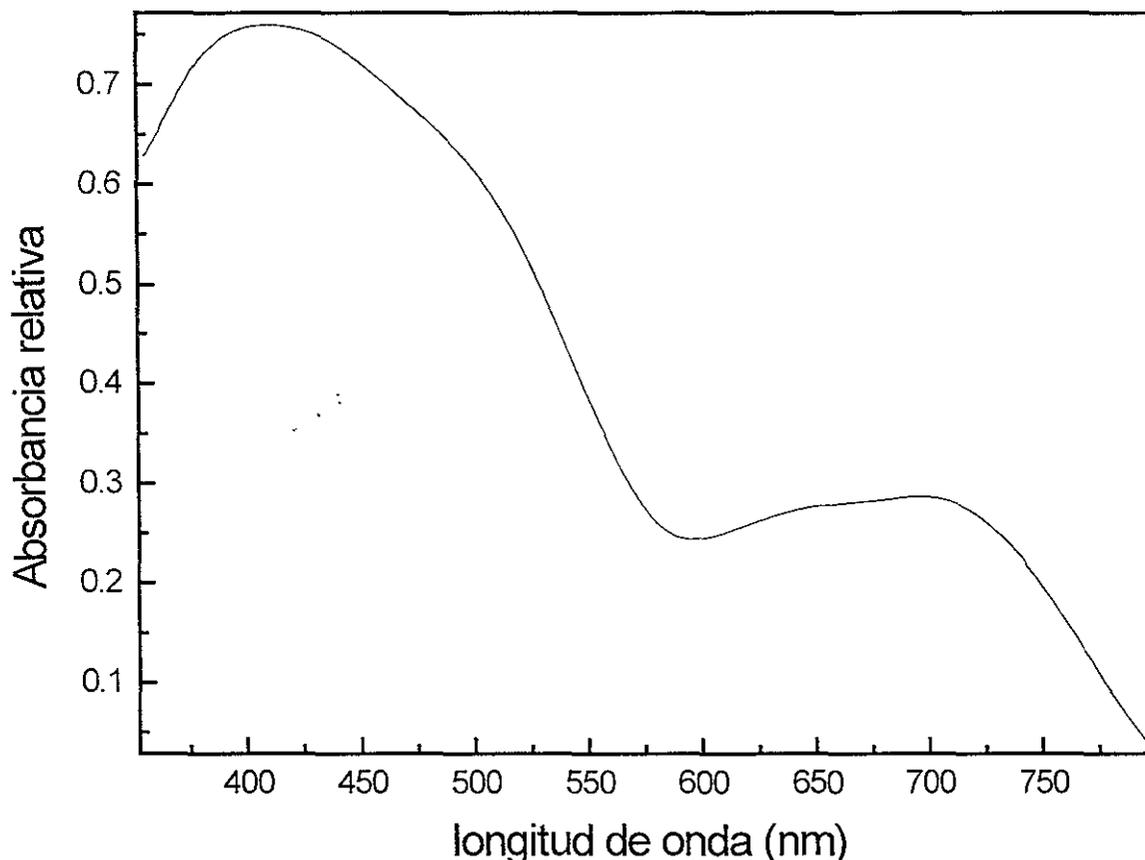


Fig 4.2.7 Espectro electrónico en estado sólido del complejo dinuclear RuFen

Ambas bandas, la primera que se extiende de los 350 a los 550 nm, y la segunda de 625 a 750 nm son muy anchas comparadas con las observadas en el espectro en disolución este comportamiento es similar a lo que ocurre con los espectros de absorción del compuesto Ru360, es probable que también existan un gran número de interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno entre los átomos de fluor del PF_6^- y los protones de las fenantrolinas coordinadas a los rutenios.

Si comparamos el espectro electrónico en estado sólido del Rufen, con el espectro de absorción electrónica en alcohol bencílico, observamos que conserva la banda de las transiciones electrónicas $d \rightarrow d$ en el mismo punto.

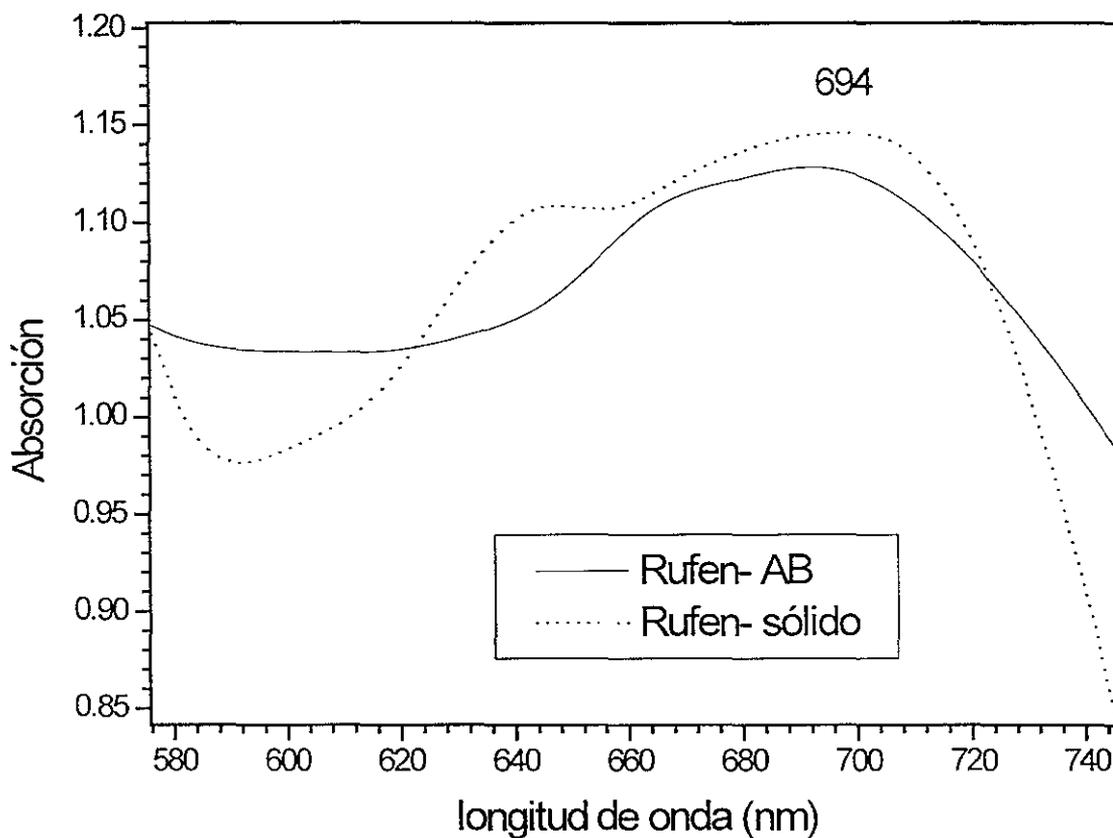


Fig 4.2.7 Espectro electrónico del complejo dinuclear Rufen a) — en estado sólido, b) en alcohol bencílico (AB)

Las diferencias del espectro en agua, con respecto a el espectro en sólido nos habla de la inestabilidad del complejo dinuclear en disolución.

Una determinación importante es saber cual es el peso molecular de nuestra muestra, para ello utilizamos la técnica de FAB⁺ (por sus siglas en inglés Fast atomic bombarded) bombardeo atómico rápido, donde se ioniza la muestra y es eluída por cromatografía líquida; al bombardear la superficie de un líquido con un haz de átomos rápidos, se produce la desorción continua de iones característicos del líquido, los cuales detectamos. Esto se observa en el espectro de masas del compuesto Rufen (Fig. 4.2.8)

En la tabla 4.2.5 se resumen los picos que representan a los iones esperados después del bombardeo a nuestra muestra.

Tabla 4.2.5 Señales esperadas para Rufen al ser bombardeado con Xe (fórmula química de los iones vs su relación (m/z).

Cationes	Relación m/z
$[\text{Ru}_2\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_6](\text{PF}_6)_3(\text{PF}_4)^+$	1839
$[\text{Ru}_2\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_6](\text{PF}_6)_3^+$	1715
$[\text{Ru}_2\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_6](\text{PF}_6)_2^{2+}$	787
$[\text{Ru}_2\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_6](\text{PF}_6)^{3+}$	481
$[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{PF}_6)^+$	787
$[\text{RuO}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^+$	657
$[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{PF}_6)^{2+}$	321
$[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^+$	641
$[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$	320
$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^+$	180

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

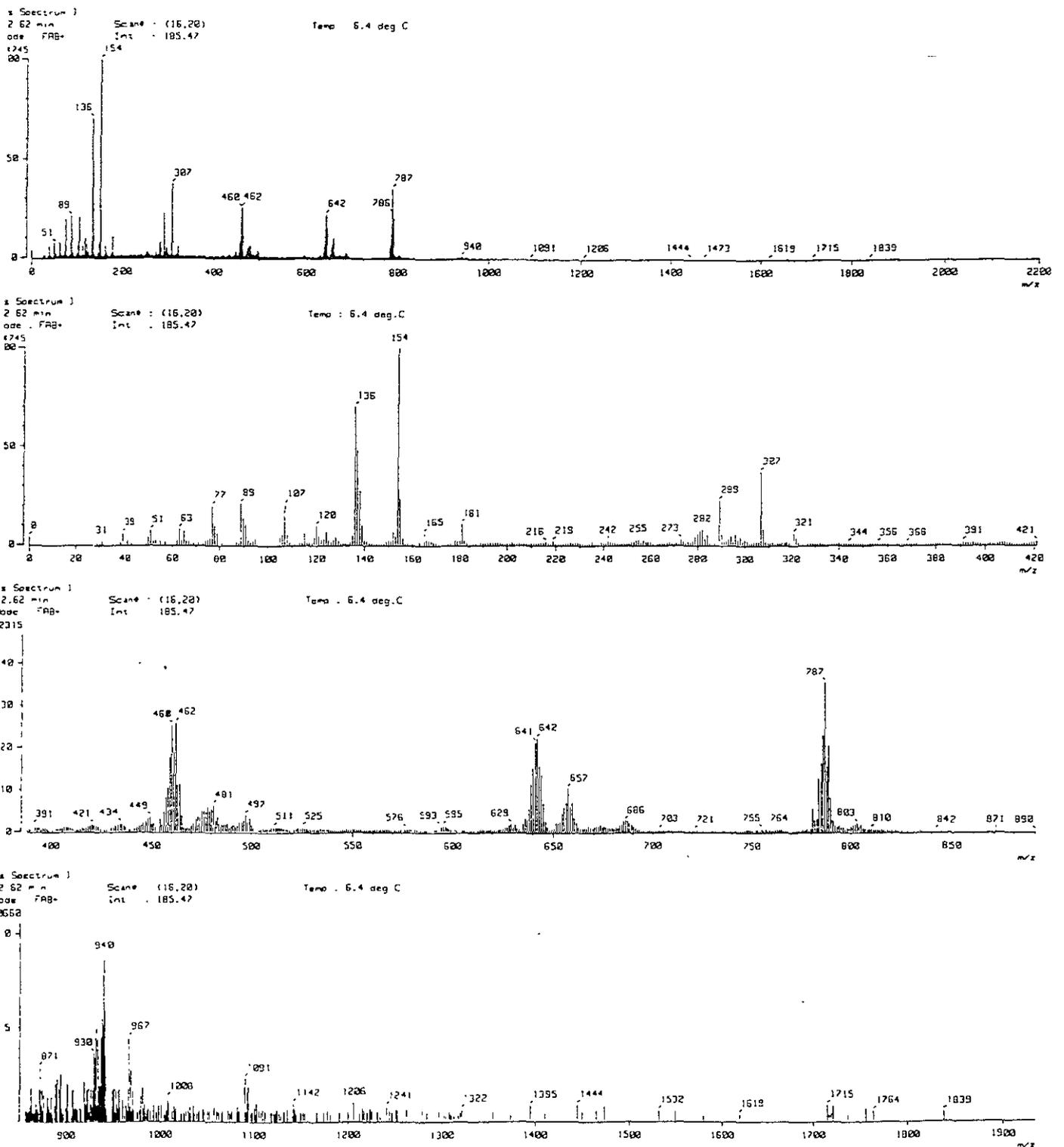


Fig. 4.2.8 Espectro de masas por FAB⁺ con Xe del Rufen en alcohol 3-nitrobencílico

Tabla 4.2.6 Datos obtenidos del espectro de RMN de protón para el compuesto Rufen.

Asignación	δ (ppm)	multiplicidad
H (A)	8.758	Doblete
H (B)	7.776	Cuadruplete
H (C)	8.088	Doblete
H (D)	8.399	singulete

Estos datos concuerdan con los descritos en la literatura²³ para el complejo trisfenantrolinarutenio(II) se observa en el espectro de RMN de protón de este compuesto (fig 4.2.10)

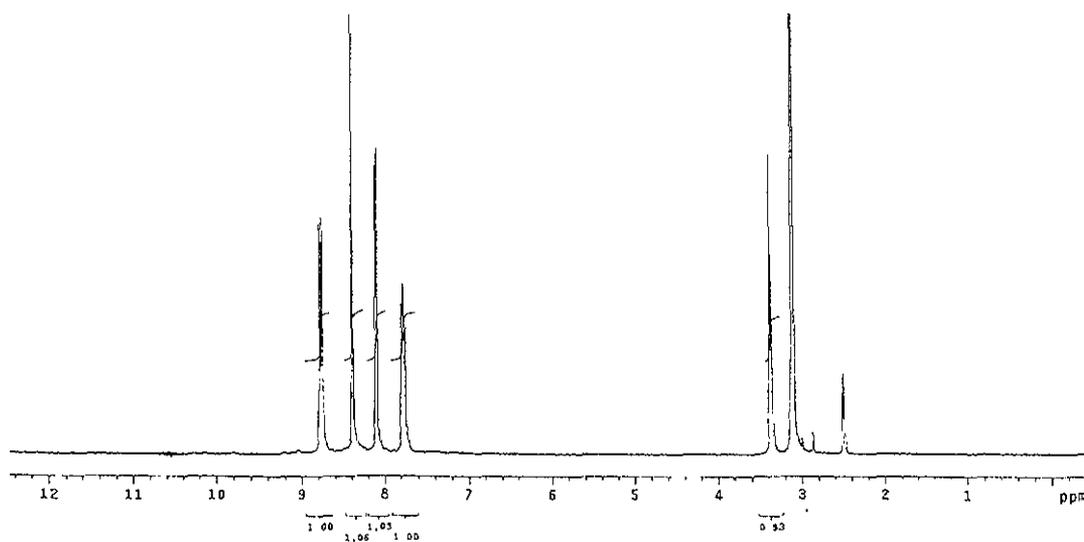


Fig. 4.2.10 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón para el compuesto Rufen

Por otro lado de acuerdo a la fórmula propuesta para el complejo dinuclear $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_6](\text{PF}_6)_4$ el complejo catiónico debe tener una carga total de 4+ lo que equivaldría a que cada rutenio tiene un estado de oxidación 3+.

Al determinar la susceptibilidad magnética del Rufen presentó un valor negativo, este compuesto es diamagnético para explicar este comportamiento magnético recurrimos a teoría de orbitales moleculares, presentando un diagrama, propuesto para este tipo de compuestos dinucleares Ru-O-Ru, (Fig. 4.2.11) donde de acuerdo a la distribución de los electrones en los orbitales moleculares, no se tendría ningún electrón desapareado, lo que explica el diamagnetismo que presenta este compuesto.

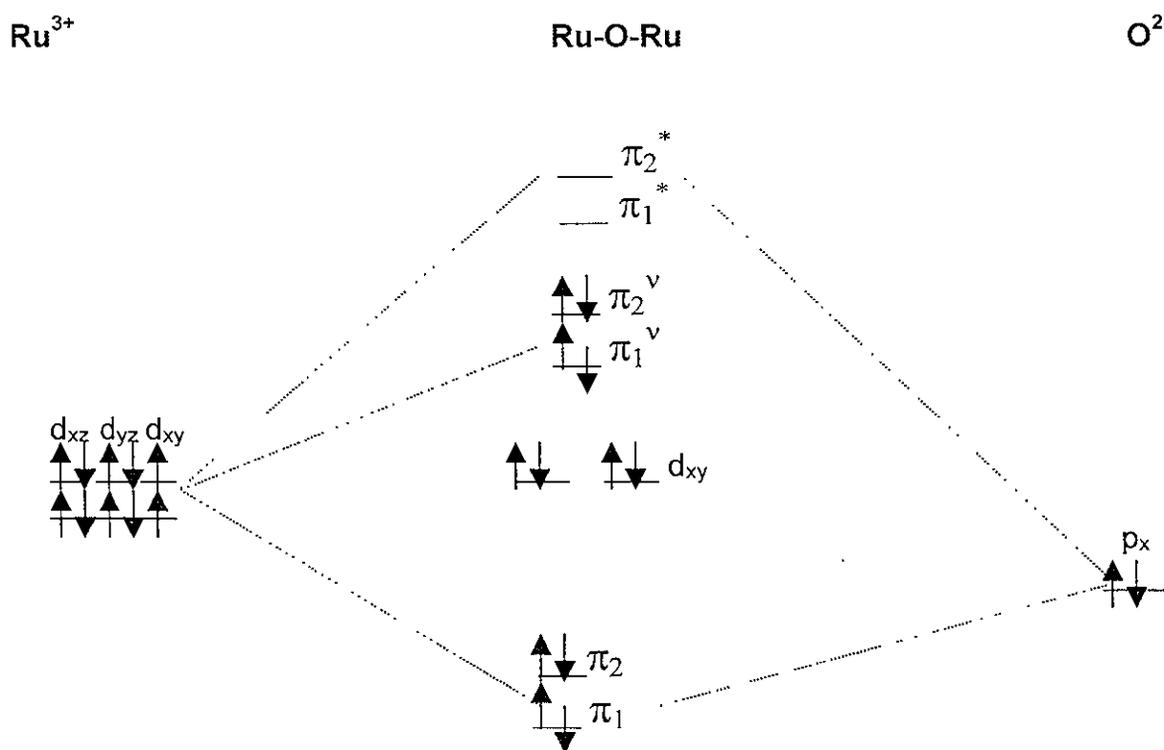


Fig. 4.2.11 Esquema del orbital molecular pi para $[Ru_2O(C_{12}H_8N_2)_6](PF_6)_4$

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- ❖ Se logró optimizar la síntesis del compuesto μ -(oxo)bis[transformiatotetraaminrutenio(III-IV)] mejorando el rendimiento de la reacción de un 6% a un 30%.
- ❖ Partiendo de un compuesto con estructura dimérica (Ru360) y estados de oxidación mixtos (III-IV) se obtuvo un compuesto dinuclear en el que los estados de oxidación de los rutenios son (III-III), por lo que se concluye que hubo una reducción en el complejo aislado de fenantrolinas.
- ❖ El compuesto dinuclear Rufen es inestable en disolución, se rompe el puente oxo formando el compuesto mononuclear $[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{PF}_6)_2$
- ❖ Se encontró que al agregar concentraciones crecientes del compuesto Ru360 en cloroplastos y medir las actividades fotosintéticas no tuvo efecto alguno. Por lo que se concluyó que el compuesto Ru360 no es activo en el proceso de la fotosíntesis.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Carrondo M.A, W.P. Griiffith, J.P. Hall and A.C. Skapski, *Biochimica et Biophysica Acta*, **627** (1980) 332-334
2. Peter M. Smith, Terence Fealey, Joseph and V. Silverton, *Inorganic Chemistry* **10** (1971)1943
3. Lehninger, carafali & Rossi c., *Adv. Enzimol Relat. Areas Mol. Biol.*, **29** (1967) 3250
4. Fletcher, Greenfield, Hardy c. & Woodhead, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2000-2007
5. Wen-Long Ying, Jeffrey Emerson, Michael J. Clarke, and Rao Sanadi, *Biochemistry*, **30** (1991) 4949-4952
6. *ABC's of the human body*, The Reader's Digest Association, New York, (1987) p. 180-187
7. Voet, D. J.G. Voet., *Biochemistry*, 2° ed. (1995) p. 6-10
8. Bohinski, R., *Bioquímica*, Addison-Wesley, USA, (1991) p. 18-22
- 9.
10. Seddon E. & Seddon K, *The Chemistry of Ruthenium*, Ed Elsevier, USA (1984) p. 1-12
11. Hiraki, K., H.Hirai, *J. Polym., Sci.*, **7** (1969) 449.
12. Ossan, *Analen der Physic und Chemie*, **15** (1829) 158
13. J. Huheey, *Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad*, Ed Harla México, (1997) p. 411
14. M. Ciechanowics & A.C. Skapski, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1792
15. T.R. Weaver, T. J. Meyer, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3039

16. E. A. Seddon and K.R. Seddon *The Chemistry of ruthenium* Ed. Elsevier (1984) p 281-284
17. Tom Weaver, T. Meyer, Ajao Adayemi, Gilbert Brown & E Johnson., *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3047
18. Fajan, P.J. and F.J. Di Salvo., *Inorg. Chem.*, **16** (1997) 1016
19. J.R. Cambell & R.J.H: Clark, *Mol. Phys.*, **36** (1978) 1133.
20. R.J.H. Clark. , M. Frank *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2473
21. Sigman D., Mazunder A. & Perrin D. *Chem. Rev.* 93 (1993) 2295-2316
22. D.W. Phelps, E.M. Kahn and D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2486
23. Robert J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, Saunders London (1977) p.48-52
24. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, (1978) p 199-231
25. R. E. De Simone and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **9** (1970) 2343