

R. 29.490

T
12
13

COMPLEJOS METALICOS DE TIODERIVADOS PIRIMIDINICOS Y
DE LA 2-TIOXANTINA

por

M^a PURIFICACION SANCHEZ SANCHEZ

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas

Granada, 4 de Septiembre de 1984

Fdo.: M^a Purificación Sánchez Sánchez
Lda. en Ciencias, Sección de Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.: Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín. Profesor Titular del Departamento de Química - Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Fdo.: Prof. Dra. D^{ña} M^a Angustias Romero Molina. Profesora Adjunta Interina del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 619899511
Nº Copia 121180982

R. 29496

COMPLEJOS METALICOS DE TIODERIVADOS PIRIMIDINICOS Y DE LA
2-TIOXANTINA

Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas, por

M^a PURIFICACION SANCHEZ SANCHEZ

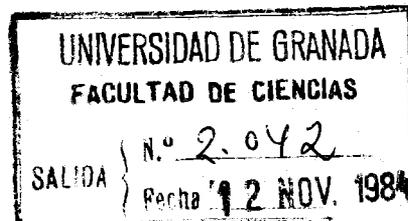
Realizada bajo la dirección del Prof. Titular Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín y de la Profesora Titular Dr^a D^a M^a Angustias Romero Molina, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 10 de Octubre de 1984, en dicha Facultad, por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Andrés Mata Arjona, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

VOCALES: Prof. Dr. D. Cristóbal Valenzuela Calahorro, Catedrático de la Universidad de Extremadura.
Prof. Dr. D. Francisco Girela Vilchez, Profesor del C.S.I.C.
Prof. Dr. D^a Antonia Ramírez Sáenz, Profesor Titular de la Facultad de Ciencias de Granada.

SECRETARIO: Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

CALIFICACION OBTENIDA: Sobresaliente "cum laude"





D. ANDRES MATA ARJONA, Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada

INFORMA: Que habiendo examinado con todo detenimiento la Tesis Doctoral realizada por Dña M^a PURIFICACION SANCHEZ SANCHEZ sobre el tema "Complejos metálicos de tioderivados pirimidínicos y de la 2-tioxantina" y que ha sido dirigida por el Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín y por el Prof. Dra. Dn^a. M^a Angustias Romero Molina, y estimando que reúne los requisitos exigidos por la legislación vigente para la obtención del Grado de Doctor, no tiene inconveniente en ser Ponente de la misma.

Fdo.: Andrés Mata Arjona

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín y a la Prof. Dra. Dña^a M^a Angustias Romero Molina, Directores de la Tesis, cuyo estímulo y constante guía han sido decisivos en la realización de este trabajo.

Al Prof. Dr. D. Andrés Mata Arjona y a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica por su valiosa colaboración y, de un modo especial, a mis amigos Enrique Colacio Rodríguez y Miguel Moreno Carretero.

Al Prof. Dr. D. Adolfo Sánchez Rodrigo y al Prof. Dr. D. Manuel Nogueras Montiel, por su decidida colaboración en la realización de los espectros de R.M.N.

A D. Alberto Navalón Montón y al Prof. Dr. D. José Luis Vilchez Quero, por su ayuda en la realización de los polarogramas.

A la Srta. Loli Aceituno por su simpatía y eficiencia en los trabajos mecanográficos.

A mis padres
y hermanos

INDICE

INDICE

	Pag.
I.- INTRODUCCION	1
Objeto del trabajo	24
II.- MATERIALES UTILIZADOS	
2.1.- Determinación de pH	27
2.2.- Control de temperatura	27
2.3.- Valoraciones potenciométricas	27
2.4.- Estudio polarográfico	27
2.5.- Análisis elemental orgánico	28
2.6.- Espectrometría de absorción atómica	28
2.7.- Espectroscopía visible y ultravioleta	29
2.8.- Espectroscopía de reflectancia difusa	29
2.9.- Espectroscopía infrarroja	29
2.10.-Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ..	29
2.11.-Espectroscopía Mössbauer	30
2.12.-Estudios térmicos	30
2.13.-Medidas magnéticas	30
2.14.-Productos químicos utilizados	30
2.15.-Otros materiales	32
III.- METODOS EXPERIMENTALES	
3.1.- Estudios de los ligandos	33
- Síntesis del MTH	33
- Síntesis del TANH	34
3.1.1.- Caracterización de los ligandos	34

3.1.1.1.- Análisis químico	35
3.1.1.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta	35
3.1.1.3.- Espectroscopía infrarroja	36
3.1.1.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	36
3.1.1.5.- Análisis térmico	36
3.1.1.6.- Medidas magnéticas	37
3.1.1.7.- Estudio polarográfico	38
3.1.1.8.- Carácter ácido-base	39
3.2.- Estudio de la interacción de los derivados MTH, TANH y TXH con diferentes iones metálicos	40
3.2.1.- Métodos espectrofotométricos	40
3.2.2.- Métodos potenciométricos	41
3.2.3.- Métodos polarográficos	42
3.3.- Síntesis y caracterización de los complejos sólidos formados por los ligandos MTH, TANH y TXH con diferentes iones metálicos	44
3.3.1.- Síntesis de los complejos	44
3.3.1.1.- Complejos de MTH	44
A.- Complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Ag(I)	44
B.- Complejos de Rh(III), Pd(II), Pt(IV) y Au(III)	45
C.- Complejo de Hg(I)	45
D.- Complejo de Cd(II) en medio amoniacal	45

	pág.
3.3.1.2.- Complejos de TAbH	46
A.- Complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), -- Ag(I), Cd(II) y Hg(II)	46
B.- Complejos de Pd(II), Au(III) y Pt(IV)	47
C.- Complejo de Cd(II) en medio amoniacal	47
D.- Complejo de Hg(I)	47
3.3.1.3.- Complejos de TXH	47
A.- Complejos de Cd(II) y Hg(II) en medio neutro	48
B.- Complejos de Cd(II) y Hg(II) en medio ácido	48
C.- Complejo de Ag(I) en medio amoniacal	48
D.- Complejo de Ag(I) en medio ácido	48
E.- Complejo de Hg(I)	49
F.- Complejos de Pd(II), Au(III), Rh(III) y Pt(IV)	49
3.3.2.- Caracterización y estudio de los complejos aislados	49
3.3.2.1.- Análisis químico	49
3.3.2.2.- Espectroscopía visible y ultravio leta	50

	pag.
3.3.2.3.- Espectroscopía infrarroja	50
3.3.2.4.- Espectroscopía de resonancia -- magnética nuclear	51
3.3.2.5.- Espectroscopía Mössbauer	51
3.3.2.6.- Estudio térmico	52
3.3.2.7.- Medidas de susceptibilidad mag- nética	52
 IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	
 4.1.- Caracterización de los ligandos	59
4.1.1.- Análisis químico	59
4.1.2.- Estudios espectroscópicos y térmicos	60
4.1.3.- Medidas magnéticas	61
4.1.4.- Estudio polarográfico	61
4.1.5.- Carácter ácido-base	62
4.1.5.1.- Método de Bjerrum	62
4.1.5.2.- Método de Robinson	62
4.1.5.3.- Método de Pease-Williams	63
 4.2.- Estudio de la interacción de los derivados MTH, TANH y TXH con diferentes iones metálicos	63
4.2.1.- Métodos espectrofotométricos	64
4.2.2.- Métodos potenciométricos	64
4.2.3.- Métodos polarográficos	65
 4.3.- Caracterización de los diferentes complejos -- aislados	65

	pag.
V.- DISCUSION DE RESULTADOS	
5.1.- Caracterización y estudio de los ligandos	187
5.1.1.- Análisis químico	187
5.1.2.- Estudios espectroscópicos	188
5.1.2.1.- Espectros en la zona ultravioleta- visible	188
5.1.2.2.- Espectros infrarrojos de los li- gandos	195
5.1.2.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno	199
5.2.- Estudios térmicos	201
5.2.1.- MTH	201
5.2.2.- TANH	202
5.2.3.- S-TANH	203
5.2.4.- TXH	203
5.2.5.- $(TXH_2)Cl$	204
5.3.- Estudio polarográfico de los ligandos MTH, TANH ..	205
5.4.- Carácter ácido-base de los ligandos MTH, TANH y TXH	207
5.4.1.- Influencia de la temperatura en los valores de K_1	208
5.4.2.- Influencia de la fuerza iónica sobre los va- lores de K_1	212
5.4.3.- Cálculo de K_1 a partir de medidas espec- trofotométricas	220

	pág.
5.5.- Estudio de las interacciones metal-ligando en disolución	221
5.5.1.- Cálculo potenciométrico de las constantes de estabilidad	221
5.5.1.1.- Influencia de la fuerza iónica en los valores de las constantes de estabilidad de los complejos	224
5.5.1.2.- Influencia de la temperatura en los valores de las constantes de estabilidad de los complejos	228
5.5.2.- Cálculo polarográfico de las constantes de estabilidad	230
5.6.- Aislamiento y caracterización de los complejos metálicos de MTH, TANH y TXH	233
5.6.1.- Complejos de MTH	233
Estudio descriptivo de los complejos sólidos de MTH con iones metálicos	233
Complejo de Fe(II)	233
Complejo de Co(II)	236
Complejo de Ni(II)	240
Complejos de Cu(II)	242
Complejo de Ag(I)	247
Complejo de Zn(II)	249
Complejos de Cd(II)	252
Complejo de Hg(II)	259
Complejo de Hg(I)	263

	Pag.
Complejo de Pd(II)	264
Complejo de Au(III)	268
Complejo de Rh(III)	270
Complejo de Pt(IV)	273
5.6.2.- Complejos de TANH	274
Estudio descriptivo de los complejos sólidos de -	
TANH con iones metálicos	276
Complejo de Fe(II)	276
Complejo de Co(II)	279
Complejo de Ni(II)	281
Complejo de Cu(II)	283
Complejo de Ag(I)	286
Complejo de Zn(II)	288
Complejos de Cd(II)	293
Complejo de Hg(II)	299
Complejo de Hg(I)	303
Complejo de Pd(II)	304
Complejo de Au(III)	306
Complejo de Pt(IV)	306
5.6.3.- Complejos de TXH	307
Estudio descriptivo de los complejos sólidos de -	
TXH con iones metálicos	309
Complejos de Ag(I)	309
Complejos de Cd(II)	313
Complejos de Hg(II)	319
Complejo de Hg(I)	326
Complejo de Pd(II)	327
Complejo de Rh(III)	330
Complejo de Au(III)	332
Complejo de Pt(IV)	333

	PÁG.
VI.- CONCLUSIONES	335
VII.- BIBLIOGRAFIA	341
APENDICE	

1.- INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

Los trabajos experimentales de los últimos treinta años han conducido al conocimiento del efecto que ejercen ciertos iones metálicos sobre diferentes procesos biológicos en general, y en particular, en la química de los ácidos nucleicos (1-7). Así, se ha encontrado que algunos iones metálicos desempeñan un papel crucial en los estados de la expresión genética (reproducción, transcripción y traslación). Posteriormente, este interés se acrecentó cuando se descubrió que algunos compuestos de coordinación, como el cis-diclorodiaminplatino (II), exhibían propiedades carcinostáticas (8-10).

Los efectos bacteriológicos del cis-diclorodiaminplatino (II) fueron descubiertos en el año 1965 por Barnett Rosenberg y col. (11) en el Departamento de Biofísica de la Universidad de Michigan. Estos investigadores observaron que la adición de este complejo, en concentraciones de algunas partes por millón, a un medio de cultivo conteniendo *Escherichia coli* (bacteria de tipo Gram-negativo) da lugar a un proceso de lisis celular, fácilmente observable, ya que en unas pocas horas, la opacidad lechosa del cultivo inicial desaparece totalmente.

Una vez conocido el hecho de que el cis-diclorodiaminplatino (II) producía, en bajas concentraciones, una completa inhibición de los procesos de división celular en un número apreciable de bacterias (8) (12-14), Rosenberg y col. pensaron que tal vez el cis-diclorodiaminplatino (II) podría detener el proceso de división celular en ciertos tumores de crecimiento rápido y además no presentar una alta toxicidad para el animal afectado por dicho tumor. Para comprobarlo determinaron en primer lugar el valor de LD₅₀ para el cis-diclorodiaminplatino (II) (dosis mínima que hay que suministrar a una población de animales de laboratorio



para que mueran el cincuenta por ciento); este valor, resultó ser de 13 mg de complejo por kilogramo de peso de animal. Asimismo, se observó que una dosis de 8 mg/Kg de cis-platino no era letal para el animal de laboratorio (15).

Posteriormente, Van Camp (10) (11) (15) para estudiar el comportamiento del cis-diclorodiaminplatino (II) como agente antitumoral, inoculó ratones con un tumor animal tipo (sarcoma-180) implantándoles bajo la piel de la axila un trozo de tejido tumoral de unos 10 mg de peso aproximadamente. De la serie de ratones inoculados, un cierto número de ellos fueron tratados con cis-diclorodiaminplatino (II) y el resto no. El tratamiento con el cis-platino se hizo a las veinticuatro horas de la inoculación, de acuerdo con las normas del National Cancer Institute (EEUU). Al cabo de los ocho días, los ratones fueron sacrificados y se determinó el peso medio alcanzado por el tumor en los ratones tratados con cis-platino. Dividiendo éste por el peso medio del tumor que presentaban los ratones no tratados, Van Camp y col (11) encontraron para dicha relación un valor inferior a 0,5. Para que a un compuesto determinado pueda atribuírsele acción antitumoral, se ha establecido que dicho cociente debe ser inferior a 0,5, por lo que el complejo de platino cumple con dicha exigencia.

A partir de este momento, numerosos grupos de investigación iniciaron la síntesis de compuestos análogos al cis-diclorodiaminplatino (II); algunos de los cuales pudo comprobarse que presentaban también actividad antitumoral y antileucémica, en particular, los derivados de la 6-mercaptopurina y la tioguanina (16-25).

Dentro de esta misma área de investigación se obtienen también los compuestos denominados "Platinum Pyrimidine blues", mediante reacción de compuestos tales como el Uracilo, Timina

y nucleósidos y nucleótidos de pirimidina con cis-diacuodiaminplatino (II) (8) (11). (Los iones cloruro del cis-diclorodiaminplatino (II) pueden reemplazarse por moléculas de agua, en ausencia de iones cloruro). Así, Mansy y col. (26) descubrieron que al mezclar el cis-diacuodiaminplatino (II) con el poliuracilo, la disolución resultante adquiría, al cabo de veinticuatro horas, una coloración azul oscura. Estos compuestos, que contienen la mitad activa de la estructura del cis-diclorodiaminplatino (II), se caracterizaban por presentar una potente acción antitumoral con un amplio espectro de aplicaciones (10) (27-29). Los estudios llevados a cabo sobre estos compuestos "pyrimidine blues" permitieron establecer su comportamiento químico-biológico, destacando como propiedades más notables su elevada solubilidad, su carácter amorfo, baja toxicidad, mínima nefrotoxicidad, elevada actividad antitumoral, y, como rasgo analítico, la presencia de una banda de absorción en la zona comprendida entre 570-750 nm. Ofrecían, sin embargo, el inconveniente de su baja cristalinidad que ha impedido, hasta el momento, determinar su estructura, por lo que se les sigue considerando como formados por mezclas de complejos o por complejos no estequiométricos (9).

Estudios posteriores sobre el cis-platino y compuestos análogos, permitieron establecer una relación directa entre actividad antitumoral y estructura molecular de estos complejos. Así, Rosenberg y col. (13) pusieron de manifiesto la actividad antitumoral del trans-diclorodiaminplatino (II) en concentraciones comparables a las del cis-diclorodiaminplatino(II), aunque en altas dosis suprimían el crecimiento de la bacteria *Escherichia coli*.

A medida que se fueron aislando y caracterizando estructuralmente nuevos compuestos antitumorales, se pudo comprobar que la mayor parte de ellos presentaban estructuras octaédricas o plano cuadradas de tipo cis, eran eléctricamente

neutros y poseían la particularidad de poder cambiar sólo algunos de sus ligandos en reacciones en las que intervienen moléculas biológicas (cadenas de ácidos nucleicos). Además, en estos complejos, los ligandos intercambiables deben estar separados una distancia aproximadamente igual a 3.4 Å (distancia que existe entre dos bases en la hélice de Watson-Crick) (30-31). Esta última circunstancia hizo pensar que la acción antitumoral de los compuestos en cuestión podría deberse a la interacción de los ligandos con las cadenas de ADN; dicha interacción, impediría la síntesis de nuevas cadenas de ADN (32-35) mediante procesos de cross-linking intercatenarios e intracatenarios que se producen como consecuencia del ataque de los citados complejos sobre las diversas bases pirimidínicas y púricas que constituyen las cadenas del ADN (36). Experiencias posteriores, "in vitro" e "in vivo", (37) vinieron a confirmar que el cis-platino interaccionaba con el ADN, mientras que no lo hacía el trans-diclorodiaminplatino (II) ni el hexacloroplatino (IV). Asimismo, se observó que el cis-platino y compuestos análogos inactivaban bacterias y virus (38-40) y, en bajas concentraciones, también inhibían selectivamente la velocidad de la síntesis del ADN en células humanas (41-43).

Un estudio de los efectos del cis- y trans-platino sobre colonias de células HeLa (43), análogo a los llevados a cabo en bacterias, mostró que el isómero cis era más tóxico que el isómero trans (44). Sin embargo, en idénticas concentraciones, en el medio de cultivo, la fortaleza del enlace entre el isómero trans y el ADN, RNA y proteínas era, aproximadamente, dos veces superior a la encontrada para el caso del isómero cis. Esto indicaba que la alta efectividad de los compuestos del tipo cis-platino podría deberse a alguna reacción específica con los componentes celulares, posiblemente con el ADN, y no exclusivamente a sus altas tendencias para difundirse a los lugares de reacción.

Una vez comprobada la acción citostática de ciertos complejos de platino, las investigaciones se orientaron en comprobar si al cambiar el ion metálico central, se mantenían, o no, estas propiedades antitumorales; así, Clarke (45-46) encontró que distintos complejos de Ru(II) y Ru(III) tenían un comportamiento muy parecido al cis-platino (47-48), presentando, en general, una toxicidad más baja que aquel; sin embargo, debían ser administrados en altas dosis para conseguir los mismos efectos terapéuticos. Recientes estudios (49) han puesto de manifiesto la actividad anticancerígena de compuestos que contienen el ion $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_4)^{3-}$ o algunos de sus análogos. También se ha podido comprobar que el $\text{cis-Cl}_2(\text{DMSO})_4\text{Ru}$ presenta cierta actividad antitumoral, inhibiendo la síntesis de ácidos nucleicos de un modo similar a como lo hace el cis-platino (50-52).

Otro de los iones metálicos que entran a formar parte de ciertos compuestos antitumorales es el Pd(II). Así, Kischner y col. (16) comprobaron que el complejo $\text{Na}_2(\text{Pd}(\text{MP})_2\text{Cl}_2)$ (donde MP representa a la 6-mercapto-purina) exhibía actividad anticancerígena presentando actividad significativa en los ensayos con Sarcoma-180 y Adenocarcinoma 755. Posteriormente, Das y Livingstone (17) obtuvieron dos complejos $\text{Pd}_3(\text{AMP})_4\text{Cl}_2(\text{AMPH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -- (donde AMPH es la 2-amino-6-mercapto-purina) y $\text{Pd}(\text{MP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, encontrando que este último complejo era un agente antitumoral tan efectivo como la propia 6-mercaptopurina (23-25) (53-54), presentando también actividad frente al ensayo leucemia linfóide L1210.

A la vista de los datos bibliográficos que se acaban de exponer, podemos indicar que numerosos complejos metálicos que contienen como ligandos bases púricas y pirimidínicas, ejercen acciones inhibitoras sobre la síntesis del ADN (55).

Es por todo esto, por lo que en los últimos años han proliferado los estudios acerca de las interacciones entre iones metálicos y los componentes primarios de los ácidos nucleicos: las bases pirimidínicas Uracilo,, Timina y Citosina y las bases púricas Adenina, Guanina e Hipoxantina. Estos estudios están encaminados, por una parte, a determinar qué posiciones de estas bases son activas para coordinarse a iones metálicos y, por otra, a comprobar si los distintos complejos que se aíslan presentan actividad biológica.

Los distintos componentes de los ácidos nucleicos presentan una gran variedad de posibilidades de unión con metales de transición, que se ven acrecentadas por la inclusión de sustituyentes exocíclicos. La posibilidad de actuar como átomo dador va a depender de los siguientes factores (56) (57):

- La relativa basicidad de los distintos átomos considerados individualmente.
- La interacción estérica de los grupos exocíclicos de la base pirimidínica o púrica y el resto de los ligandos de la esfera de coordinación.
- Las fuerzas atractivas o repulsivas entre los distintos grupos exocíclicos y el resto de los ligandos de la esfera de coordinación del metal (3) (7) (56) (58-60).

Debido a estos factores y a la posibilidad de deslocalización electrónica en los anillos heterocíclicos, es generalmente difícil predecir cual será la posición por la que dichas bases se unen a los distintos iones metálicos. En general, va a ser la basicidad del átomo de la base el factor principal a la hora de decidir la posición de complejación. Sin embargo, los factores

estéricos y otras interacciones, en particular, enlaces de hidrógeno, formación de hidroxocomplejos, factores cinéticos y carácter de ácido duro o blando del metal, pueden influir notablemente a la hora de decidir dicha posición de complejación (7) (56).

Para determinar cuáles son las posiciones que utilizan las distintas bases pirimidínicas y púricas en su coordinación a los iones metálicos existen dos vías complementarias: a) Estudios en disolución y b) Estudios en fase sólida.

En disolución, el punto de partida para obtener esta información es el estudio sobre los equilibrios de disociación de estos constituyentes de los ácidos nucleicos.

El número de posiciones por las que estas bases pueden unirse a un ion metálico es elevado y aumenta cuando lo hace el número de sustituyentes exocíclicos. La asignación de los lugares de protonación ha sido bastante difícil debido a que aparecen resultados contradictorios al cambiar las condiciones experimentales (disolvente y fuerza iónica).

Una revisión detallada de los trabajos llevados a cabo en este área (61-63) ha permitido obtener información acerca de las posiciones de protonación de estas bases. Algunos de estos resultados se indican en la Tabla 1.1.

A la vista de los valores de pKa recogidos en la Tabla 1.1 puede observarse que el átomo de nitrógeno N-1 de la adenina es el más básico. Esto está de acuerdo con los estudios de difracción de rayos X llevados a cabo sobre el clorhidrato de adenina (64), 5' -AMP (65) y 3' -AMP (66). Por otra parte, estudios recientes utilizando ^{15}N -NMR (67) han establecido definitivamente la protonación primaria de la adenina en N-1; esta protonación produce pequeños desplazamientos químicos en la

TABLA 1.1

CONSTANTES DE ACIDEZ PARA BASES NUCLEICAS, NUCLEOSIDOS Y
MONOFOSFATOS DE NUCLEOSIDOS

			pK _a a 25°C y fuerza iónica 0,1M		
Base	Nucleósido	Lugar	Base	Nucleósido	Monofosfato
Adenina	Adenosina	N(1)	4,1	3,6	3,8
		N(9)	9,8	-	-
Citosina	Citidina	N(3)	4,6	4,2	4,3
Hipoxantina	Inosina	N(7)	1,9	1,0	-
		N(1)	8,8	8,7	8,9
Guanina	Guanosina	N(7)	3,3	2,1	2,4
		N(1)	9,4	9,2	9,4
Uracilo	Uridina	N(3)	9,4	9,2	9,4
Timina	Timidina	N(3)	9,8	9,7	10,0

Tomada de MARTIN R.B. and MARIAM Y.H. in "Metal Ions in Biological Systems"; V. 8, pag. 61 (1979).

resonancia de los átomos de nitrógeno N-6 y N-9. Para justificar estos resultados, Markowsky y col. (67), han sugerido, que debe producirse una pequeña protonación en estos átomos, o bien, la distribución de la carga formal positiva que existe sobre el N-1 al nitrógeno del grupo amino exocíclico por efectos de resonancia.

Asimismo, en la Tabla 1.1 se observa que la ionización de la adenina neutra ($pK \simeq 10$) tiene lugar por pérdida del átomo de hidrógeno unido a N-9 (68).

En lo que respecta a la Guanina, ésta se encuentra en disolución acuosa como una mezcla de formas tautómeras. En este caso, la protonación ocurre en uno u otro de los dos átomos de nitrógeno del anillo imidazólico (N-7 o N-9). En derivados 9-sustituidos de guanina, el átomo de nitrógeno en posición siete es el lugar predominante de protonación, con valores de pK_a comprendidos entre 1,9 y 2,1 (61) (62). Asimismo, en la Tabla 1.1. se observa que la ionización de la guanosina neutra ($pK \simeq 9$) tiene lugar por pérdida del protón unido al nitrógeno amídico N-1.

En cuanto al Uracilo, se observa que, en medio neutro, éste existe predominantemente en la forma tautómera dicetónica. Sin embargo, en medio básico, parece existir una mezcla 1:1 de formas desprotonadas en N-1 y N-3 (69).

Finalmente, diversos estudios de 1H -NMR llevados a cabo sobre derivados de ^{15}N -citosina (70) indican que el nitrógeno amídico N-3 es el más básico de la citosina ($pK \simeq 4$).

Al pasar de los constituyentes primarios de los ácidos nucleicos, a sus correspondientes nucleósidos y nucleótidos, el número de posiciones de desprotonación aumenta, debido a la

disociación de los hidrógenos de los grupos fosfato o del resto de azúcar.

El conocimiento de las posiciones de protonación o desprotonación de las bases constituyentes de los ácidos nucleicos, es de importancia capital ya que, en general, son estas posiciones las que utilizan en su coordinación a iones metálicos.

En el año 1977, Marzilli (2) recopiló una serie de estudios, en disolución, sobre la identificación de las posiciones que utilizan los componentes de los ácidos nucleicos en su unión con metales. Algunos de estos resultados, junto con los obtenidos a partir de métodos de difracción de rayos X, se han recogido en la Tabla 1.2.

En su trabajo, Marzilli indica que, en general, las conclusiones a las que se llega, mediante estudios en disolución, sobre las posiciones que utilizan estas bases en su unión a iones metálicos son prácticamente coincidentes con las obtenidas a partir de estudios cristalográficos. Así, en el caso de la adenina, y sus derivados, los estudios en disolución indican frecuentes evidencias acerca de la participación del átomo de nitrógeno en posición uno, en el enlace.

Las técnicas más utilizadas en la identificación de estas posiciones de coordinación son la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (2) y la espectroscopía Raman (71-76). Ahora bien, la determinación de las posiciones de coordinación mediante las técnicas citadas, nunca es tan definitiva como la determinación de un estructura en fase sólida. Por otra parte, algunos autores indican que los resultados obtenidos por las técnicas de RMN y espectroscopía Raman deben interpretarse con cuidado, ya que, en muchos casos, las conclusiones a las que se llega, son erróneas.

TABLA 1.2

LUGARES POSIBLES DE ENLACE EN NUCLEOTIDOS Y NUCLEOSIDOS

Enlace monodentado	Posición de Coordinación
<p>A G e I C U y T Hidroxilos del azúcar Fosfato (oxígeno)</p>	<p>N-7, N-1, $-N(6)H_2$ (a pH alto) N-7, N-1 (a pH alto), $-C = O(6)$ N-3, $-C = O(2)$, $-N(4)H_2$ (a pH alto) $-C = O(2)$, $-C = O(4)$, N(3) (a pH alto) Débil y poco importante Altamente probable, especialmente con metales duros</p>
Enlace bidentado	Posiciones de Coordinación incluyendo grupos exocíclicos
<p>A G e I C U y T N(anillo), O(azúcar) N(anillo), O(fosfato) O, O(fosfato) O, O(azúcar)</p>	<p>N-7, $-N(6)H_2$ (modo posible a pH alto) N-7, $-C = O(6)$ ó N-(1) (desprotonado) $-C = O(6)$ (posible en disolución, evidencia débil en estado sólido) N(3), $-C = O(2)$ (débil quelación) N(3), $-N(4)H_2$ (posible a pH alto) N(3) (desprotonado) y $-C = O(2)$ o $-C = O(4)$ (quelación) No se conoce quelación para este tipo Probable Estabilizado sobre todo en metales duros El más común sobre todo a pH alto</p>

Algunas de estas hipótesis, en efecto, no han podido comprobarse de manera fehaciente (5). Se pueden citar, como ejemplo, la afirmación de que las oxopurinas forman quelatos en disolución con participación de los átomos N(7) y O(6) (77-79) o la de que los quelatos de las 6-aminopurinas se engarzan a través del nitrógeno N(7) y el grupo amino. Para sugerir tal quelación, muchos autores se basan en los desplazamientos observados en la frecuencia de la vibración de tensión ν (C=O); sin embargo, Kistenmacher (80) ha puesto de manifiesto que estos desplazamientos pueden ser inducidos por una quelación indirecta.

Para resolver el problema de las asignaciones estructurales de los complejos metal-base, con mayores garantías, es conveniente, por tanto, servirse de las técnicas espectroscópicas y constatar después los resultados obtenidos con los procedentes de los métodos preparativos y cristalográficos.

De los componentes primarios de los ácidos nucleicos, la adenina y sus derivados son los que han recibido una mayor atención. El estudio en disolución de los complejos que forman algunos derivados de la adenina con el ion Cu(II) (81) mediante resonancia magnética de protón permite apreciar un ensanchamiento de las señales correspondientes a las resonancias de los átomos de hidrógeno H-8 y H-2 (81). A idénticos resultados se llega utilizando técnicas de relajación (82). Ambos tipos de estudios indican que la posición que utilizan estos derivados en su coordinación al ion metálico es la N-1 y no la N-3. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas están en excelente acuerdo con los estudios cristalográficos llevados a cabo sobre diferentes complejos metálicos de adenina.

En el caso de los complejos metálicos de las bases pirimidínicas o púricas con iones diamagnéticos, las posiciones de coordinación se establecen generalmente en base a los despla-

zamientos químicos observados en sus espectros de resonancia magnética nuclear. Sin embargo, los resultados que se obtienen algunas veces son difíciles de interpretar si no se dispone, además, de suficiente información adicional. Theophanides (83) ha demostrado que en los complejos de Pt(II) con bases púricas y pirimidínicas, los acoplamientos entre el ^{195}Pt y el H son una ayuda muy valiosa a la hora de establecer las posiciones de coordinación de estas bases.

En el caso de los complejos de citosina, los estudios llevados a cabo en disolución, no permiten establecer de forma inequívoca si la coordinación tiene lugar a través de N-3, O-2, o de ambos, simultáneamente (84), ya que en los tres casos, la coordinación al ion metálico daría lugar a una disminución de densidad electrónica en la misma región del anillo de la citosina, lo que, a su vez, se traduciría en un desplazamiento hacia campo más bajo de las señales correspondientes a los hidrógenos próximos a dichos átomos.

Una técnica que se revela prometedora para la determinación de las posiciones que utiliza la citosina en su coordinación con iones metálicos es la espectroscopía de resonancia nuclear de ^{13}C debido a que en este caso, el proceso de complejación va acompañado de grandes desplazamientos químicos hacia campo alto de las señales correspondientes a C-2 y C-4, aumentando con ello el grado de certeza de su adscripción.

De lo expuesto hasta ahora se infiere que, por el momento, no se conoce ningún criterio espectroscópico que permita establecer inequívocamente que la coordinación de la citosina a iones metálicos tenga lugar a través de O-2. Estudios teóricos sobre la naturaleza del enlace en los compuestos citados, indican que la densidad electrónica de los átomos O-2 y N-3 se concentra en la misma región del espacio. Esto, unido a la naturaleza

insaturada del anillo de purina, hace que todos los átomos que se hallan en la zona próxima a N-3 y O-2, se encuentren fuertemente acoplados electrónicamente, lo que podría traducirse en la formación de un tipo de enlace análogo al que ocurre en el sistema alilo unido a metal; hecho que, sin embargo, no ha podido ser establecido firmemente.

Finalmente, en lo que respecta al estudio en disolución de los complejos de Uracilo y Timina, ha confirmado que la posición N-3 es el principal punto de coordinación cuando se dan las condiciones necesarias para que dicho átomo de nitrógeno se encuentre desprotonado. No obstante, análogamente a lo que sucede en el caso de la citosina, es difícil distinguir en disolución si la coordinación se establece a través de N-3, O-2 u O-4.

Además de los estudios encaminados a establecer las posiciones que utilizan las bases púricas y pirimidínicas en su coordinación a iones metálicos, existen numerosos trabajos en los que los objetivos principales son la determinación de la estequiometría, constantes de estabilidad y factores que influyen sobre ésta. Así, en lo referente a derivados pirimidínicos, caben citar los trabajos de Weiss y col. (86-87) que estudian la interacción de 4,5-diamino pirimidinas con Cu(II), Co(II) y Ni(II) y los de Ruzicka y Lycka (88) sobre la capacidad complejante del 1,3-dimetil-5-nitroso-6-amino-uracilo frente a diferentes iones metálicos.

Posteriormente, Taqui Khan y col. (89-91) estudian, mediante técnicas potenciométricas, las interacciones del uracilo y la timina con iones divalentes de la primera serie de transición, y calculan las constantes de estabilidad de los distintos complejos identificados, utilizando para ello, el método algebraico directo. Srivastava y col. (92) determinan, a su vez, las constantes de

estabilidad de los complejos que forman dichas bases pirimidínicas con Be(II) y Hg(II) y, en el año 1981, Katyal, McBryde y Singh (93) hacen una recopilación de los trabajos realizados hasta 1978 sobre los aspectos analíticos de diferentes derivados pirimidínicos.

Los estudios llevados a cabo en disolución sobre las interacciones de iones metálicos con purinas, son igualmente numerosos y entre ellos, merecen destacarse, por orden cronológico, los realizados por Albert (94), Harkins y col. (95) y Cheney y col. (96) sobre complejos de adenina y los de Reinert (97), que estudió los complejos que forman diversas bases púricas con iones de la primera serie de transición. Posteriormente, Krishnamoorty y col. determinaron las constantes de estabilidad de diferentes complejos metal-purina (90) (98) y Nayan (99), la estabilidad de distintos complejos metálicos de tioguanina. Finalmente, Kleinwachter y col. (100), han estudiado las reacciones que tienen lugar entre los isómeros cis y trans del diclorodiaminoplatino (II) con purina, adenina y sus derivados.

El otro camino para determinar las posiciones que utilizan las bases púricas y pirimidínicas en su coordinación, se basa en la utilización de los métodos de difracción de rayos X. Mediante esta técnica se van a poder determinar con una gran precisión los ángulos y longitudes de enlace que existen entre los distintos átomos de una molécula determinada; sin embargo, el campo de aplicación de esta técnica, debido a la baja simetría que, en general, presentan los complejos que forman los iones metálicos con los constituyentes de los ácidos nucleicos, está restringido a aquellos complejos que puedan aislarse como monocristales.

Los primeros estudios en este área fueron llevados a cabo por Sletten (101-102), quien, entre los años 1967 a 1969, establece la estructura cristalina de los complejos bis (6-aminopurina)

cobre (II) tetrahidrato. En fase sólida este complejo presenta una estructura dimérica, muy parecida a la del acetato de cobre monohidratado.

Los cuatro átomos más cercanos al ion Cu(II) están situados en el plano basal de un octaedro; dos de ellos son los átomos de nitrógeno de las posiciones N-3 y N'-3 y, los dos restantes, los átomos N-9 y N'-9. La quinta posición de coordinación está ocupada por una molécula de agua, encontrándose el ion Cu(II) desplazado fuera del plano ecuatorial 0,27 Å hacia dicha molécula. La sexta posición del octaedro está ocupada por otro ion Cu(II) a 2,949 Å del primero.

A partir del trabajo inicial de Sletten, han sido numerosos los investigadores que han centrado sus esfuerzos en este área, destacando Sletten (103-113), Kistenmacher (80) (114-118) y Skapski (119-122).

Estos estudios cristalográficos demuestran que en las purinas no sustituidas la posición de coordinación más probable corresponde al átomo de nitrógeno del anillo imidazólico que se encuentra protonado en la base libre (N-9 para adenina, guanina, xantina e hipoxantina y N-7 para teofilina). Sin embargo, en la 6-mercaptopurina la coordinación a través del átomo de azufre está favorecida frente a la coordinación a través de N-7, en particular para el caso de ácidos blandos (123). Cuando la posición N-9 se encuentra bloqueada, la coordinación ocurre a través de N-7 (Figuras 1.1 y 1.2). Algunos de los resultados obtenidos en estos estudios cristalográficos se indican en la Tabla 1.3.

Los estudios cristalográficos en complejos de pirimidina son menos numerosos que los de purina debido a que, en general, presentan una mayor dificultad a la hora de aislarlos. Algunos

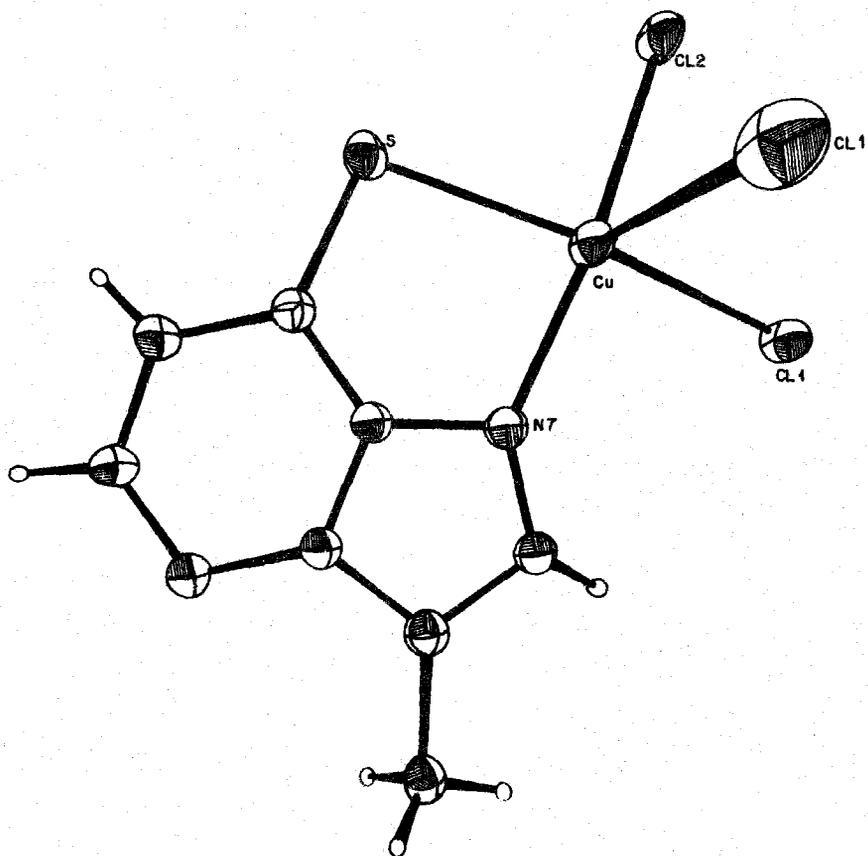


FIGURA 1.1.- Estructura molecular del $(\text{Cu}(9\text{-MeCMP})\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

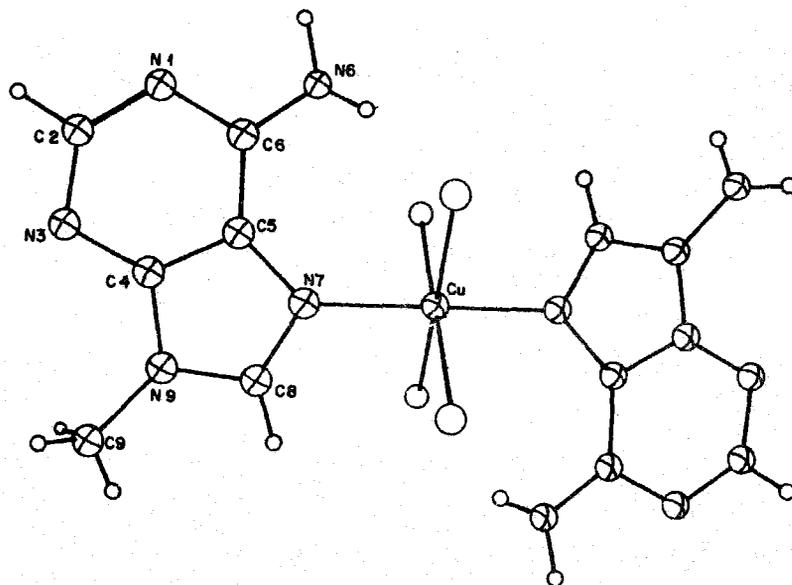


FIGURA 1.2.- Estructura de $(\text{Cu}(\text{1-me Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$

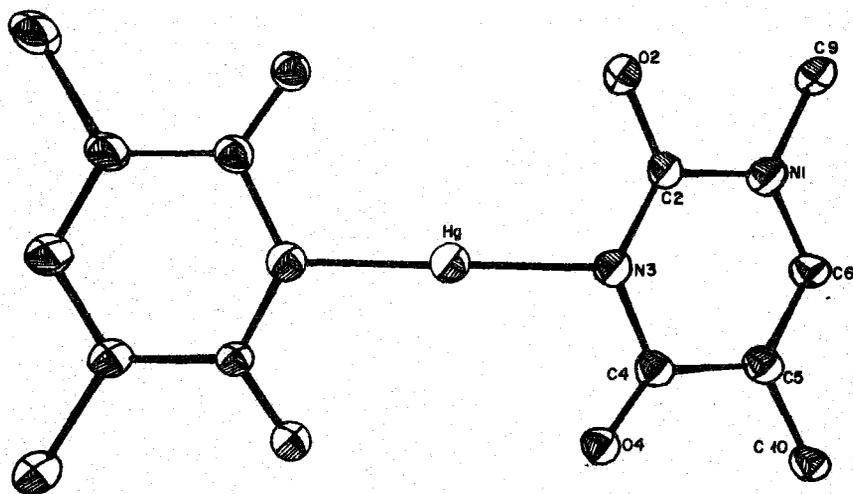


FIGURA 1.3.- Estructura molecular del bis(1-metil-timinato) mercurio(II) determinado por Stewart y col. (124).

TABLA 1.3

GEOMETRIAS DE COMPLEJOS METALICOS DE PURINA
DETERMINADAS CRISTALOGRAFICAMENTE

Complejo	Geometría	Lugar de coordinación	Å	Lugar(es) de protonación
Complejos de Adenina:				
$(\text{Co}(\text{Ade})_2(\text{OH}_2)_4)^{2+}$	Octaédrica	N(9)	2.164	N(7)
$(\text{Cu}(\text{glygly})(\text{Ade})(\text{OH}_2)_2)$	Tetragonal piramidal	N(9)	2.04	N(7)
$(\text{Cu}(\text{Ade})_2\text{Cl})_2^{2+}$	Tetragonal piramidal	N(3) N(9)	2.041 2.008	N(7)
$(\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{OH}_2)_2)^{4+}$	Tetragonal piramidal	N(3) N(9)	2.020 2.023	N(7)
$(\text{Cu}(9\text{-MeAde})(\text{OH}_2)_4(\text{SO}_4))$	Octaédrica (4 + 2)	N(7)	1.995	ninguno
$(\text{Cu}(9\text{-MeAde})_2(\text{OH}_2)_4)^{2+}$	Octaédrica (2 + 4)	N(7)	2.008	"
$(\text{Cu}(\text{glygly})(9\text{-MeAde})(\text{OH}_2)_2)$	Tetragonal piramidal	N(7)	2.012	"
$(\text{Cu}(\text{TSB})(9\text{-MeAde})(\text{OH}_2))^+$	Tetragonal piramidal	N(7)	2.037	"
$(\text{Co}(9\text{-MeAde})\text{Cl}_2)$	Tetraédrica	N(1) N(7)	2.030 2.047	"
$(\text{Zn}(9\text{-MeAde})\text{Cl}_2)$	Tetraédrica	N(1) N(7)	2.068 2.040	"
$(\text{Zn}(9\text{-MeAde})\text{Cl}_2)^-$	Tetraédrica	N(1)	2.05	"
$(\text{Cu}(\text{Ad}^-)_2(\text{OH}_2)_2)$	Tetragonal piramidal	N(3) N(9)	2.032 2.007	"
$(\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ad}^-)\text{Cl})^-$	Octaédrica	N(9)	1,949	"

TABLA 1.3

CONTINUACION

Complejo	Geometría	Lugar de coordinación	Å	Lugar(es) de protonación
$(\text{Cu}_2(\text{AdH}^+)_2\text{Cl}_2)$	Octaédrica tetragonal piramidal	N(3)	2.027	N(1)
$(\text{Cu}(\text{AdH}^+)_2\text{Br}_2)^+$	Distorted Tetraédrica	N(9)	2.028	N(7)
$(\text{Zn}(\text{AdH}^+)\text{Cl}_3)$	Tetraédrica	N(9)	2.013	N(1) N(7)
$(\text{Pt}(9\text{-MeAdH}^+)\text{Cl}_3)$	Tetraédrica	N(7)	2.094	N(1) N(9)
$(\text{Pt}(9\text{-MeAdH}^+)\text{Cl}_3)$	Planocuadrada	N(7)	2.015	N(1)
Complejos de Guanina: $(\text{Cu}(9\text{-MeGua})_2(\text{OH}_2)_3)$	Octaédrica	N(7)	2.016	N(1)
$(\text{Zn}(9\text{-EtGua})\text{Cl}_2(\text{OH}_2))$	Tetraédrica	N(7)	2.020	
$(\text{Zn}(\text{GH}^+)\text{Cl}_3)$	Tetraédrica	N(7)	2.013	N(1)
$(\text{Cu}(\text{GH}^+)\text{Cl}_3)_2$	Tetraédrica	N(9)		N(1) N(3) N(7)
$(\text{Cu}(\text{GH}^+)\text{Cl}_3)_2$	Trigonal bipiramidal	N(9)	1.976	N(1) N(3) N(7)
Complejos de xantina e hipoxantina: $(\text{Cu}(\text{Hyp})_2\text{Cl})_2^{2+}$	Tetraédrica	N(3)	2.005	N(1)
	piramidal	N(9)	1.991	N(7)

TABLA 1.3

CONTINUACION

Complejo	Geometría	Lugar de coordinación	° Å	Lugar(es) de protonación
$(\text{Cu}(9\text{-MeHyp})_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl})$	Octaédrica (4 + 2)	N(7)	2.054	N(1)
$(\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{Xan}^-)(\text{PBU}_3))$	Octaédrica	N(9)	1.999	N(1) N(3)
cis- $(\text{Co}(\text{en})_2(\text{Thp}^-)\text{Cl})$	Octaédrica	N(7)	1.984	Ninguno
trans- $(\text{Co}(\text{en})_2(\text{Thp}^-)\text{Cl})$	Octaédrica	N(7)	1.956	"
$(\text{Cu}(\text{TSB}')((\text{Thp}^-)(\text{OH}_2)))$	Tetragonal piramidal	N(7)	2.000	"
$(\text{Cu}(\text{TSB})(\text{Thp}^-))$	Planocuadrada	N(7)	1.986	"
$(\text{Cu}(\text{Thp}^-)_2(\text{dien}))$	Tetragonal piramidal	N(7) equatorial N(7) axial	2.007 2.397	"
$(\text{Cu}(\text{Thp}^-)_2(\text{NO}_3)(\text{OH}_2)_2)^-$	Tetragonal piramidal	N(7)		
$(\text{Ru}(\text{Caff})\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3)^+$	Octaédrica	C(8)	2.03	"
$(\text{Cd}(\text{AHX}^-)_2(\text{OH}_2)_6)$	Octaédrica	N(7)	2.333	N(1)
Complejos de 6-mercaptopurina:				
$(\text{Pd}(9\text{-Bz6-MP}^-)_2)$	Planocuadrada	S N(7)	2.308 2.06	Ninguno
$(\text{Cu}(9\text{-Me6-MP})\text{Cl}_2)_2$	Tetragonal piramidal	S N(7)	2.424 1.992	N(1)
$(\text{Cu}(6\text{-MPH}^+)\text{Cl}_2)_2$	Tetraédrica	S	2.253	N(1) N(7) N(9)

Tomada de HODGSON, D.J. in "Progres Inorganic Chemistry"; V. 23, p. 237 (1977)

TABLA 1.4

GEOMETRIAS DE COMPLEJOS METALICOS DE PIRIMIDINAS
DETERMINADAS CRISTALOGRAFICAMENTE

Complejo	Geometría	Lugar de coordinación	M-L Å	Lugar(es) de protonación
Complejos de citosina: $\text{Cu}(\text{Cyt})_2\text{Cl}_2$	Octaédrica (4 + 2)	N(3) O(2)	1.95 2.80	N(1)
$\text{Cu}(\text{Cyt})(\text{glygly})$	Octaédrica (4 + 2)	N(3) O(2)	1.979 2.819	N(1)
$(\text{Cu}(\text{TSB})(\text{Cyt}))\text{NO}_3$	Octaédrica (4 + 2)	N(3) O(2)	2.008 2.772	N(1)
Complejos de uracilo y timina: $(\text{Cu}(\text{Thy}^-)(\text{H}_2\text{O})(\text{dien}))^+$	Tetragonal piramidal	N(1)	1.989	N(3)
$(\text{Hg}(\text{1MeThy}^-)_2)$	Lineal	N(3)	2.04	Ninguno
$(\text{Hg}(\text{Ura})_2\text{Cl}_2)$	Octaédrica	O(4)	2.71	N(1) N(3)
$(\text{Hg}(\text{DHU})_2\text{Cl}_2)$	Octaédrica	O(4)	2.988	N(1) N(3)
$(\text{Cu}(\text{2TUra})_2\text{Cl})$	Trigonal	S(2)	2.227	N(1) N(3)

Tomada de HODGSON in Progress Inorganica Chemistry; V. 23,
pag. 244 (1977).

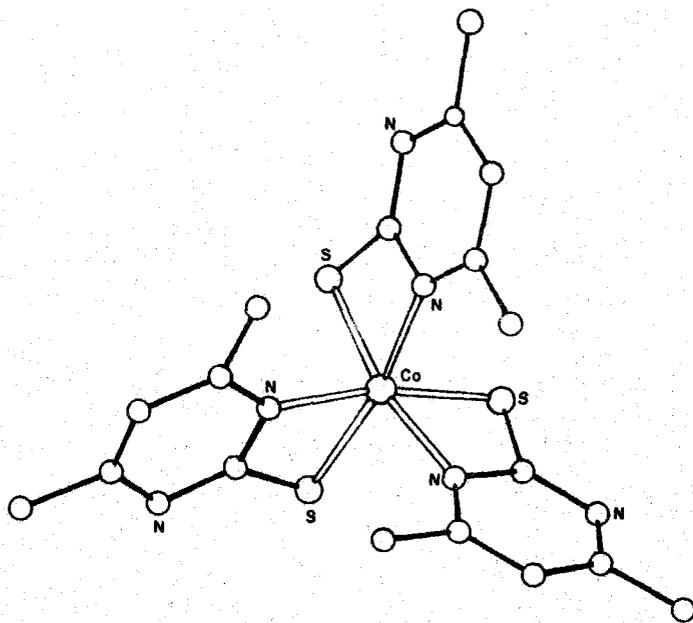


FIGURA 1.4.- Tris (4,6-dimetilpirimidina-2(1H)-tio) cobalto(II)

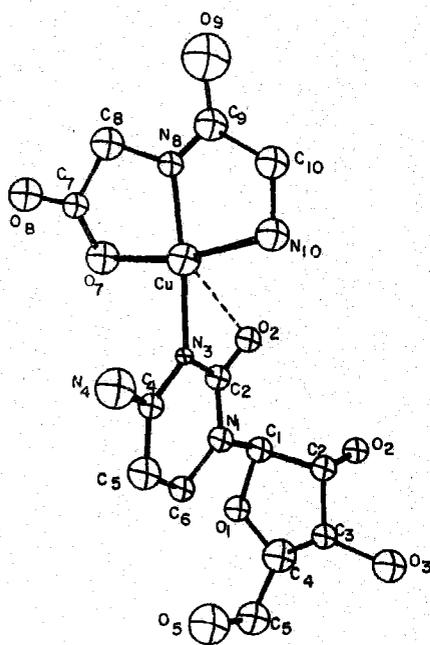


FIGURA 1.5.- Complejo glicilglicinatocitidina cobre (II) $(Cu(glygly)(cit))$

de estos datos aparecen recogidos en la Tabla 1.4. En la mayor parte de estos complejos el derivado pirimidínico actúa en forma bidentada utilizando en su coordinación principalmente los átomos N-3 y O-2 (123) (Figuras 1.3, 1.4 y 1.5).

Objeto del trabajo.

Según cuanto acabamos de exponer, son numerosos los estudios acerca de las interacciones de iones metálicos con amino y oxo pirimidinas y purinas. Sin embargo, son más escasas las referencias bibliográficas respecto a los complejos de tio-pirimidinas y tio-purinas. Entre estas destacan las referentes a los complejos que forman la 6-mercapto purina y 6-tioguanina, algunas de las cuales se ha podido comprobar que presentan actividad anticancerígena (16) (17) (21-24) (125). Asimismo, dichas bases son agentes clínicos establecidos para el tratamiento de leucemias humanas (55).

En lo que respecta a los derivados pirimidínicos, el 2-tio-uracilo y el 4-tio-uracilo parece que en ciertas condiciones pueden inhibir la síntesis del RNA y exhibir actividades antitumorales y antitiroideas (93).

El objetivo principal del trabajo desarrollado en la presente memoria ha sido la síntesis y caracterización estructural de diferentes complejos de los derivados pirimidínicos: 4-amino-1,6-dihidro-2-metil-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH) y el 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH) y un derivado de purina, la 6-oxo-2-tio-purina (TXH). Con nuestro trabajo hemos pretendido obtener una serie de compuestos que puedan ser objeto de un posterior estudio como agentes farmacológicos, a fin de determinar sus posibles aplicaciones en dicho campo.

En el desarrollo de este trabajo caben distinguir tres etapas:

1ª.- Síntesis y caracterización de los ligandos.

2ª.- Estudio en disolución de las interacciones metal-ligando.

3ª.- Caracterización estructural de los diferentes complejos aislados en fase sólida.

II.- MATERIALES UTILIZADOS



II.- MATERIALES UTILIZADOS

En la realización de la presente Memoria se han empleado los equipos, materiales y productos que se indican a continuación.

2.1.- DETERMINACION DE pH

Las medidas de pH han sido efectuadas en un equipo Radiometer T.T.T. 60 de escala digital, cuya sensibilidad es de 0,01 unidades de pH.

2.2.- CONTROL DE TEMPERATURA

Para la estabilidad y control de la temperatura, en aquellas experiencias en las que fue necesario, se ha utilizado un termostato "Hermi" provisto de sistema circulatorio, capaz de mantener el control de temperatura entre 0°C y 100°C con error de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

2.3.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Las medidas potenciométricas realizadas en el presente trabajo se han obtenido en un equipo Radiometer T.T.T. 60 provisto de registrador gráfico.

2.4.- ESTUDIO POLAROGRAFICO

Las medidas polarográficas se han llevado a cabo en un multipolarógrafo AMEL modelo 471 provisto de células AMEL 494.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado AMEL INGOLD, modelo 303-NS. Asimismo, se utilizó un electrodo auxiliar de platino AMEL INGOLD, modelo Pt-805. Finalmente, el electrodo de gota de mercurio, de características $m = 1,95 \text{ mg.s}^{-1}$, $t = 5.70 \text{ s}$ y $h = 41 \text{ cm}$ en circuito abierto. Todas las medidas se han realizado en disoluciones tamponadas.

Para determinar el número de electrones transferidos en el proceso de reducción de las bases pirimidínicas se utilizó un Potenciostato AMEL, modelo 471, que puede proporcionar potenciales comprendidos en el intervalo $\pm 4995 \text{ mV}$. Como electrodo de trabajo se utilizó un pozo de mercurio conectado al cátodo, como electrodo auxiliar uno de platino unido a la disolución por medio de un puente salino, como electrodo de referencia, uno de calomelano saturado. Las experiencias se llevaron a cabo en agitación constante y en atmósfera inerte de nitrógeno.

2.5.- ANALISIS ELEMENTAL ORGANICO

El análisis elemental orgánico (C, H, N y S) de las fases sólidas aisladas se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Orgánica de esta Facultad, en el Instituto de Química Orgánica de Madrid (C.S.I.C.) y en el Instituto de Bioorgánica (C.S.I.C.) de Barcelona.

2.6.- ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación del componente metálico en algunas de las especies complejas sólidas preparadas, se ha llevado a cabo utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 290.

2.7.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Los espectros de absorción en las zonas del visible y ultravioleta, así como todas las medidas espectrométricas, han sido realizadas en un espectrofotómetro Beckman Acta Century III, provisto de registrador gráfico.

Las células espectrofotométricas utilizadas han sido, en todos los casos, de un centímetro de espesor óptico y construidas en cuarzo.

2.8.- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Los espectros de absorción en la zona del visible y ultravioleta se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Beckman "Acta Century III" provisto de los accesorios adecuados. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas utilizando BaSO_4 como medio dispersante.

2.9.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo se han registrado en un equipo Beckman, modelo 4250. Las muestras se prepararon en forma de pastillas utilizando KBr como medio dispersante. En los casos en que fue necesario, se utilizó polietileno como agente dispersante.

2.10.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido registrados en un aparato Hitachi-Perkin Elmer, modelo R-600, FT-NMR de 60 MHz. Como disolventes se han utilizado DMSO-d_6

y D O y como referencia interna tetrametil silano.

2.11.- ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Los espectros Mossbauer de algunos de los complejos de Fe(II) aislados han sido realizados en geometría de transmisión utilizando un espectrómetro convencional que trabaja en modo de aceleración constante. La electrónica utilizada para la modulación y detección de los fotones fue suministrada por Elscint Ltd, y el analizador multicanal empleado fue un Didac 800, manufacturado por Intertecnic.

2.12.- ESTUDIOS TERMICOS

Los diagramas de calorimetría diferencial de scanning y termogravimetría se obtuvieron en un equipo Mettler T.A. 3000, provisto de un calorímetro diferencial Mettler D.S.C.-20 y una termobalanza Mettler T.G-50.

2.13.- MEDIDAS MAGNETICAS

Para la determinación de las susceptibilidades magnéticas se ha utilizado un equipo Gouy convencional provisto de una balanza Stanton S.M. 12 y un electroimán Newport de $1\frac{1}{2}$ pulgadas. Se trabajó a las intensidades de corriente de 0,8 A, 1,1 A y 1,5 A. Como patrón de calibrado se utilizó $(\text{Ni}(\text{en})_3) \text{S}_2\text{O}_3$.

2.14.- PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS

Para la realización del presente trabajo se han utilizado las siguientes sustancias:

- 4-amino-1,6 dihidro-2 metil-tio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH).
- 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6 tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH).
- 2-tio-xantina (6-oxo-2-tiopurina).

Las dos pirimidinas MTH, TANH han sido sintetizadas por nosotros siguiendo métodos descritos en la bibliografía (126-128). La 2-tioxantina (TXH) fue adquirida de la casa Merck.

Para el estudio de la reaccionabilidad de las bases MTH, TANH y TXH frente a algunos iones de elementos metálicos de transición se han empleado los siguientes reactivos:

Sodio	Panreac R.P.
Cianacetato de etilo	Carlo Erba R.A.
Tiourea	Carlo Erba R.A.
Sulfato de dimetilo	Carlo Erba R.A.
NaNO_2	Panreac R.P.
HCOO-CH_3	Carlo Erba R.A.
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Panreac R.P.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.A.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.A.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.A.
CuCl_2	Fluka A
AgNO_3	Merck R.A.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.A.
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	Probus R.A.
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Panreac R.P.
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.A.
HgCl_2	Probus Q.P.
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Panreac R.P.
$\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Engelhard

PdCl_2	Carlo Erba R.P.
PtCl_4	Engelhard
HAuCl_4	Engelhard
H_2SO_4	Probus R.A.
HNO_3	Carlo Erba R.A.
HCl	Merck R.A.
NH_4OH	Probus R.A.
NaOH	Carlo Erba R.A.
$\text{NCOOH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	Carlo Erba R.A.
Ascarita	Carlo Erba R.A.
KBr	Merck R.A.
IK	Panreac R.P.
BaSO_4	Carlo Erba R.P.E.
Polietileno	Merck R.P.E.
$\text{DMSO}-d_6$ (99,5% D)	Stholer isotope
D_2O (99,8% D)	Stholer isotope
NaCl	Carlo Erba R.P.
NaNO_3	Panreac R.P.
Brucina	Merck R.A.
KSCN	Probus R.A.
Alumbre férrico	Panreac R.P.
Etanol	Probus R.A.
Eter etílico	Quimion A.P.
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Probus R.A.
P_4O_{10}	Probus R.P.

2.15.- OTROS MATERIALES

Además de los equipos y reactivos especificados en los apartados anteriores, se ha utilizado el material necesario en trabajos de este tipo, disponible en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

III.- METODOS EXPERIMENTALES

III.- METODOS EXPERIMENTALES

Para la realización experimental del presente trabajo se han utilizado los métodos que se describen a continuación:

3.1.- ESTUDIO DE LOS LIGANDOS

La síntesis de los derivados pirimidínicos 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH) y 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH), se llevó a cabo siguiendo los métodos descritos en bibliografía (126-130).

- Síntesis del MTH.-

Para la obtención de MTH se operó en la forma que se describe a continuación:

Siguiendo el método (130), 18,4 g de Na (0,32 moles) se disuelven en 300 cc de metanol absoluto; al metóxido sódico formado se le añaden 33,2 cc de cianacetato de etilo y 25,6 g de tiouera. La mezcla se refluje y agita durante 2 horas. Después de adicionar 600 cc de agua, la mezcla se trata con 29 cc (0,3 moles) de sulfato de dimetilo, gota a gota, de tal manera que la solución refluya suavemente (5 minutos). Después de refluir y agitar durante un tiempo adicional de 10 minutos, la mezcla se enfría en un baño de hielo. El producto se recoge y se lava con agua destilada.

De acuerdo con (127), 15,7 g (0,1 mol) de 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-6-oxo-pirimidina, se disuelven en 1 l de agua caliente, se agregan 6,9 g de nitrito sódico, se corta la calefacción y se va agregando poco a poco 10 cc de ácido acético glacial.

El nitroso derivado, de color azul, precipita instantáneamente. Se enfría al grifo, se filtra y lava con agua fría y etanol.

El rendimiento es cuantitativo.

- Síntesis del TANH. -

En un matraz de 2 l se hacen reaccionar 500 cc de metóxido sódico (metanol absoluto que contenga 12,65 g (0,55 moles) de sodio), 42 g (0,55 moles) de tiourea y 67 g (0,6 moles) de cianacetato de etilo, según (129), manteniendo la temperatura a 40°C y agitación continua durante 4 horas; transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que es la correspondiente sal sódica. El precipitado se separa por filtración y se lleva a un vaso de precipitado de 500 cc donde se disuelve en la menor cantidad de agua posible. La adición de 33 cc de ácido acético glaciar a la disolución resultante, determina la precipitación del 4-amino-1,6-dihidro-2-tio-6-oxo-pirimidina en forma de sólido blanco (rend. 80%).

Según (126) 0,1 mol de 4-amino-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina se suspende en 1 l de agua, se le agrega 0,1 mol de nitrito sódico y 10 cc de ácido acético glaciar. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas. Al cabo de este tiempo aparece un precipitado naranja que se separa por filtración y se lava con agua y etanol dejándolo secar al aire.

3.1.1.- CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS

Para comprobar el grado de pureza de la 2-tio-xantina y caracterizar a los ligandos MTH y TANH se han utilizado los métodos experimentales que se indican a continuación:

3.1.1.1.- Análisis Químico

La determinación del contenido en C, H, N y S de las dos bases pirimidínicas y de la base púrica, se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Granada, en el Instituto de Química Orgánica (C.S.I.C.) de Madrid y en el Instituto de Bioquímica (C.S.I.C.) de Barcelona, utilizando un microanalizador Carlo Erba, modelo 1106.

3.1.1.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta

Los espectros de absorción en la zona del ultravioleta de las bases MTH, TANH y TXH se han registrado a partir de disoluciones acuosas $5 \cdot 10^{-5}$ M. El intervalo de longitudes de onda utilizado ha sido el comprendido entre 450-218 nm (MTH), 450-191 nm (TANH) y 400-200 nm (TXH).

El espectro en la región del visible del MTH se registró entre 700-360 nm a partir de una disolución 10^{-3} M de MTH. El espectro visible del derivado S-TANH se registró en el intervalo de 800-450 nm a partir de una disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M. El espectro visible del TXH no se registró por ser incoloras sus disoluciones acuosas.

Asimismo se ha estudiado la influencia que ejerce el pH sobre la estabilidad de las disoluciones acuosas de estas bases. En todos los casos se tomaron 100 ml de disolución de concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M (MTH y TXH) y $4 \cdot 10^{-5}$ M (TANH) y se estudió la variación de la curva espectral de dichas disoluciones en función del pH para valores comprendidos entre 1,6 y 12,45. Para obtener los diferentes valores de pH se utilizaron disoluciones acuosas de HCl y NaOH.

También se registraron los espectros de reflectancia difusa de las bases pirimidínicas. Las muestras se prepararon en forma de pastillas empleando 1,15 (TANH) 1,07 (MTH) milimoles de base pirimidínica que se dispersaron en 3 g de BaSO₄. Los espectros, en ambos casos, se registraron para longitudes de onda comprendidas entre 760 y 193 nm.

3.1.1.3.- Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo de las dos bases pirimidínicas y de la base púrica se han registrado entre 200 y 4000 cm⁻¹. Las muestras se dispersaron en KBr y fueron preparadas en forma de pastillas. La zona comprendida entre 200 y 650 cm⁻¹ se volvió a registrar de nuevo utilizando, en este caso, polietileno como medio dispersante.

3.1.1.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros ¹H-RMN de las bases se han obtenido disolviéndolas en dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-d₆) y óxido de deuterio (D₂O). Para MTH y TXH se investigó la zona comprendida entre 0 y 20 p.p.m. En el caso de TANH no se pudo registrar su espectro ¹H-RMN debido a su insolubilidad en todos los disolventes empleados (DMSO-d₆, D₂O, CDCl₃).

3.1.1.5.- Análisis térmico

Los diagramas termogravimétricos de los tres ligandos se obtuvieron en una atmósfera dinámica, utilizando un caudal de aire puro de 100 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Los diagramas de calorimetría diferencial de scanning se obtuvieron en atmósfera estática de aire utilizando velocidades de calentamiento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Los gases de producto utilizados para la obtención de estos diagramas, así como los correspondientes intervalos de temperatura seleccionados, se indican en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1

PESOS E INTERVALOS DE TEMPERATURA SELECCIONADOS EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE T-G Y CDS DE LAS BASES PIRIMIDINICAS Y PURICA

Compuesto	T.G.		C.D.S.	
	Peso (mg)	Intervalo t^{ti} $^{\circ}\text{C}$	Peso (mg)	Intervalo t^{ti} $^{\circ}\text{C}$
MTH	11,598	35 - 725	3,155	35 - 500
TANH	14,440	35 - 700	1,469	40 - 500
TXH	6,920	40 - 850	5,045	35 - 550

3.1.1.6.- Medidas magnéticas

Los valores de la susceptibilidad magnética de las muestras sólidas de MTH, TANH y TXH se determinaron utilizando una balanza de Gouy.

3.1.1.7.- Estudio polarográfico

Los polarogramas del MTH y TANH se han obtenido a partir de disoluciones acuosas de los mismos de concentración 10^{-4} M, tamponadas a valores de pH comprendidos entre 3,8 y 5,6. Como agente tamponante se utilizaron mezclas acético-acetato.

El número de electrones que se transfieren en el proceso de reducción del ligando se ha determinado mediante una microcoulombimetría a potencial controlado utilizando para ello disoluciones 10^{-4} M de MTH y TANH a valores de pH y fuerza iónica controlados.

A partir de la curva exponencial registrada se pudo calcular el número de electrones que intervienen en el proceso de reducción. Este cálculo se realizó mediante la ley de Faraday.

La cantidad de electricidad necesaria para una electrolysis es

$$Q = \int_0^{\infty} i \, dt$$

$$i = i_0 e^{-Kt}$$

$$\ln i = \ln i_0 - Kt$$

$$Q = \int_0^{\infty} i_0 e^{-Kt} \, dt = \frac{i_0}{K}; \quad K = \frac{S D}{a V} = \text{cte}$$

donde i_0 es el valor de la intensidad a tiempo cero, S es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión, a el espesor de la capa límite y V el volumen.

Representando $\ln i$ frente a t se obtiene una línea recta de cuya ordenada se puede conocer i_0 , y de cuya pendiente se determina K.

Conocida la cantidad de electricidad, Q , se calcula el número n de electrones mediante:

$$n = \frac{Pm \cdot Q}{m \cdot F}$$

donde m es la masa de la sustancia y Pm su peso molecular (131).

3.1.1.8.- Carácter ácido-base

La determinación de la fortaleza ácida de MTH, TANH y TXH se llevó a cabo por valoración potenciométrica de disoluciones acuosas $2 \cdot 10^{-4}$ M en base, en las que la fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0,1 M en NaNO_3 . Las condiciones experimentales empleadas en la obtención de las distintas curvas potenciométricas se han indicado en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2

DATOS DE VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Compuesto	Temperatura (°C)	conc. base mol.l ⁻¹	conc. NaOH mol.l ⁻¹
MTH	15, 20, 25, 30, 40, 50	$2 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
TANH	25, 30, 40, 50	$2 \cdot 10^{-4}$	$8,53 \cdot 10^{-3}$
TXH	25, 30, 40, 50	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$

La aplicación de las ecuaciones propuestas por Bjerrum (132) y Robinson (133) a las correspondientes curvas de valoración ha permitido calcular los diferentes valores de las constantes ácidas

a las temperaturas de trabajo indicadas en la Tabla 3.2.

Espectrofotométricamente y mediante la aplicación del método Pease-Williams (134) también se determinaron las constantes de acidez de las tres bases estudiadas.

3.2.- ESTUDIO DE LA INTERACCION DE LOS DERIVADOS MTH, TANH Y TXH CON DIFERENTES IONES METALICOS

El estudio sobre la interacción de los derivados MTH, TANH y TXH con los iones metálicos Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Hg (I), Rh(II), Pd(II); - - - Pt(IV) y Au(III) en disolución acuosa ha estado encaminado a obtener información sobre dos aspectos principales: a) Determinación de la relación metal/ligando en los complejos detectados y b) Cálculo de las constantes de estabilidad de dichos complejos. Para conseguir esto, hemos empleado tres tipos de técnicas distintas:

- (a).- Espectrofotométricas.
- (b).- Potenciométricas.
- (c).- Polarográficas.

3.2.1.- METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

En los complejos coloreados que forman los ligandos MTH y TANH con los iones metálicos Fe(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II) la relación metal/ligando se determinó mediante el método espectrofotométrico de Yoe-Jones (135); la forma de trabajo fue la habitual, utilizando concentraciones de ligando MTH constantes e iguales a $2 \cdot 10^{-4}$ M (Fe(II) y Ni(II)) o $5 \cdot 10^{-4}$ M (Co(II) y Cu(II)); en el caso del ligando TANH, en todas las ocasiones la concentración se mantuvo constante e igual a $5 \cdot 10^{-4}$ M. En el caso del sistema Cu/TANH no se pudo aplicar el método por la precipitación instantánea del complejo formado.

A las disoluciones que contenían estas concentraciones de ligando se les adicionaron cantidades adecuadas del respectivo nitrato metálico (excepto en el caso del Fe(II) que se partió del sulfato) para que en las diferentes disoluciones la relación metal/ligando oscilara entre 0,05 y 2,0.

La longitudes de ondas de trabajo se eligieron a partir del estudio de las curvas espectrales en función del pH de disoluciones acuosas que contenían MTH o TANH e ion metálico en relación estequiométrica metal/ligando = 1/1. Estas longitudes de onda se han indicado en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3

LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS EN EL METODO DE YOE-JONES

Sistema	Longitud de onda (nm)
Fe/MTH	655
Co/MTH	395, 405
Ni/MTH	390, 405
Cu/MTH	395, 405
Fe/TANH	640
Co/TANH	440, 470
Ni/TANH	450, 460

3.2.2.- METODOS POTENCIOMETRICOS

Con objeto de determinar la estabilidad de los distintos complejos detectados, en medio acuoso, en la reacción de los distintos iones metálicos estudiados con los ligandos MTH, TANH y

TXII, se operó en la forma habitual, utilizando disoluciones acuosas que contenían ion metálico y ligando en distintas relaciones estequiométricas metal/ligando, distintas fuerzas iónicas y diferentes temperaturas. Como agente valorante se utilizaron disoluciones acuosas de NaOH de concentraciones perfectamente conocidas.

Las concentraciones de ligando empleadas para la obtención de las curvas de valoración potenciométrica de cada uno de los sistemas estudiados aparecen indicadas en la Tabla 3.4.

A partir de las curvas potenciométricas obtenidas, se calcularon las constantes de estabilidad de los diferentes complejos detectados, utilizando para ello, los métodos de Bjerrum² (132) y Robinson (133).

3.2.3.- METODOS POLAROGRAFICOS

Se han determinado las constantes de estabilidad de los complejos formados en los sistemas Fe(II)/MTH, Co(II)/MTH, Ni(II)/MTH, Fe(II)/TANH y Co(II)/TANH.

Para ello, se operó con disoluciones acuosas de MTH y TANH de concentración 10^{-4} M a las que se les adicionaron cantidades adecuadas de ion metálico para que la relación estequiométrica ligando/catión resultante en la disolución fuese 1/10, 1/20, 1/40, 1/80 y 1/100. Los polarogramas de las distintas disoluciones se obtuvieron a valores de pH comprendidos entre 3,8 y 5,6, utilizando para ello, disoluciones acético-acetato (136).

A partir de los diferentes polarogramas, se calcularon los correspondientes valores de los potenciales de semionda ($E_{\frac{1}{2}}$) y por aplicación de una modificación del método propuesto por Lingane (137-139), se calcularon las constantes de estabilidad de las distintas especies complejas detectadas.

TABLA 3.4

DATOS POTENCIOMETRICOS PARA LAS DISOLUCIONES METAL/LIGANDO

Sistema	Relación estequiométrica metal /ligando	l mol.l^{-1}	T(°C)
$[(\text{Fe}^{2+})]$	1/1	0,01, 0,02, 0,06, 0,2, 0,5	25
$[(\text{MTH})]$	1/2	0,1	25, 30, 40
$[(\text{Co}^{2+})]$	1/1	0,06, 0,1, 0,2	25
$[(\text{MTH})]$	1/2	0,1	25, 30, 40
$[(\text{Ni}^{2+})]$	1/1	0,01, 0,02, 0,06, 0,2, 0,5	25
$[(\text{MTH})]$	1/2	0,1	25, 30, 40
$[(\text{Cu}^{2+})]$	1/1	0,01, 0,02, 0,06, 0,2, 0,5	25
$[(\text{MTH})]$	1/2	0,1	25, 30, 40
$[(\text{Zn}^{2+})]$	1/2	0,1	25
$[(\text{MTH})]$			
$[(\text{Cd}^{2+})]$	1/2	0,1	25
$[(\text{MTH})]$			
$[(\text{Zn}^{2+})]$	1/2	0,05, 0,2	25
$[(\text{TXH})]$		0,1	25, 30, 40
$[(\text{Cd}^{2+})]$	1/2	0,05, 0,2	25
$[(\text{TXH})]$		0,1	25, 30, 40

3.3.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS FORMADOS POR LOS LIGANDOS MTH, TANH Y TXH CON DIFERENTES IONES METALICOS

En el presente trabajo se han aislado un total de 39 complejos en fase sólida cuya síntesis y caracterización se describe a continuación.

3.3.1.- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

3.3.1.1.- Complejos de MTH

Se han aislado en fase sólida un total de quince complejos que contienen como ligando a la forma aniónica del 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina. Estos complejos contienen como átomos centrales a los iones: Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) (dos complejos); Zn(II), Cd(II) (dos complejos); Hg(II), Hg(I), Ag(I), Pd(II), Au(III), Rh(III) y Pt(IV).

A.- Complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Ag(I).

La síntesis de estos complejos se ha llevado a cabo de la siguiente forma: a una disolución acuosa conteniendo $2 \cdot 10^{-3}$ moles de MTH en 100 ml de H_2O y a la temperatura de 60-70°C, se le adiciona otra conteniendo el respectivo ion metálico, en concentración adecuada para que en la disolución resultante, la relación estequiométrica metal/ligando fuese 1/1. La disolución resultante se deja enfriar al aire, produciéndose la precipitación instantánea de todos los complejos, con la excepción del complejo de cadmio, cuya precipitación, muy lenta, tiene lugar, cuando el volumen de disolución se ha reducido al mínimo.

Como sales metálicas se han utilizado los nitratos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Ag(I), los cloruros de Cd(II) y Hg(II), sulfato ferroso y acetato de cinc.

B.- Complejos de Rh(III), Pd(II), Pt(IV) y Au(III).

La síntesis de estos complejos se llevó a cabo de la siguiente manera: 0,1 g del correspondiente cloruro metálico se adicionó a una disolución conteniendo la cantidad equimolecular de MTH. La operación se llevó a cabo en temperaturas del orden de 60-70°C. En los cuatro casos estudiados la precipitación de los complejos fue instantánea.

C.- Complejo de Hg(I).

Para la obtención del complejo de Hg(I) se disolvieron $2 \cdot 10^{-3}$ moles de MTH en 100 ml de H_2O . A esta disolución se le adicionaron $4 \cdot 10^{-3}$ moles de $Hg_2(NO_3)_2$ disueltos en HNO_3 , de forma que la disolución resultante, al mezclar ambas disoluciones, fuera 2.5N en HNO_3 . La precipitación fue instantánea, obteniéndose un sólido esponjoso de color beige.

D.- Complejo de Cd(II) en medio amoniacal.

Se ha sintetizado en medio amoniacal un complejo de Cd(II). En este caso, la precipitación del complejo es instantánea, apareciendo un sólido de color beige y aspecto esponjoso. Las cantidades de ligando y cation utilizadas en este caso, fueron iguales a las indicadas en el apartado A.

3.3.1.2.- Complejos de TANH

Se aislaron trece complejos que contienen como ligando a la forma aniónica del 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina.

Para la síntesis de estos complejos se ha partido de la sal amónica del derivado pirimidínico debido a la baja solubilidad en agua que presenta el TANH.

Para obtener la sal amónica del TANH se disolvió, calentándolo, una cierta cantidad de TANH en NH_4OH y la disolución resultante se dejó enfriar, produciéndose la precipitación de la sal amónica en forma de cristales aciculares de color ocre. El producto obtenido, una vez lavado con agua, etanol y éter se secó al aire y se caracterizó químicamente y espectroscópicamente.

A.- Complejos de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) y Hg(II).

La síntesis de estos complejos se llevó a cabo de una forma similar. Se prepararon disoluciones acuosas conteniendo $2 \cdot 10^{-3}$ moles de la sal amónica del TANH, en 100 ml de H_2O . A estas disoluciones se les añadieron las cantidades adecuadas de las correspondientes sales metálicas (véase apartado 3.3.1.1 A), de forma que en las disoluciones resultantes, las relaciones estequiométricas metal/ligando fuesen, en todos los casos, iguales a 1/1. La precipitación de los complejos fue instantánea en todas las ocasiones.

Todos los complejos se lavaron con agua, etanol y éter y se secaron al aire.

B.- Complejos de Pd(II), Au(III) y Pt(IV).

La síntesis de estos complejos se realizó de la siguiente forma: sobre una disolución acuosa de TNH a la temperatura de 60-70°C, se adicionaron con agitación 0,2 g de la correspondiente sal metálica (en el caso del ion Pd(II) se utilizó una disolución de K_2PdCl_4). En los tres casos, la precipitación de los complejos fue instantánea. El lavado y secado de la misma se realizó como se ha indicado en el apartado anterior.

C.- Complejo de Cadmio (II) en medio amoniacal.

Se disolvieron $2 \cdot 10^{-3}$ moles de TNH en NH_4OH , adicionando a continuación a esta disolución, $2 \cdot 10^{-3}$ moles de $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ disueltos en la menor cantidad de agua posible. Al mezclar ambas disoluciones se produce la precipitación instantánea de un sólido de color púrpura, quedando la disolución sobrenadante totalmente incolora.

D.- Complejos de Hg(I).

Para la obtención de este complejo se operó en la misma forma que se indicó en el apartado 3.3.1.1.C.

3.3.1.3.- Complejos de TXH.

Las reacciones en distintos medios entre 6-oxo-2-tio-purina con los iones metálicos Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(I), Hg(II), Pd(II), Au(III), Rh(III) y Pt(IV) han permitido aislar un total de **once** complejos en fase sólida. Los métodos de preparación de estos complejos se describen a continuación.

A.- Complejos de Cd(II), Hg(II) en medio neutro.

A $3 \cdot 10^{-3}$ moles de TXH disueltos en 250 ml de H_2O se les adicionaron $6 \cdot 10^{-3}$ moles del (nitrato y cloruro metálico respectivamente) disuelto en la menor cantidad de agua posible. En ambos casos, se produce la precipitación instantánea de los complejos.

B.- Complejos de Cd(II) y Hg(II) en medio ácido.

Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de TXH en 50 cc de una disolución acuosa 4,8N en HCl; por otra parte, se disolvieron $6 \cdot 10^{-3}$ moles de $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ o $HgCl_2$ en 50 cc de una disolución acuosa 4,8N en HCl. Se mezclaron ambas disoluciones y la disolución resultante se agitó calentando a $70^\circ C$ durante 30 minutos. Al cabo de 24 horas de evaporación al aire, se obtuvieron en ambos casos cristales aciculares incoloros.

C.- Complejo de Ag(I) en medio amoniacal.

A $3 \cdot 10^{-3}$ moles de TXH disueltos en 250 ml de H_2O se le adicionaron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de $AgNO_3$ disueltos en NH_4OH 7,5N, produciéndose instantáneamente la precipitación de un sólido pulverulento de color beige.

D.- Complejo de Ag(I) en medio ácido.

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo de la siguiente manera: $2 \cdot 10^{-3}$ moles de TXH se disolvieron en 250 cc de agua; a esta disolución se le adicionó HNO_3 hasta conseguir que la disolución resultante fuese 5N. Por otra parte, $4 \cdot 10^{-3}$ moles de $AgNO_3$ se disolvieron en la mínima cantidad de agua posible. Se mezclaron ambas disoluciones, dando lugar a la precipitación inmediata de un sólido pulverulento de color amarillo.

E.- Complejo de Hg(I).

La síntesis de este complejo se llevó a cabo de forma similar a la indicada en el apartado 3.3.1.1 A, pero utilizando en este caso $3 \cdot 10^{-3}$ moles de TXH y $6 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El sólido obtenido de color amarillo se lavó con agua, etanol y éter y se secó al aire.

F.- Complejos de Pd(II), Au(III), Rh(III) y Pt(IV).

La síntesis de estos complejos se llevó a cabo de dos formas diferentes: sin controlar el pH del medio o trabajando en medio ácido (HCl), en ambos casos, los resultados a los que se llegó fueron idénticos.

La forma de operar en estos casos fue análoga a la indicada en el apartado 3.3.1.2. B, produciéndose la precipitación instantánea de los distintos complejos, con coloraciones marrón oscuro (Pd(II)), verde amarillento (Au(III)), ocre (Rh(III)) y amarillo (Pt(IV)).

3.3.2.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS AISLADOS

Todos los complejos aislados han sido estudiados siguiendo los métodos que se describen a continuación.

3.3.2.1.- Análisis químico.

El análisis químico de los complejos, incluyó el análisis elemental orgánico y la determinación cuantitativa del catión correspondiente.

El análisis elemental orgánico se ha realizado en el laboratorio de Microanálisis del Departamento de Química Bioorgánica del C.S.I.C. (Barcelona).

El contenido en ion metálico, se ha determinado por espectrometría de absorción atómica o mediante la utilización de métodos volumétricos o gravimétricos adecuados. Así, los iones Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II) se han determinado por absorción atómica (140); Cu(II) y Ag(I) se determinaron volumétricamente. En el caso del Cu(II) se utilizaron IK y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como agentes valorantes (141) y para la determinación de Ag se empleó el método de Volhard (140). El resto de los iones se determinaron gravimétricamente.

3.3.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta.

Se han registrado los espectros de absorción de los diferentes complejos aislados, a partir de disoluciones acuosas saturadas de los mismos, o bien a partir de muestras sólidas, utilizando en este caso, la técnica de reflectancia difusa. El intervalo de longitudes de onda estudiado varió en cada caso dependiendo de la naturaleza del complejo.

Cuando se utilizó la técnica de reflectancia difusa se empleó BaSO_4 como agente dispersante.

3.3.2.3.- Espectroscopía infrarroja.

Para obtener los espectros infrarrojos de los complejos se utilizaron KBr y polietileno como medios dispersantes; en el primer caso se estudió el intervalo de números de onda comprendidos entre 4000 y 200 cm^{-1} ; mientras que cuando se utilizó polietileno se estudió el intervalo de 600 - 200 cm^{-1} .

3.3.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de los distintos complejos diamagnéticos aislados, se han registrado disolviendo las muestras en DMSO-d_6 o D_2O . El intervalo estudiado ha sido el comprendido entre 0 y 20 ppm.

3.3.2.5.- Espectroscopía mössbauer.

Los espectros Mössbauer de algunos de los complejos de Fe(II) aislados se registraron en geometría de transmisión con un espectrómetro convencional provisto de una fuente radiactiva de ^{57}Co difundido en Pd cuya actividad es de 25 milicurios (mCi). Dicha fuente fue suministrada por Amersham Ltd y se coloca en uno de los lados del traductor utilizando el lado opuesto para hacer la calibración. Dicha calibración se efectuó utilizando las cuatro líneas internas de una lámina de $\alpha\text{-Fe}$.

El desplazamiento isomérico fue medido con respecto al baricentro de este mismo espectro a temperatura ambiente.

En la acumulación experimental de los espectros, el absorbente y la fuente se mantuvieron a temperatura ambiente con una estabilidad de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Asimismo, se utilizó un portamuestras standard consistente en dos bastidores de cobre con ventanas de Berilio.

El error estadístico máximo de los puntos experimentales fue del 0,2% y los espectros fueron computados con un programa general de regresión no lineal en donde pueden ser fijados ciertos parámetros.

3.3.2.6.- Estudio térmico.

Los diagramas de ATG de los complejos aislados se han registrado en condiciones dinámicas utilizando un flujo de aire puro de 100 ml. min^{-1} . Los diagramas de CDS se han obtenido en atmósfera estática de aire.

Los intervalos de temperaturas investigados, las velocidades de calentamiento y las cantidades de muestra empleadas son las que se han indicado en las Tablas 3.5 y 3.6.

3.3.2.7.- Medidas de susceptibilidad magnética.

Las medidas de susceptibilidad magnética, han sido realizadas en un equipo Gouy convencional a temperaturas comprendidas entre 20 y 25°C. Dicho estudio ha permitido determinar, una vez realizadas las oportunas correcciones diamagnéticas, el valor del momento magnético del ion metálico en el complejo y por tanto, el número de electrones desapareados que éste presenta.

TABLA 3.5

PARAMETROS DE BARRIDO Y CANTIDADES DE MUESTRA EMPLEADAS
EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE A.T.G. PARA LOS
COMPLEJOS DEL SISTEMA M/MTH

Sistema	peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min ⁻¹)
Fe/MTH	5,249	35	550	10
Co/MTH	12,073	35	725	10
Ni/MTH	7,268	50	700	10
Cu/MTH m	6,380	35	750	10
Cu/MTH v	8,829	35	800	5
Ag/MTH	24,135	35	750	10
Zn/MTH	9,241	35	800	10
Cd/MTH b	14,126	35	800	10
Cd/MTH r	13,334	35	800	20
Hg/MTH	18,700	35	675	10
Hg ²⁺ ₂ /MTH	5,585	40	750	20
Pd/MTH	16,745	35	800	20
Au/MTH	7,692	35	850	20
Rh/MTH	6,419	40	875	10
Pt/MTH	7,790	35	800	10

m: marrón; v: verde; b: beige; r: rojo

TABLA 3.5 (cont.)

PARAMETROS DE BARRIDO Y CANTIDADES DE MUESTRA EMPLEADAS
EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE A.T.G. PARA LOS
COMPLEJOS DEL SISTEMA M/TANH

Sistema	peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min ⁻¹)
Fe/TANH	16,600	35	850	20
Co/TANH	7,133	40	850	20
Ni/TANH	10,841	35	850	20
Cu/TANH	8,243	40	850	20
Ag/TANH	15,594	35	800	20
Zn/TANH	11,353	40	800	20
Cd/TANH r	11,868	35	825	20
Cd/TANH p	18,600	35	800	10
Hg/TANH	12,098	40	825	20
Hg ₂ ²⁺ /TANH	10,775	40	750	20
Pd/TANH	11,507	35	750	20
Au/TANH	9,838	35	800	20
Pt/TANH	14,566	35	825	20

r: rojo

p: púrpura

TABLA 3.5 (cont.)

PARAMETROS DE BARRIDO Y CANTIDADES DE MUESTRA EMPLEADAS
EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE A.T.G. PARA LOS
COMPLEJOS DEL SISTEMA M/TXH

Sistema	peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min ⁻¹)
Ag/TXH (am)	19,195	35	800	20
Ag/TXH (n)	8,138	35	750	20
Cd/TXH (n)	6,319	35	775	20
Cd/TXH (ac)	14,956	35	800	20
Hg/TXH (n)	6,993	35	750	10
Hg/TXH (ac)	10,296	35	700	20
Hg ₂ ²⁺ /TXH	9,373	35	775	20
Pd/TXH	16,798	35	700	20
Rh/TXH	8,478	40	800	10
Au/TXH	3,999	40	850	10
Pt/TXH	5,388	40	800	20

n: medio neutro; ac: medio ácido; am: medio amoniacal

TABLA 3.6

PARAMETROS DE BARRIDO Y CANTIDADES DE MUESTRA EMPLEADAS
EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE C.D.S. PARA LOS
COMPLEJOS DEL SISTEMA M/MTH

Sistema	peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min ⁻¹)
Fe/MTH	4,157	35	540	10
Co/MTH	4,720	40	550	5
Ni/MTH	2,790	40	550	10
Cu/MTH m	2,500	35	550	10
Cu/MTH v	2,732	40	550	10
Ag/MTH	3,270	35	550	5
Zn/MTH	3,650	35	550	5
Cd/MTH b	3,160	35	550	6
Cd/MTH r	3,100	35	550	6
Hg/MTH	5,248	35	500	10
Hg $\frac{2+}{2}$ /MTH	3,763	35	525	10
Pd/MTH	2,130	35	550	5
Au/MTH	2,540	35	550	5
Rh/MTH	3,333	35	540	10
Pt/MTH	2,063	35	550	10

m: marrón; v: verde; b: beige; r: rojo

TABLA 3.6 (cont.)

PARAMETROS DE BARRIDO Y CANTIDADES DE MUESTRA EMPLEADAS
EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE C.D.S. PARA LOS
COMPLEJOS DEL SISTEMA M/TANH

Sistema	peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min ⁻¹)
Fe/TANH	5,160	35	550	5
Co/TANH	3,072	35	565	5
Ni/TANH	2,615	35	550	5
Cu/TANH	2,329	35	550	6
Ag/TANH	2,490	35	550	5
Zn/TANH	3,646	35	550	5
Cd/TANH r	3,400	35	550	5
Cd/TANH p	3,865	35	550	10
Hg/TANH	4,398	35	525	10
Hg ₂ ²⁺ /TANH	4,676	35	525	10
Pd/TANH	1,677	35	525	10
Au/TANH	6,223	35	525	10
Pt/TANH	4,839	35	550	10

r: rojo

p: púrpura

TABLA 3.6 (cont.)

PARAMETROS DE BARRIDO Y CANTIDADES DE MUESTRA EMPLEADAS
EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE C.D.S. PARA LOS
COMPLEJOS DEL SISTEMA M/TXH

Sistema	peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min ⁻¹)
Ag/TXH (am)	3,597	35	550	10
Ag/TXH (n)	2,409	35	550	10
Cd/TXH (n)	2,261	35	500	10
Cd/TXH (ac)	7,078	35	550	10
Hg/TXH (n)	4,951	35	550	10
Hg/TXH (ac)	2,412	35	550	10
Hg ₂ ²⁺ /TXH	3,313	35	525	10
Pd/TXH	4,922	35	550	10
Rh/TXH	4,087	35	550	10
Au/TXH	5,777	35	550	10
Pt/TXH	1,920	35	550	10

n: medio neutro; ac: medio ácido; am: medio amoniacal

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES



IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Siguiendo los métodos experimentales descritos en el capítulo III se han obtenido los resultados que se indican a continuación.

4.1.- CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS

Al aplicar a los diferentes ligandos las técnicas descritas en el apartado 3.1.1 se han obtenido los siguientes resultados.

4.1.1.- ANALISIS QUIMICO

Los resultados obtenidos para el análisis elemental orgánico de las diferentes bases se indican a continuación:

a) MTH ($C_5H_6N_4OS$)

	experimental	calculado
C	32,41	32,26
H	3,26	3,23
N	29,70	30,11
S	17,50	17,20
O (por diferencia)	17,13	17,20

b) TANH ($C_4H_4N_4O_2S$)

	experimental	calculado
C	27,30	27,90
H	2,34	2,32
N	32,78	32,56
S	17,99	18,60
O (por diferencia) ...	19,59	18,62

c) TXH ($C_5H_4N_4OS$)

	experimental	calculado
C	35,22	35,67
H	2,39	2,38
N	33,02	33,29
S	18,95	19,02
O (por diferencia) ...	10,42	9,64

d) $(NH_4)^+$ (TAN) ($C_4H_7N_5O_2S$)

	experimental	calculado
C	25,46	25,39
H	3,60	3,70
N	36,77	36,03
S	--	19,93
O (por diferencia) ...	--	17,95

e) $(TXH_2)^+ Cl^-$ ($C_5H_5N_4ClOS$)

	experimental	calculado
C	29,49	29,34
H	2,45	2,44
N	27,35	27,38
S	--	15,65
O (por diferencia) ...	--	25,19

Los resultados del análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de scanning indican que todos estos compuestos son anhidros, lo que está de acuerdo con los datos del análisis químico antes indicado.

4.1.2.- ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS Y TERMICOS

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de las distintas técnicas espectroscópicas (I.R., UV-visible, 1H -RMN)

y métodos térmicos (A.T.G., D.T.G. y C.D.S.) para los cinco compuestos anteriores aparecen indicados en las Figuras 4.1 a 4.5.

4.1.3.- MEDIDAS MAGNETICAS

Los valores encontrados para la susceptibilidad magnética de MTH, TANH y TXH, determinados en un equipo Gouy convencional, se han indicado en la Tabla 4.1, en la que asimismo se muestran los valores calculados teóricamente utilizando las correspondientes constantes de Pascal (142) (143).

TABLA 4.1

VALORES DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE LOS LIGANDOS

Compuesto	$\chi \text{ exp. } 10^6$ u.c.g.s.mol ⁻¹	$\chi \text{ teórica. } 10^6$ u.c.g.s.mol ⁻¹
MTH	-48,7	-80,4
TANH	-45,4	-68,6
TXH	-140,3	-74,6

4.1.4.- ESTUDIO POLAROGRAFICO

Los polarogramas de disoluciones acuosas de MTH y TANH, a pH = 3,8, aparecen indicados en la Figura 4.6.

4.1.5.- CARACTER ACIDO-BASE

El cálculo de las constantes de disociación ácida K_1 y K_2 , en disolución acuosa, de las bases pirimidínicas MTH y TANH y de la base púrica TXH, se ha realizado según el método indicado en el apartado 3.1.1.8, obteniéndose las curvas que aparecen representadas en la Figura 4.7.

4.1.5.1.- Método de Bjerrum.-

La aplicación del método de Bjerrum (132) a las curvas de valoración de la Figura 4.7 ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en las Tablas 4.2 a 4.4.

Las representaciones de los valores de pH y \bar{n} de las Tablas 4.2 a 4.4 en la forma $\text{pH} = f(\bar{n})$ han conducido a la obtención de la Figura 4.8. A partir de cada una de las gráficas de la Figura 4.8 se obtuvieron los valores de $\text{p}K_1$ y $\text{p}K_2$ que se indican en la Tabla 4.5, junto con los correspondientes valores de K_1 y K_2 . Asimismo, se ha estudiado la influencia que ejerce la fuerza iónica del medio sobre el valor de K_a ; para ello, a partir de las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas conteniendo MTH, TANH y TXH a diferentes fuerzas iónicas y temperaturas variables (en el caso de los ligandos TANH y TXH se trabajó a una sola temperatura) y por aplicación del método de Bjerrum, se obtuvieron las gráficas que se indican en las Figuras 4.9 (MTH) y 4.10 (TANH).

4.1.5.2.- Método de Robinson.-

La aplicación del método de Robinson (133) a las curvas de valoración de la Figura 4.7 ha permitido obtener los datos que se expresan en las Tablas 4.6 a 4.8.

La representación de los valores adecuados de pH vs. $\log \frac{1-\bar{n}}{\bar{n}}$ y/o $\log \frac{2-\bar{n}}{\bar{n}-1}$ aparece indicada en la Figura 4.11. A partir de cada una de las gráficas indicadas en dicha figura y, una vez ajustadas las rectas por el método de mínimos cuadrados, se obtuvieron los valores correspondientes al pK_1 y pK_2 para el derivado MTH y el valor de pK_1 para TANH y TXH a cada una de las temperaturas de trabajo. Dichos valores, junto con los correspondientes a K_1 y K_2 , se han recogido en la Tabla 4.9.

4.1.5.3.- Método de Pease-Williams.-

Se han determinado, asimismo, las constantes de disociación ácida de los derivados MTH, TANH y TXH, por vía espectrofotométrica, para ello, se ha partido de las gráficas que recogen la variación de cada una de las curvas espectrales de estos ligandos con el pH (Figuras 4.12 a 4.14). A partir de las citadas gráficas se eligieron las longitudes de onda adecuadas, y, para cada una de éstas, se procedió a representar la variación de la absorbancia en función del pH, obteniendo, de esta forma, las gráficas que se indican en la Figura 4.15. Los valores de K_a obtenidos a partir del punto de inflexión de las citadas curvas son los siguientes:

MTH.-	$1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
TANH.-	$3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
TXH.-	$3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

4.2.- ESTUDIO DE LA INTERACCION DE LOS DERIVADOS MTH, TANH Y TXH CON DIFERENTES IONES METALICOS

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.2, los estudios llevados a cabo, en disolución acuosa, acerca de la

interacción metal-ligando, se han dirigido a determinar las estequiometrías y constantes de estabilidad de los diferentes complejos detectados, utilizando para ello, técnicas espectrofotométricas, potenciométricas y polarográficas.

4.2.1.- METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

Aplicando los métodos descritos en el apartado 3.2.1, a los complejos de MTH y TANH que en disolución acuosa presentan fuerte coloración, se han obtenido los resultados que se indican en las Figuras 4.16 y 4.17. En todos los casos, los resultados obtenidos no sufren modificación con el tiempo, salvo en el caso del sistema Fe(II)/MTH, que para $t > 48$ h, y a las concentraciones indicadas, se produce la precipitación del complejo.

A partir de las gráficas de ambas figuras se determinaron los valores de la relación estequiométrica metal/ligando, que resultaron ser:

<u>Sistema</u>	<u>Estequiometría</u>
Fe(II)/MTH	1/3
Co(II)/MTH	1/3
Ni(II)/MTH	1/2
Cu(II)/MTH	1/2
Fe(II)/TANH	1/2
Co(II)/TANH	1/2
Ni(II)/TANH	1/2

4.2.2.- METODOS POTENCIOMETRICOS

A partir de las curvas potenciométricas de valoración de las distintas disoluciones acuosas, cuyas características se

indicaron en la Tabla 3.4, y por aplicación de los métodos potenciométricos de Bjerrum (132) y Rossotti-Rossotti (144), se han obtenido los datos que se recogen en las Tablas 4.10 a 4.17, y que se han representado en las Figuras 4.18 a 4.25.

4.2.3.- METODOS POLAROGRAFICOS

En las Figuras 4.26 a 4.28 se han recogido los distintos polarogramas obtenidos a partir de las disoluciones acuosas, que en distintas relaciones molares, contenían MTH y los iones metálicos Fe(II), Co(II), Ni(II) y en las Figuras 4.29 y 4.30, aparecen los correspondientes a las disoluciones acuosas que contenían TANH y los iones metálicos Fe(II) y Co(II).

4.3.- CARACTERIZACION DE LOS DIFERENTES COMPLEJOS AISLADOS

A continuación se exponen los resultados obtenidos al aplicar las técnicas expuestas en el apartado 3.3 a los diversos complejos aislados en fase sólida.

Los resultados de los análisis químicos obtenidos para los diferentes complejos aparecen indicados en la Tabla 4.18.

Los espectros I.R., visible, ultravioleta, y de $^1\text{H-RMN}$, así como los diagramas de ATG, DTG y CDS se han agrupado, para cada uno de los complejos aislados, en las figuras que se enumeran a continuación:

$\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.31
$\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.32
$\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.33
$\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.34
$\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.35

$\text{Ag}_2(\text{MT})\text{NO}_3$	Figura 4.36
$\text{Zn}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.37
$\text{Cd}(\text{MT}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.38
$\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$	Figura 4.39
$\text{Hg}(\text{MTH})\text{Cl}_2$	Figura 4.40
$\text{Hg}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$	Figura 4.41
$\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$	Figura 4.42
$\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$	Figura 4.43
$\text{Rh}(\text{MT})_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.44
$\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$	Figura 4.45
$\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.46
$\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.47
$\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.48
$\text{Cu}_2(\text{TAN})_2$	Figura 4.49
$\text{Ag}(\text{TAN})$	Figura 4.50
$\text{Zn}(\text{TAN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Figura 4.51
$\text{Cd}(\text{TAN})_2$	Figura 4.52
$\text{Cd}_2(\text{TAN})_2(\text{NH}_3)_4$	Figura 4.53
$\text{Hg}(\text{TAN})_2$	Figura 4.54
$\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)$	Figura 4.55
$\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$	Figura 4.56
Au/TANH	Figura 4.57
Pt/TANH	Figura 4.58
$\text{Ag}_3(\text{TX})(\text{TX})$	Figura 4.59
$\text{Ag}_3(\text{TX})(\text{NO}_3)_2(\text{TXH})$	Figura 4.60
$\text{Cd}(\text{TX})_2$	Figura 4.61
$\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$	Figura 4.62
$\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$	Figura 4.63
$\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$	Figura 4.64
$\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$	Figura 4.65
$\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$	Figura 4.66
$\text{Rh}(\text{TX})_2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.67
$\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$	Figura 4.68
$\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.69

Derivados MTH, TANH, TXH, S-TANH y (TXH₂)Cl

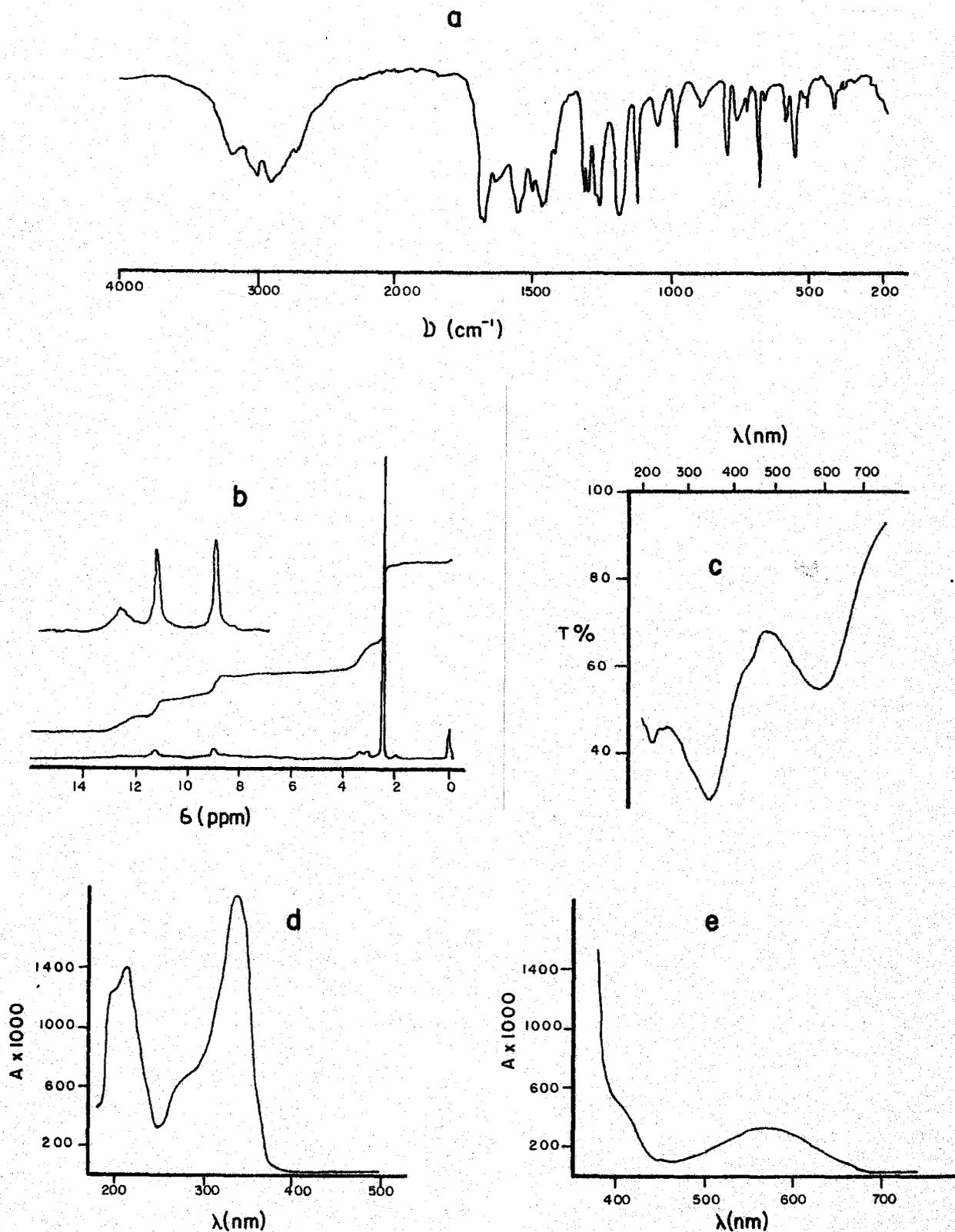


FIGURA 4.1.- 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH). a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Espectro ultravioleta, e) Espectro visible.

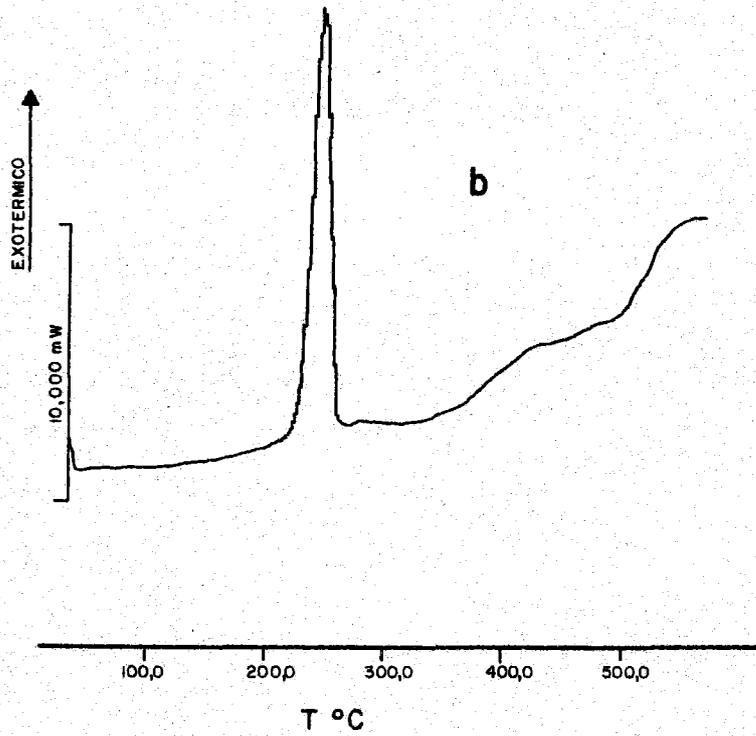
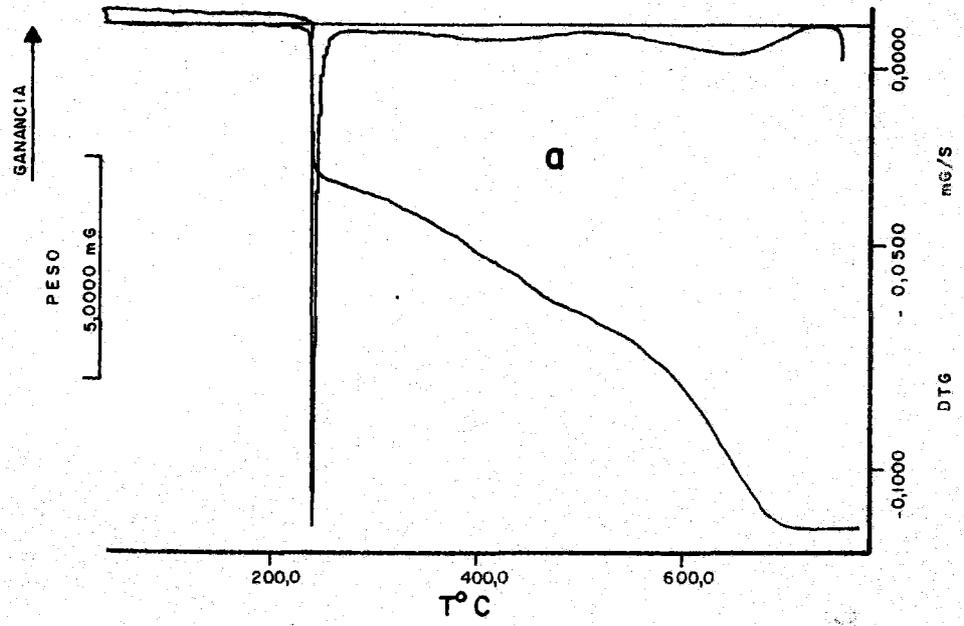


FIGURA 4.1. (cont.).- a) Diagrama de T.G. b) Diagrama de C.D.S.

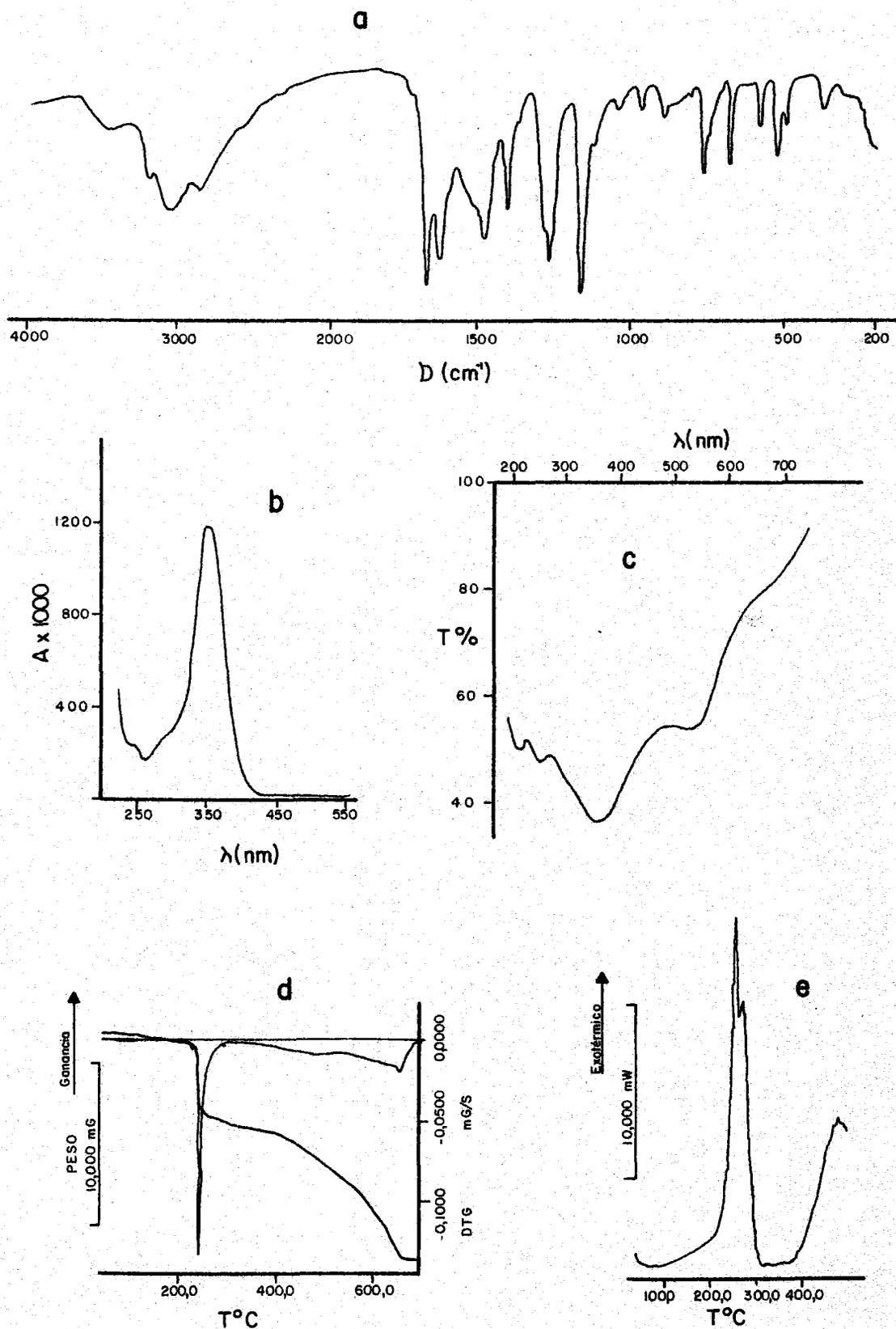


FIGURA 4.2.- 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH). a) Espectro I.R. b) Espectro ultravioleta c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de T.G. e) Diagrama de C.D.S.

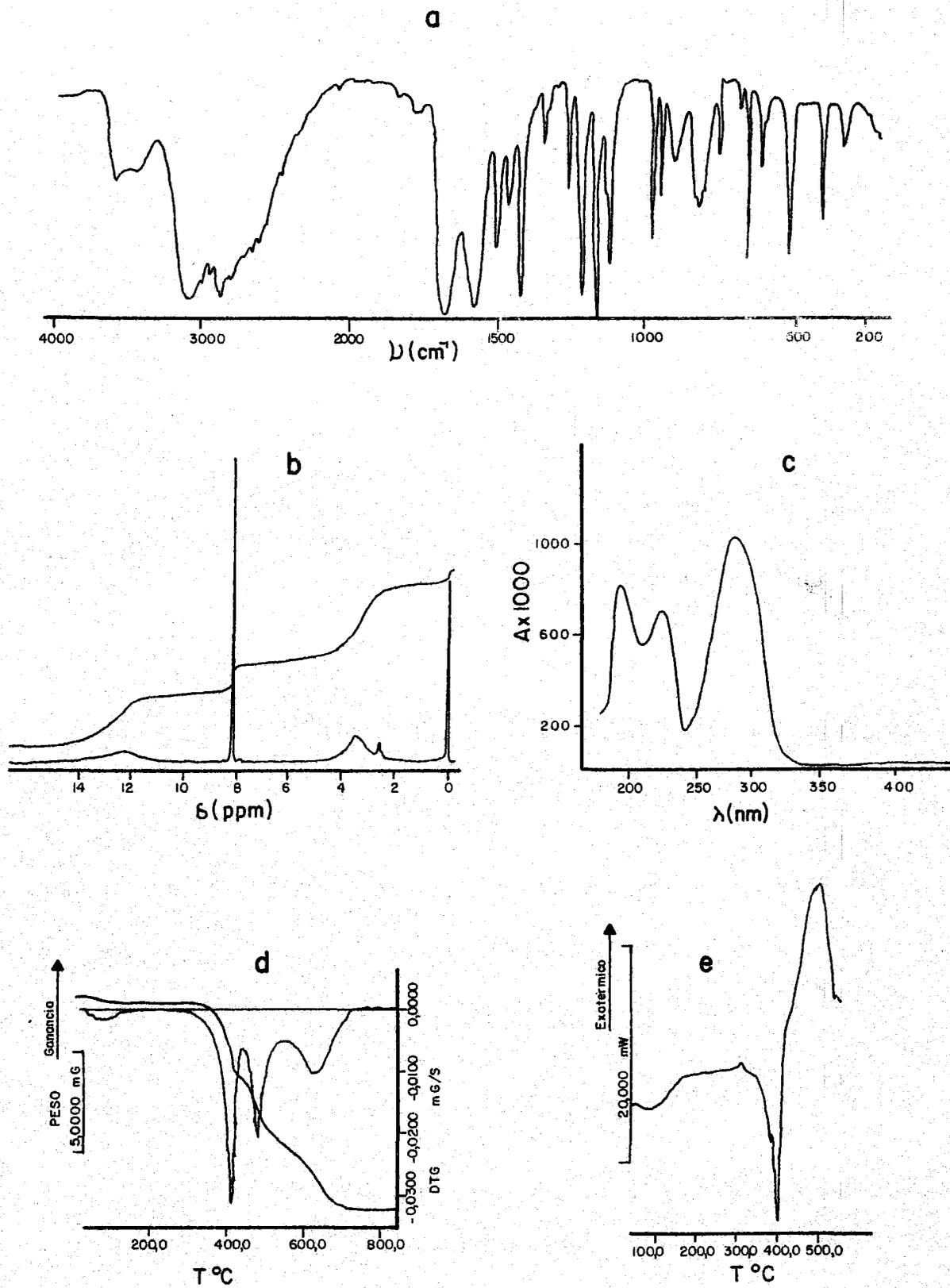


FIGURA 4.3.- 2-tioxantina a) Espectro I.R. b) Espectro de ¹H-RMN c) Espectro ultravioleta d) Diagrama de T.G. e) Diagrama de C.D.S.

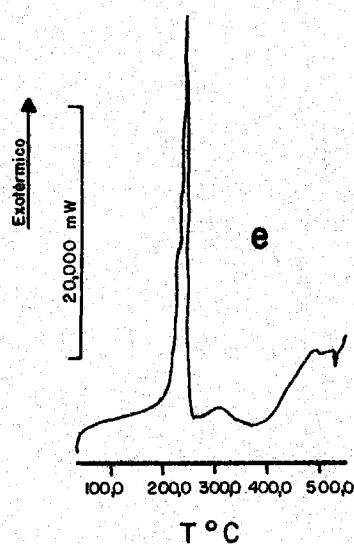
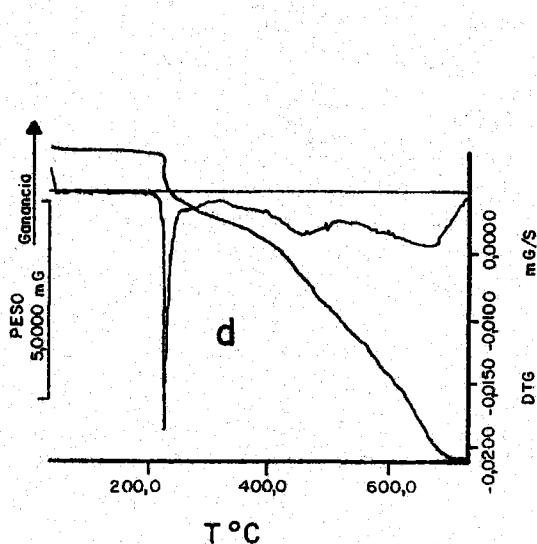
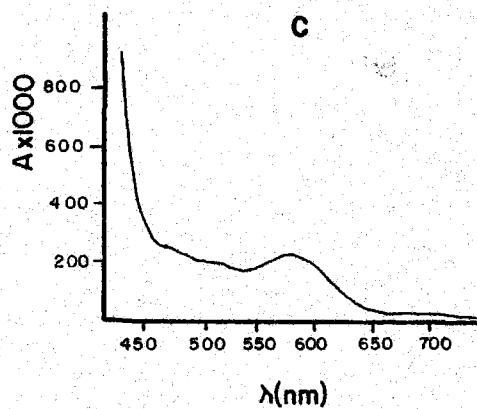
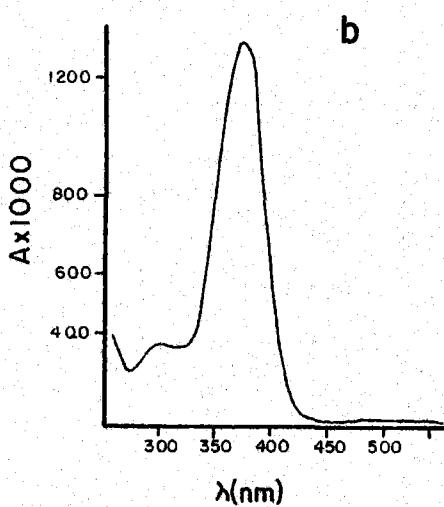
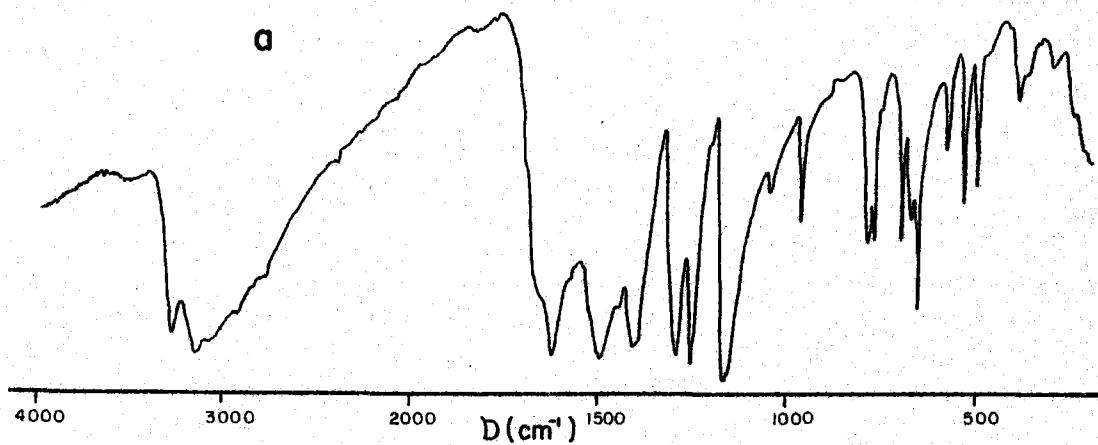


FIGURA 4.4.- Sal amónica de TANH. a) Espectro I.R. b) Espectro ultravioleta c) Espectro visible d) Diagrama de T.G e) Diagrama de C.D.S.

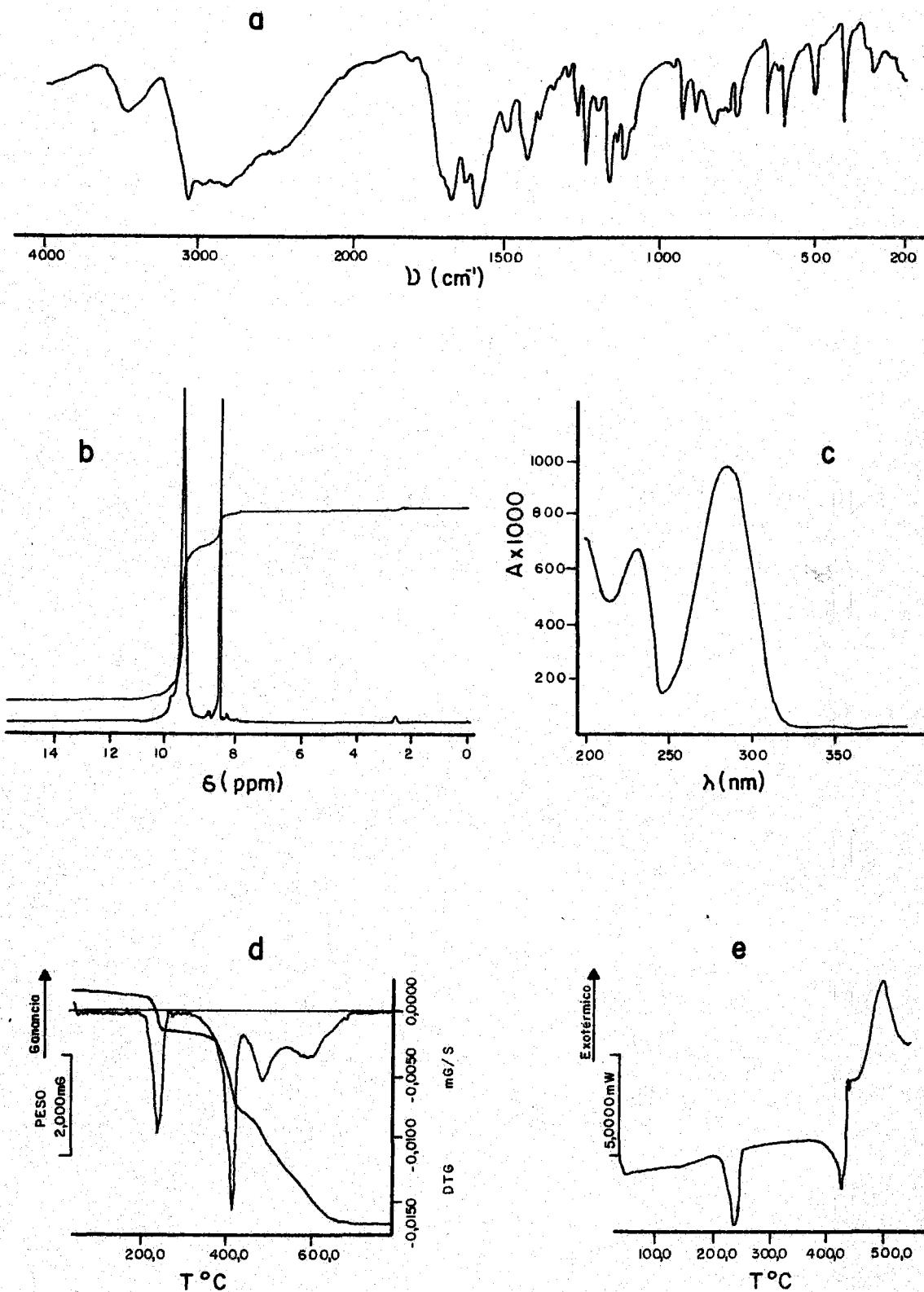


FIGURA 4.5.- Clorhidrato de TXH. a) Espectro I.R. b) Espectro de ¹H-RMN c) Espectro ultravioleta d) Diagrama de T.G. e) Diagrama de C.D.S.

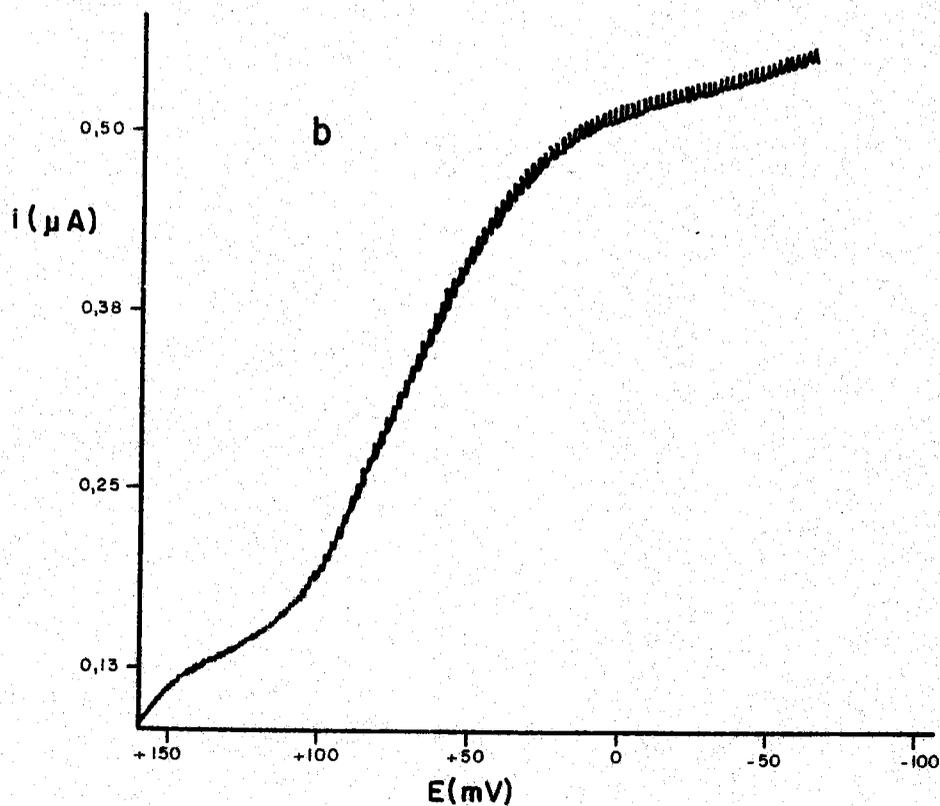
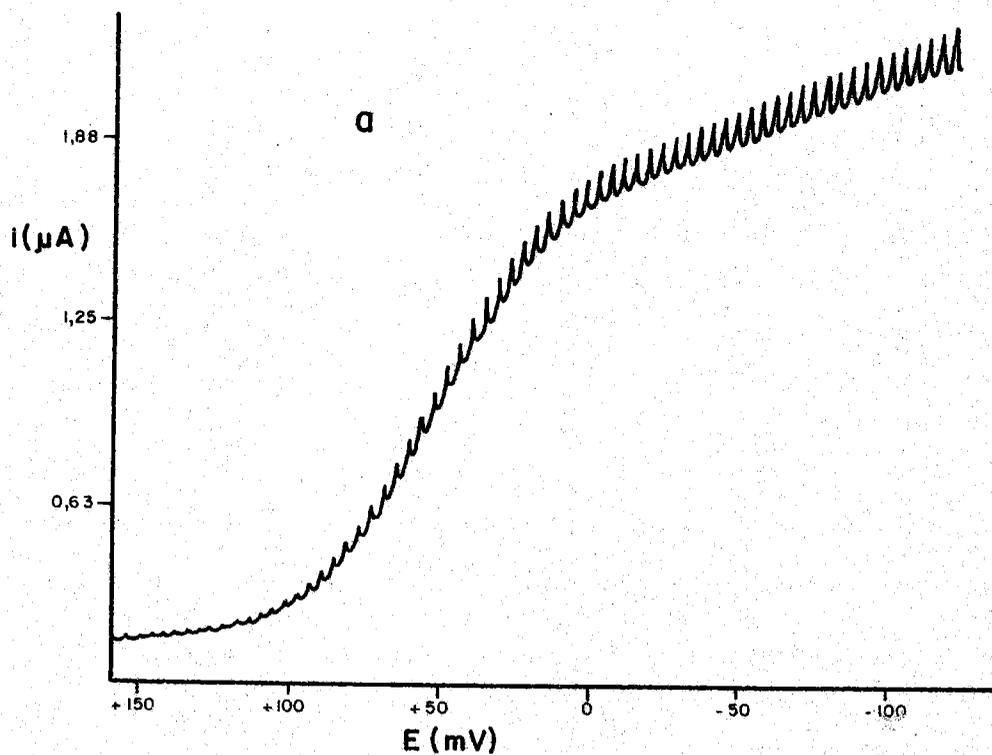


FIGURA 4.6.- a) Polarograma del 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH).

b) Polarograma del 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-pirimidina.

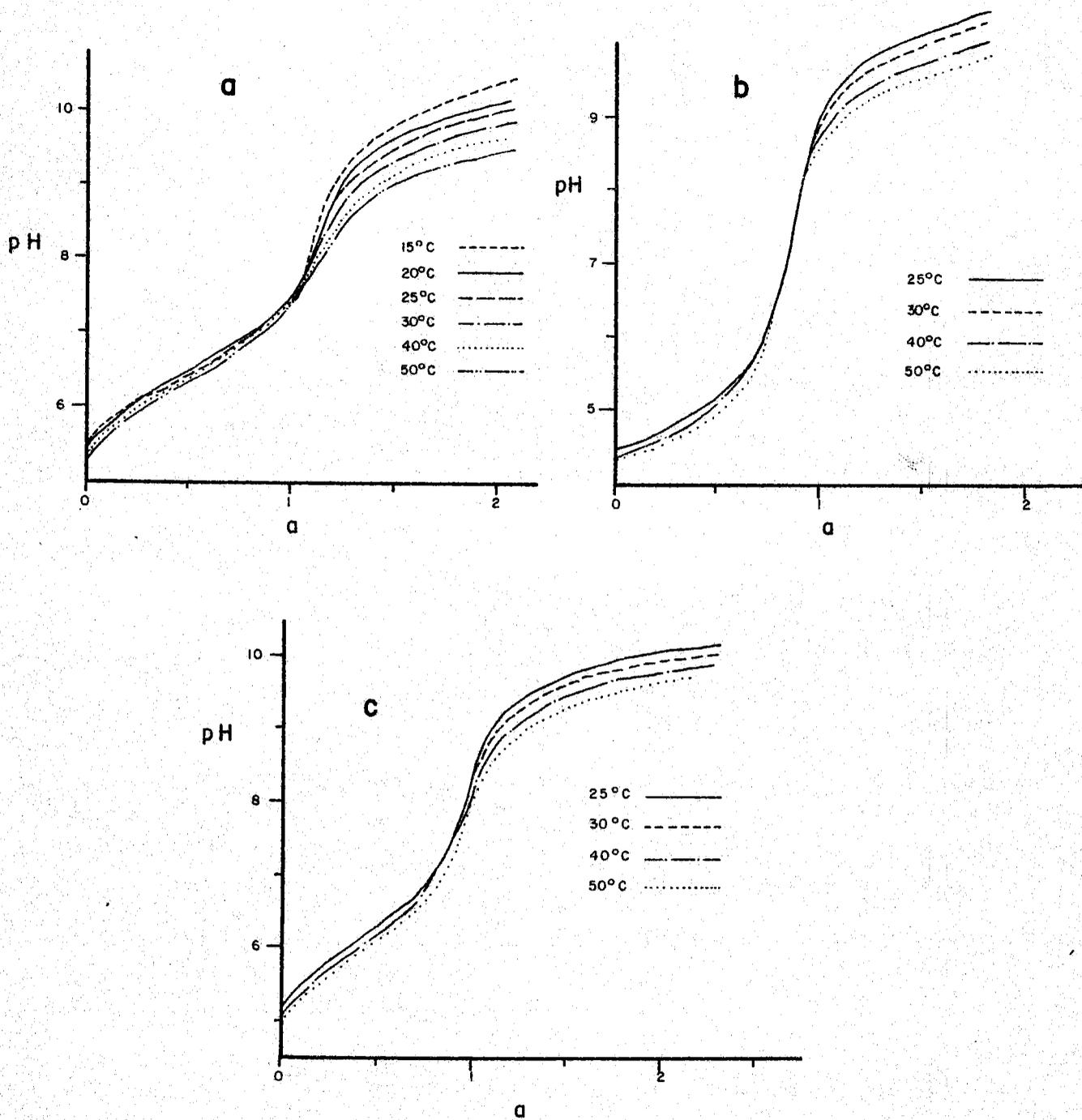


FIGURA 4.7.- Curvas de valoración potenciométrica de a) IPTI, b) TANH, c) TXII, en función de la temperatura y fuerza iónica - constante.

TABLA 4.2

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION DE MTH (FUERZA IONICA 0,1M EN NaNO_3)

a	15°C		20°C		a	25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}		pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,000	5,38	0,977	5,33	0,974	0,000	5,34	0,975	5,26	0,970	5,12	0,958	5,09	0,955
0,098	5,73	0,892	5,70	0,891	0,094	5,62	0,893	5,57	0,891	5,40	0,884	5,33	0,880
0,196	6,04	0,799	5,96	0,798	0,189	5,88	0,804	5,84	0,803	5,68	0,800	5,59	0,797
0,294	6,26	0,703	6,17	0,702	0,283	6,08	0,712	6,04	0,712	5,89	0,710	5,80	0,708
0,392	6,45	0,606	6,36	0,606	0,377	6,25	0,620	6,22	0,619	6,08	0,618	5,98	0,618
0,490	6,64	0,509	6,54	0,508	0,472	6,43	0,526	6,38	0,526	6,24	0,525	6,14	0,525
0,588	6,83	0,411	6,72	0,411	0,566	6,57	0,433	6,55	0,433	6,41	0,432	6,30	0,432
0,686	7,02	0,314	6,93	0,313	0,660	6,74	0,339	6,72	0,339	6,58	0,339	6,48	0,339
0,784	7,27	0,216	7,20	0,216	0,755	6,93	0,245	6,91	0,245	6,77	0,245	6,68	0,245
0,882	7,64	0,120	7,63	0,120	0,849	7,17	0,151	7,15	0,152	7,01	0,151	6,93	0,153
0,980	8,43	0,032	8,48	0,034	0,943	7,51	0,056	7,52	0,059	7,37	0,059	7,30	0,062
1,078	9,15	--	9,06	--	1,038	8,20	--	8,22	--	8,03	--	7,68	--

TABLA 4.2

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE MTH A
25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01M		I = 0,02M		I = 0,06M		I = 0,1M		I = 0,2M		I = 0,3M		I = 0,4M		I = 0,5M	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,000	5,20	0,965	5,21	0,966	5,30	0,973	5,36	0,976	5,57	0,985	5,51	0,983	5,67	0,988	5,87	0,993
0,033	5,47	0,889	5,53	0,891	5,58	0,893	5,59	0,893	5,70	0,897	5,51	0,983	5,67	0,899	5,87	0,993
0,185	5,78	0,806	5,83	0,807	5,85	0,807	5,88	0,808	5,95	0,809	5,89	0,808	5,97	0,809	6,16	0,811
0,278	6,01	0,717	6,05	0,717	6,06	0,717	6,09	0,718	6,13	0,718	6,04	0,717	6,12	0,718	6,31	0,720
0,370	6,20	0,626	6,23	0,626	6,24	0,627	6,27	0,627	6,29	0,627	6,20	0,626	6,27	0,627	6,47	0,628
0,463	6,37	0,535	6,40	0,535	6,40	0,535	6,45	0,535	6,42	0,535	6,35	0,535	6,42	0,535	6,63	0,535
0,556	6,53	0,443	6,56	0,443	6,56	0,443	6,62	0,443	6,60	0,443	6,49	0,443	6,56	0,443	6,80	0,444
0,648	6,70	0,351	6,73	0,351	6,72	0,351	6,80	0,351	6,76	0,351	6,64	0,351	6,72	0,351	7,00	0,352
0,741	6,88	0,259	6,91	0,259	6,90	0,259	7,01	0,259	6,95	0,259	6,80	0,259	6,89	0,259	7,27	0,260
0,833	7,08	0,167	7,13	0,167	7,13	0,167	7,29	0,167	7,19	0,167	7,00	0,167	7,10	0,167	7,70	0,169
0,926	7,35	0,075	7,44	0,075	7,42	0,075	7,75	0,072	7,53	0,075	7,24	0,075	7,38	0,075	8,45	0,023
1,019	7,78	--	7,98	--	7,98	--	8,61	--	8,20	--	7,69	--	7,87	--	8,95	--

TABLA 4.2 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE MTH A 30°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01M		I = 0,02M		I = 0,06M		I = 0,1M		I = 0,2M		I = 0,3M		I = 0,4M		I = 0,5M	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,000	5,20	0,965	5,19	0,965	5,25	0,969	5,30	0,979	5,54	0,984	5,62	0,987	5,70	0,989	5,86	0,992
0,093	5,53	0,891	5,50	0,890	5,58	0,893	5,48	0,889	5,73	0,897	5,78	0,897	5,86	0,900	6,02	0,902
0,185	5,79	0,806	5,79	0,806	5,82	0,807	5,79	0,806	5,93	0,808	5,94	0,809	6,01	0,810	6,18	0,811
0,278	5,99	0,717	6,09	0,717	6,02	0,717	6,00	0,717	6,10	0,718	6,07	0,718	6,15	0,718	6,32	0,720
0,370	6,15	0,626	6,20	0,626	6,20	0,626	6,19	0,626	6,26	0,627	6,19	0,626	6,29	0,627	6,48	0,628
0,463	6,32	0,534	6,38	0,535	6,37	0,535	6,36	0,535	6,41	0,505	6,31	0,534	6,42	0,535	6,64	0,536
0,556	6,48	0,443	6,55	0,443	6,54	0,443	6,53	0,443	6,57	0,443	6,46	0,443	6,57	0,443	6,82	0,444
0,648	6,65	0,351	6,74	0,351	6,71	0,351	6,70	0,351	6,70	0,351	6,55	0,351	6,73	0,351	7,05	0,352
0,741	6,82	0,259	6,95	0,259	6,90	0,259	6,90	0,259	6,92	0,259	6,69	0,258	6,92	0,259	7,38	0,260
0,833	7,04	0,167	7,21	0,167	7,15	0,167	7,15	0,167	7,17	0,167	6,84	0,166	7,16	0,167	8,01	0,174
0,926	7,34	0,075	7,65	0,076	7,53	0,076	7,53	0,075	7,54	0,076	7,04	0,074	7,54	0,076	8,67	0,106
1,019	7,89	--	8,49	--	8,27	--	--	--	8,28	--	8,13	--	8,19	--	9,02	0,053

77

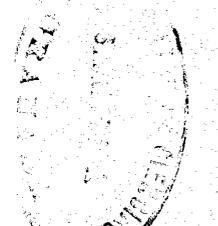


TABLA 4.2 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE MTH A
40°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01M		I = 0,02M		I = 0,06M		I = 0,1M		I = 0,2M		I = 0,3M		I = 0,4M		I = 0,5M	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,000	5,19	0,965	5,20	0,965	5,19	0,965	5,29	0,972	5,46	0,981	5,74	0,990	5,80	0,991	5,74	0,990
0,093	5,45	0,888	5,51	0,890	5,48	0,889	5,55	0,892	5,69	0,896	5,83	0,899	5,87	0,900	5,90	0,901
0,189	5,74	0,809	5,74	0,809	5,75	0,809	5,79	0,806	5,89	0,808	5,99	0,809	6,02	0,810	6,07	0,810
0,278	5,97	0,716	5,96	0,716	5,96	0,716	5,99	0,717	6,06	0,718	6,12	0,718	6,19	0,719	6,22	0,719
0,370	6,15	0,626	6,13	0,626	6,15	0,626	6,15	0,626	6,22	0,626	6,27	0,627	6,34	0,627	6,37	0,627
0,463	6,32	0,535	6,29	0,534	6,32	0,535	6,32	0,535	6,37	0,535	6,40	0,535	6,43	0,535	6,53	0,536
0,556	6,48	0,443	6,44	0,443	6,48	0,443	6,48	0,443	6,54	0,443	6,55	0,443	6,67	0,443	6,71	0,444
0,648	6,66	0,351	6,60	0,351	6,67	0,351	6,66	0,351	6,72	0,351	6,70	0,351	6,68	0,351	6,92	0,352
0,741	6,86	0,259	6,78	0,259	6,88	0,259	6,86	0,259	6,93	0,259	6,89	0,259	7,15	0,260	7,22	0,263
0,833	7,11	0,167	6,98	0,167	7,16	0,168	7,15	0,168	7,23	0,168	7,13	0,167	7,62	0,168	7,75	0,172
0,926	7,50	0,077	7,27	0,076	7,60	0,078	7,56	0,077	7,79	0,079	7,47	0,079	8,26	0,083	8,44	0,101
1,019	8,27	--	7,78	--	--	--	8,35	--	8,50	0,012	8,03	--	8,67	0,003	8,80	0,043

TABLA 4.2 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE MTH A 50°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01M		I = 0,02M		I = 0,06M		I = 0,1M		I = 0,2M		I = 0,3M		I = 0,4M		I = 0,5M	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,030	5,15	0,961	5,19	0,965	5,15	0,961	5,21	0,966	5,49	0,982	5,63	0,987	5,47	0,981	5,72	0,990
0,033	5,42	0,887	5,44	0,888	5,41	0,886	5,44	0,888	5,64	0,895	5,56	0,898	5,64	0,895	5,88	0,900
0,185	5,66	0,803	5,69	0,804	5,66	0,803	5,66	0,803	5,83	0,807	5,89	0,808	5,64	0,807	6,0-	0,810
0,278	5,86	0,715	5,89	0,715	5,86	0,715	5,85	0,715	6,01	0,717	6,03	0,717	6,02	0,717	6,20	0,719
0,370	6,03	0,625	6,07	0,625	6,04	0,625	6,04	0,625	6,17	0,626	6,17	0,626	6,19	0,626	6,38	0,628
0,483	6,19	0,534	6,24	0,534	6,20	0,534	6,19	0,534	6,33	0,535	6,31	0,534	6,34	0,535	6,54	0,536
0,556	6,35	0,443	6,41	0,443	6,37	0,443	6,36	0,443	6,50	0,444	6,42	0,442	6,56	0,443	6,74	0,445
0,648	6,52	0,351	6,60	0,352	6,55	0,351	6,34	0,351	6,70	0,352	6,64	0,351	6,78	0,351	7,02	0,354
0,741	6,71	0,260	6,80	0,260	6,75	0,260	6,76	0,260	6,95	0,261	6,85	0,259	7,08	0,259	7,48	0,268
0,833	6,95	0,169	7,06	0,170	7,00	0,169	7,01	0,169	7,33	0,173	7,14	0,167	7,57	0,168	8,12	0,205
0,926	7,29	0,079	7,52	0,084	7,38	0,081	7,44	0,082	8,00	0,103	7,58	0,078	8,18	0,081	8,54	0,175
1,019	7,94	0,007	8,24	0,032	8,08	0,017	8,13	0,021	8,53	0,080	8,14	--	8,53	--	8,78	0,158
															8,92	0,132
															9,05	0,125

56

TABLA 4.3

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE
TANH A 0,1M EN NaNO_3

a	25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,000	4,34	0,749	4,30	0,725	4,25	0,692	4,27	0,706
0,098	4,44	0,703	4,40	0,683	4,36	0,662	4,37	0,668
0,196	4,56	0,652	4,52	0,638	4,46	0,622	4,46	0,613
0,294	4,71	0,598	4,67	0,588	4,62	0,574	4,60	0,567
0,392	4,88	0,535	4,84	0,528	4,79	0,518	4,75	0,510
0,490	5,09	0,465	5,05	0,460	5,01	0,456	4,95	0,448
0,588	5,38	0,389	5,34	0,386	5,28	0,383	5,22	0,378
0,686	5,84	0,306	5,78	0,305	5,76	0,304	5,68	0,302
0,784	6,62	0,215	6,60	0,215	6,61	0,215	6,63	0,215
0,882	7,97	0,122	7,99	0,124	7,96	0,130	8,06	0,147
0,980	8,96	0,062	8,94	0,079	8,74	0,094	8,68	0,141
1,078	9,38	0,034	9,34	0,071	9,09	0,089	8,99	0,171

TABLA 4.3 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION
 POTENCIOMETRICA DE TANH A 0,1M EN NaNO_3

a	pH				\bar{n}
	25°C	30°C	40°C	50°C	
0,000	4,34	4,30	4,25	4,27	2,000
0,098	4,44	4,40	4,36	4,37	1,905
0,196	4,56	4,52	4,48	4,46	1,804
0,295	4,71	4,67	4,62	4,60	1,705
0,393	4,88	4,84	4,79	4,75	1,607
0,491	5,09	5,05	5,01	4,95	1,509
0,589	5,38	5,34	5,28	5,22	1,411
0,687	5,84	5,78	5,76	5,68	1,313
0,786	6,62	6,60	6,61	6,63	1,214
0,884	7,97	7,99	7,96	8,06	1,116
0,982	8,96	8,94	8,74	8,68	1,018
1,080	9,38	9,34	9,09	8,99	0,920
1,178	9,63	9,56	9,31	9,19	0,822
1,277	9,81	9,75	9,47	9,34	0,723
1,375	9,94	9,87	9,59	9,46	0,625
1,473	10,06	9,99	9,69	9,55	0,527
1,571	10,18	10,11	9,81	9,67	0,429
1,669	10,31	10,24	9,94	9,79	0,331

TABLA 4.3 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE
TANH A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01M		I = 0,06M		I = 0,1M		I = 0,3M		I = 0,5M	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0,000	4,44	0,801	4,45	0,805	4,39	0,777	4,33	0,744	4,32	0,736
0,102	4,59	0,757	4,60	0,760	4,53	0,736	4,46	0,708	4,44	0,699
0,204	4,78	0,705	4,80	0,709	4,68	0,681	4,63	0,667	4,60	0,658
0,306	5,03	0,643	5,03	0,643	4,88	0,621	4,83	0,612	4,78	0,602
0,408	5,40	0,570	5,39	0,569	5,16	0,554	5,11	0,549	5,05	0,543
0,510	5,96	0,484	5,99	0,484	5,57	0,475	5,53	0,474	5,45	0,470
0,612	6,77	0,387	6,90	0,386	6,17	0,384	6,13	0,384	6,02	0,383
0,714	7,84	0,259	7,99	0,290	7,00	0,286	6,98	0,286	6,88	0,286
0,816	8,56	0,201	8,63	0,204	8,08	0,190	8,07	0,189	8,06	0,189
0,918	8,95	0,124	8,97	0,126	9,08	0,107	8,71	0,106	8,71	0,106

TABLA 4. 4 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION
 POTENCIOMETRICA DE TXH A 0,1M EN NaNO₃

a	pH				\bar{n}
	25°C	30°C	40°C	50°C	
0,000	4,98	4,96	4,85	4,82	2,000
0,108	5,32	5,21	5,12	5,06	1,890
0,216	5,56	5,44	5,33	5,28	1,780
0,324	5,78	5,67	5,56	5,48	1,680
0,432	6,01	5,84	5,75	5,68	1,570
0,540	6,23	6,06	5,96	5,88	1,460
0,648	6,50	6,26	6,19	6,11	1,350
0,756	6,85	6,51	6,46	6,39	1,240
0,864	7,43	6,79	6,91	6,82	1,140
0,972	7,99	7,26	7,75	7,66	1,030
1,080	8,32	8,11	8,61	8,44	0,920
1,188	9,22	9,10	8,95	8,85	0,810
1,296	9,45	9,40	9,26	9,00	0,700
1,404	9,51	9,47	9,45	9,17	0,600
1,512	9,68	9,65	9,52	9,26	0,490
1,620	9,76	9,70	9,63	9,40	0,380
1,728	9,85	9,82	9,74	9,45	0,270
1,836	9,87	9,85	9,77	9,56	0,160
1,944	9,96	9,92	9,85	9,61	0,060

TABLA 4.5

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE MTH, TANH Y TXH, EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M EN NaNO_3

MTH		
T°C	pK ₁	K ₁ · 10 ⁷
15	6,64	2,29
20	6,54	2,88
25	6,47	3,39
30	6,42	3,80
40	6,31	4,90
50	6,18	6,61

TANH				
T°C	pK ₁	K ₁ · 10 ⁵	pK ₂	K ₂ · 10 ¹⁰
25	4,96	1,10	10,10	0,80
30	4,92	1,20	9,95	1,12
40	4,85	1,41	9,73	1,86
50	4,78	1,66	9,55	2,82

TXH				
T°C	pK ₁	K ₁ · 10 ⁶	pK ₂	K ₂ · 10 ¹⁰
25	6,02	0,95	9,64	2,29
30	5,97	1,07	9,59	2,57
40	5,86	1,38	9,48	3,31
50	5,77	1,70	9,32	4,79

TABLA 4.6

APLICACION DEL METODO DE ROBINSON A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE MTH

Vt (cc)	15°C		20°C		25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	$\lg \frac{1-\bar{n}}{\bar{n}}$										
25,00	5,34	1,631	5,29	1,579	5,30	1,590	5,22	1,507	5,08	1,362	5,09	1,331
25,05	5,69	0,933	5,66	0,929	5,58	0,919	5,53	0,912	5,36	0,881	5,29	0,865
25,10	5,00	0,620	5,92	0,617	5,84	0,613	5,80	0,611	5,64	0,601	5,55	0,595
25,15	6,22	0,397	6,13	0,396	6,04	0,394	6,00	0,393	5,85	0,388	5,76	0,385
25,20	6,41	0,214	6,32	0,213	6,21	0,212	6,18	0,211	6,04	0,209	5,94	0,207
25,25	6,60	0,047	6,50	0,047	6,39	0,045	6,34	0,045	6,20	0,044	6,10	0,043
25,30	6,79	-0,116	6,68	-0,116	6,53	-0,118	6,51	-0,117	6,37	-0,118	6,26	-0,119
25,35	6,98	-0,289	6,89	-0,289	6,89	-0,290	6,68	-0,290	6,54	-0,291	6,44	-0,292
25,40	--	--	--	--	--	--	--	--	6,73	-0,489	6,64	-0,490
25,45	--	--	--	--	--	--	--	--	6,97	-0,751	6,89	-0,751

TABLA 4.6 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE ROBINSON A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE MTH

Vt (cc)	15°C		20°C		25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	$\lg \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n} - 1}$	pH	$\lg \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n} - 1}$	pH	$\lg \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n} - 1}$	pH	$\lg \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n} - 1}$	pH	$\lg \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n} - 1}$	pH	$\lg \frac{2 - \bar{n}}{\bar{n} - 1}$
25,55	9,11	2,113	9,02	3,062	8,26	1,905	8,18	1,575	7,99	1,633	--	--
25,60	9,46	1,157	9,32	1,205	8,86	0,980	8,81	1,042	8,52	1,101	8,23	1,037
25,65	9,70	0,907	9,52	0,907	9,20	0,772	9,13	0,848	8,90	0,921	8,56	0,849
25,70	9,84	0,720	9,66	0,719	9,41	0,636	9,33	0,724	9,10	0,820	8,76	0,723
25,75	--	--	9,78	0,593	9,55	0,524	--	--	--	--	8,93	0,675
25,80	--	--	9,88	0,495	9,68	0,455	--	--	--	--	9,05	0,624
25,85	--	--	10,00	0,475	--	--	--	--	--	--	--	--
25,90	--	--	10,08	0,425	--	--	--	--	--	--	--	--

TABLA 4.7

APLICACION DEL METODO DE ROBINSON A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE TANH

Vt (cc)	25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	$\lg \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$						
25,00	4,34	0,528	4,30	0,476	4,25	0,408	4,27	0,435
25,05	4,44	0,410	4,40	0,373	4,36	0,334	4,37	0,344
25,10	4,56	0,298	4,52	0,273	4,48	0,245	4,46	0,230
25,15	4,71	0,189	4,67	0,172	4,62	0,149	4,60	0,138
25,20	4,88	0,071	4,84	0,060	4,79	0,044	4,75	0,031
25,25	5,09	-0,056	5,05	-0,062	5,01	-0,070	4,95	-0,083
25,30	5,38	-0,195	5,34	-0,199	5,28	-0,205	5,22	-0,212
25,35	5,84	-0,357	5,78	-0,359	5,76	-0,360	5,68	-0,364
25,40	6,62	-0,567	6,60	-0,567	6,61	-0,567	6,63	-0,567

TABLA 4.8

APLICACION DEL METODO DE ROBINSON A LAS CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE TXH

Vt (cc)	25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	$\lg \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$						
25,00	4,98	1,258	4,96	1,237	4,85	1,119	4,82	1,087
25,05	5,32	0,818	5,21	0,792	5,12	0,767	5,06	0,748
25,10	5,56	0,525	5,44	0,514	5,33	0,502	5,25	0,553
25,15	5,78	0,303	5,67	0,298	5,56	0,292	5,48	0,287
25,20	6,01	0,110	5,84	0,106	5,75	0,103	5,68	0,100
25,25	6,23	-0,075	6,06	-0,077	5,96	-0,079	5,88	-0,081
25,30	6,50	-0,268	6,51	-0,268	6,19	-0,271	6,11	-0,273
25,35	6,85	-0,493	6,79	-0,493	6,46	-0,495	6,39	-0,449
25,40	7,43	-0,804	7,26	-0,804	6,91	-0,805	6,82	-0,806

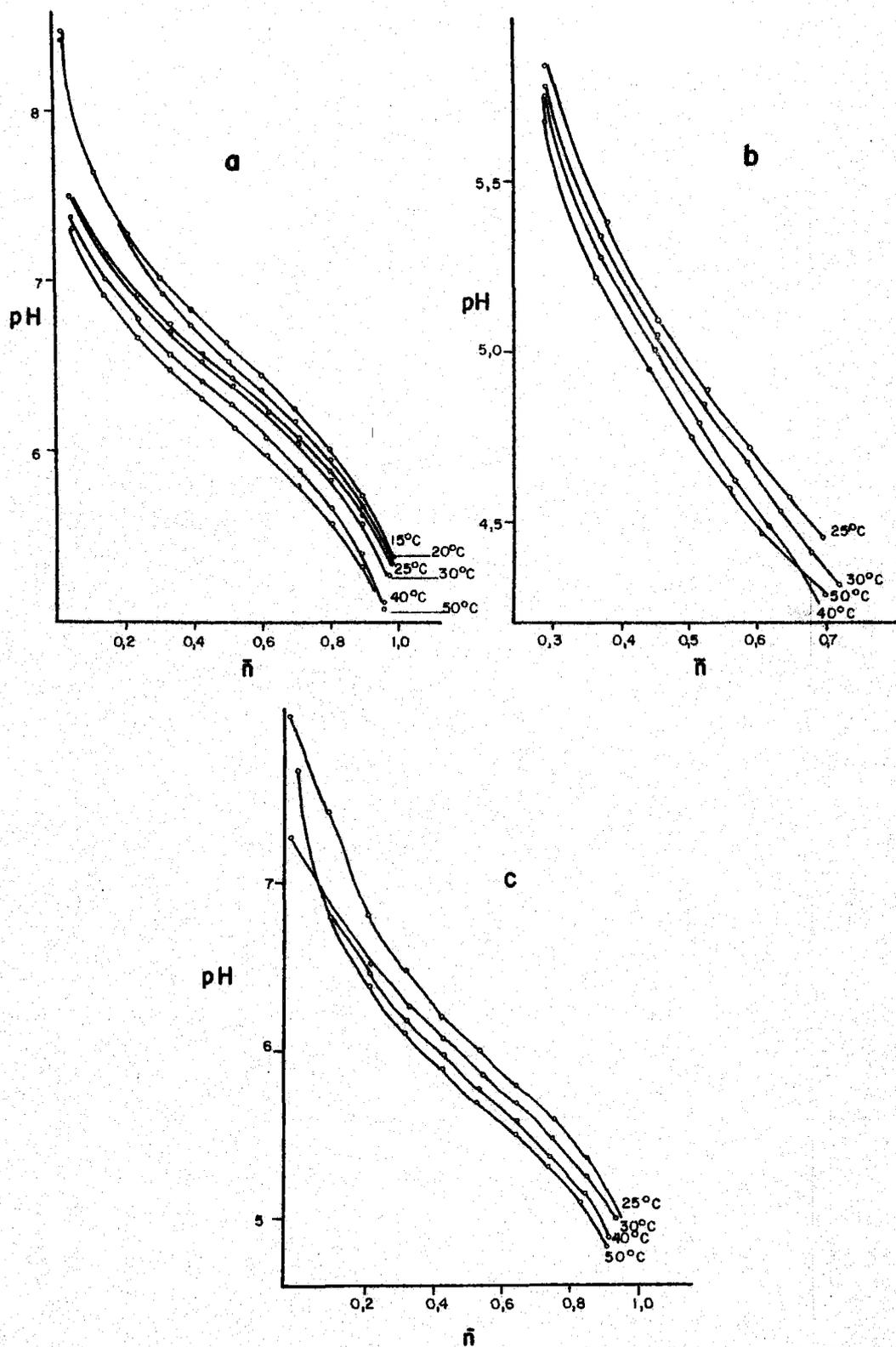


FIGURA 4.8.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida a) MTH, b) TANH, c) TXH a fuerza iónica constante.

TABLA 4.9

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA K_1 , K_2 DE MTH, TANH
Y TXH, EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M EN NaNO_3
(METODO DE ROBINSON)

MTH				
T°C	pK ₁	K ₁ · 10 ⁷	pK ₂	K ₂ · 10 ¹¹
15	6,65	2,24	10,48	3,31
20	6,56	2,75	10,39	4,07
25	6,48	3,31	10,32	4,79
30	6,39	4,07	10,26	5,49
40	6,25	5,62	10,13	7,41
50	6,15	7,08	10,01	9,77

TANH		
T°C	pK ₁	K ₁ · 10 ⁵
25	4,98	1,05
30	4,93	1,17
40	4,84	1,45
50	4,76	1,74

TXH		
T°C	pK ₁	K ₁ · 10 ⁶
25	6,01	0,98
30	5,96	1,10
40	5,87	1,35
50	5,77	1,70

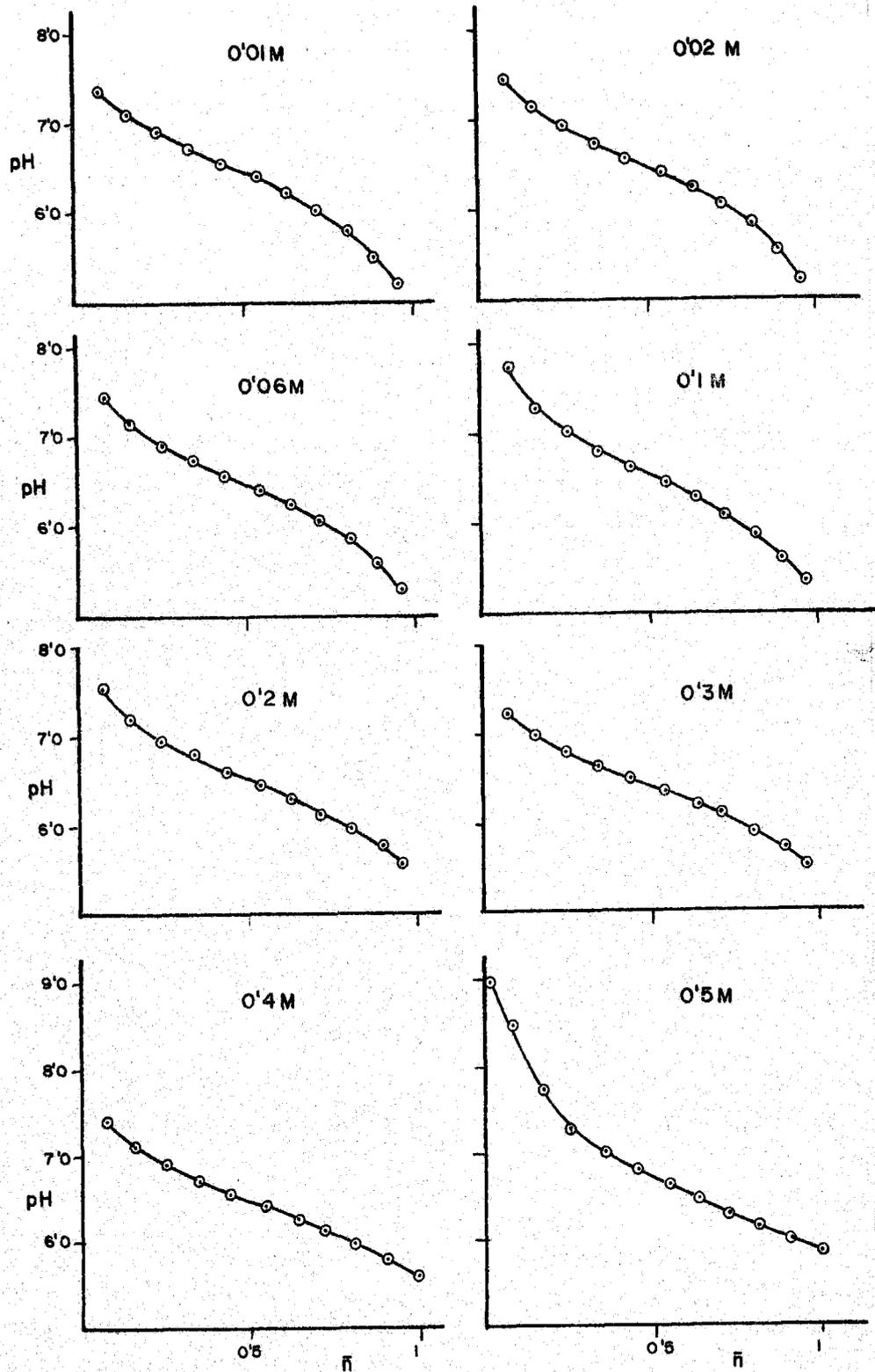


FIGURA 4.9.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida del MTH a 25°C y fuerza iónica variable.

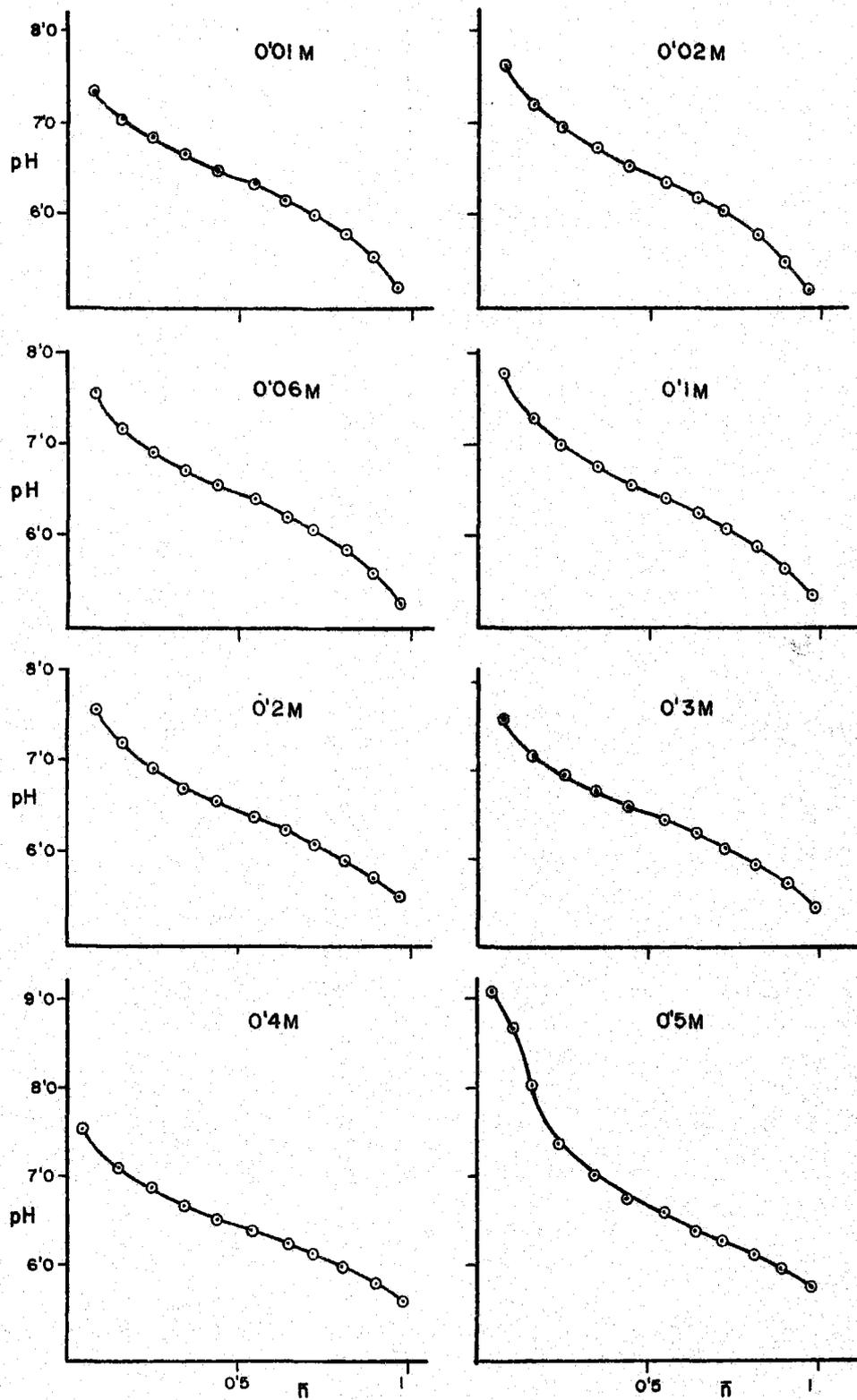


FIGURA 4.9 (cont.).- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida del MTH a 30 °C y fuerza iónica variable

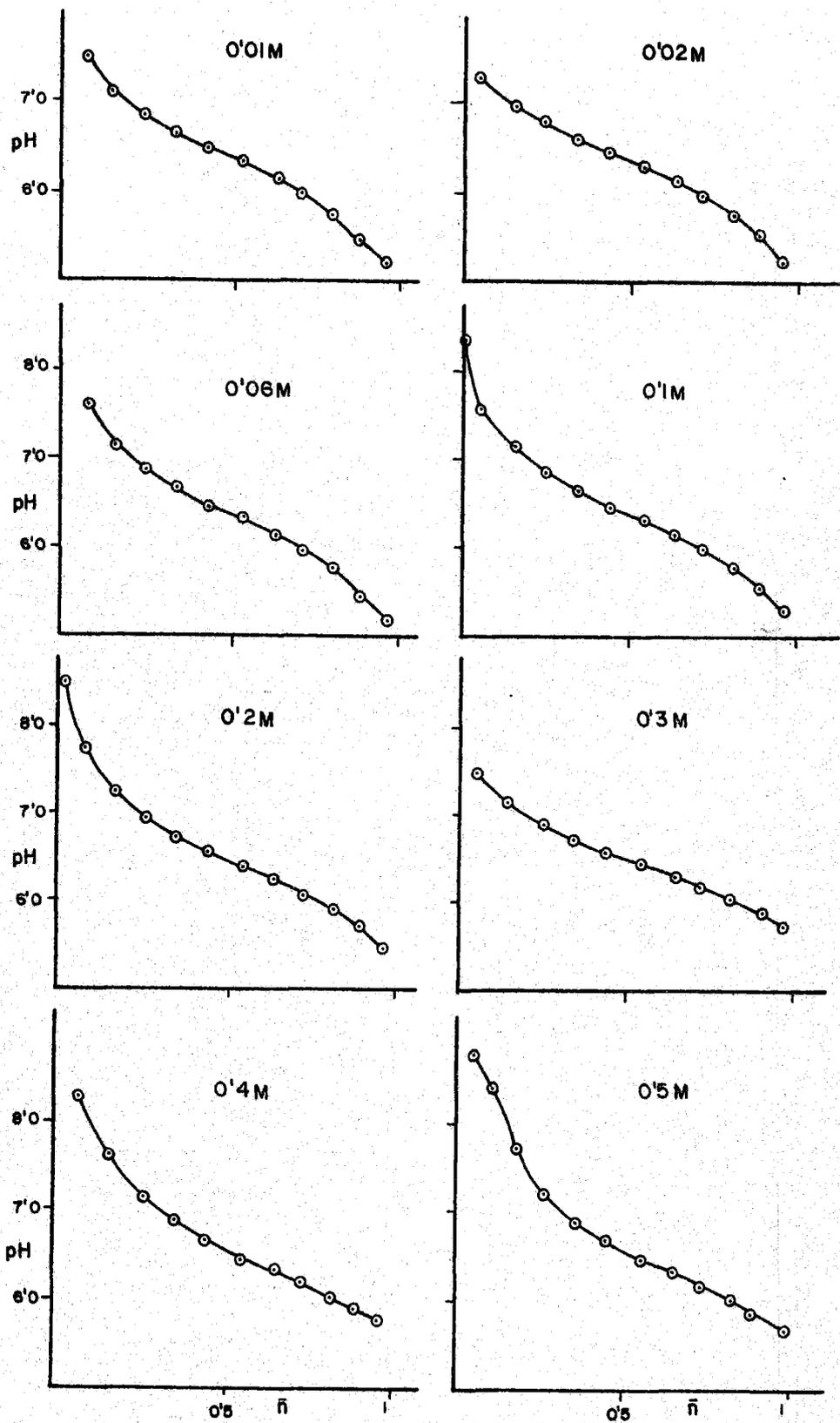


FIGURA 4.9 (cont.).- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida del MTH a 40 °C y fuerza iónica variable.

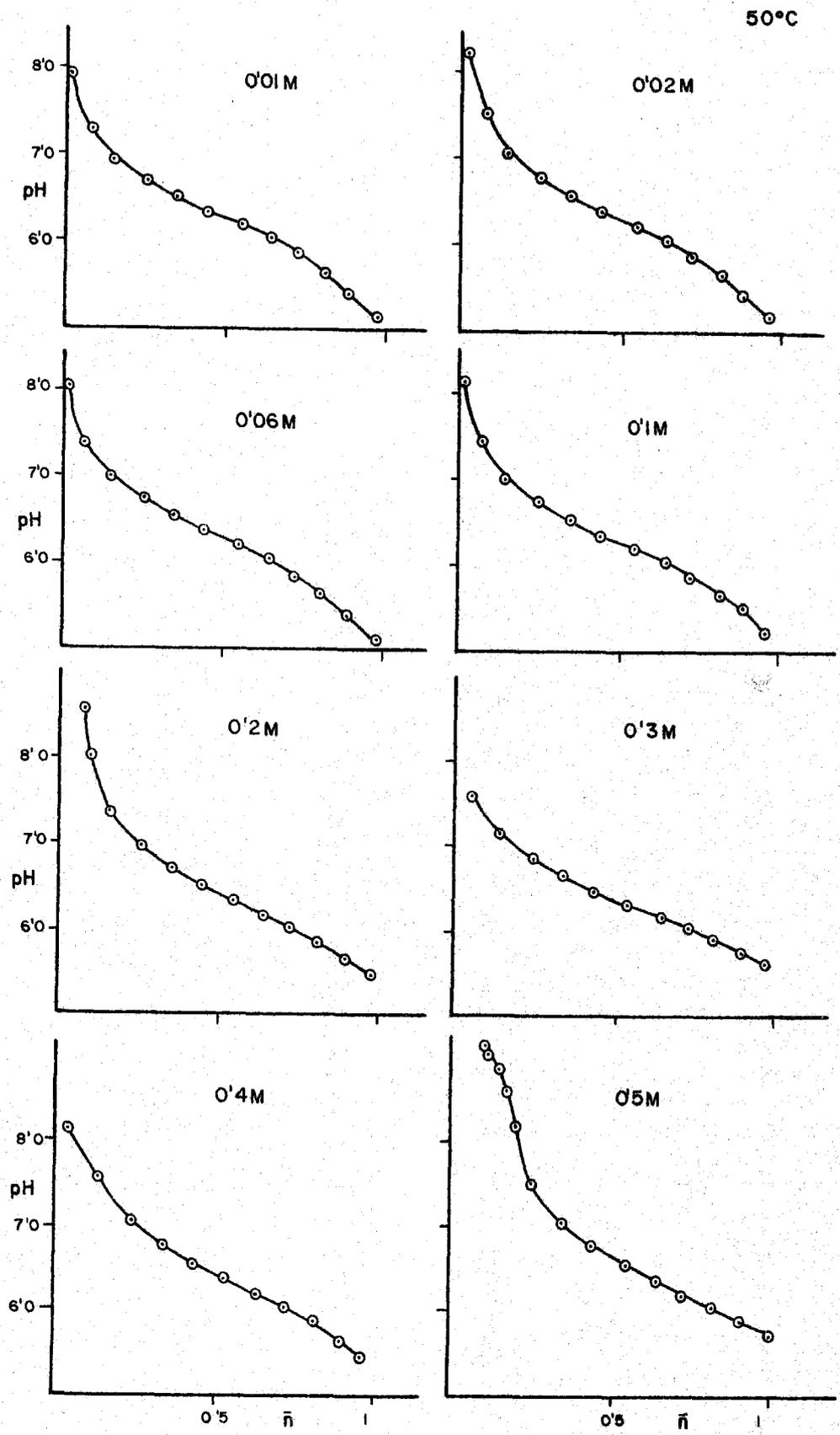


FIGURA 4.9 (cont.).- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida del MTH a 50°C y fuerza iónica variable

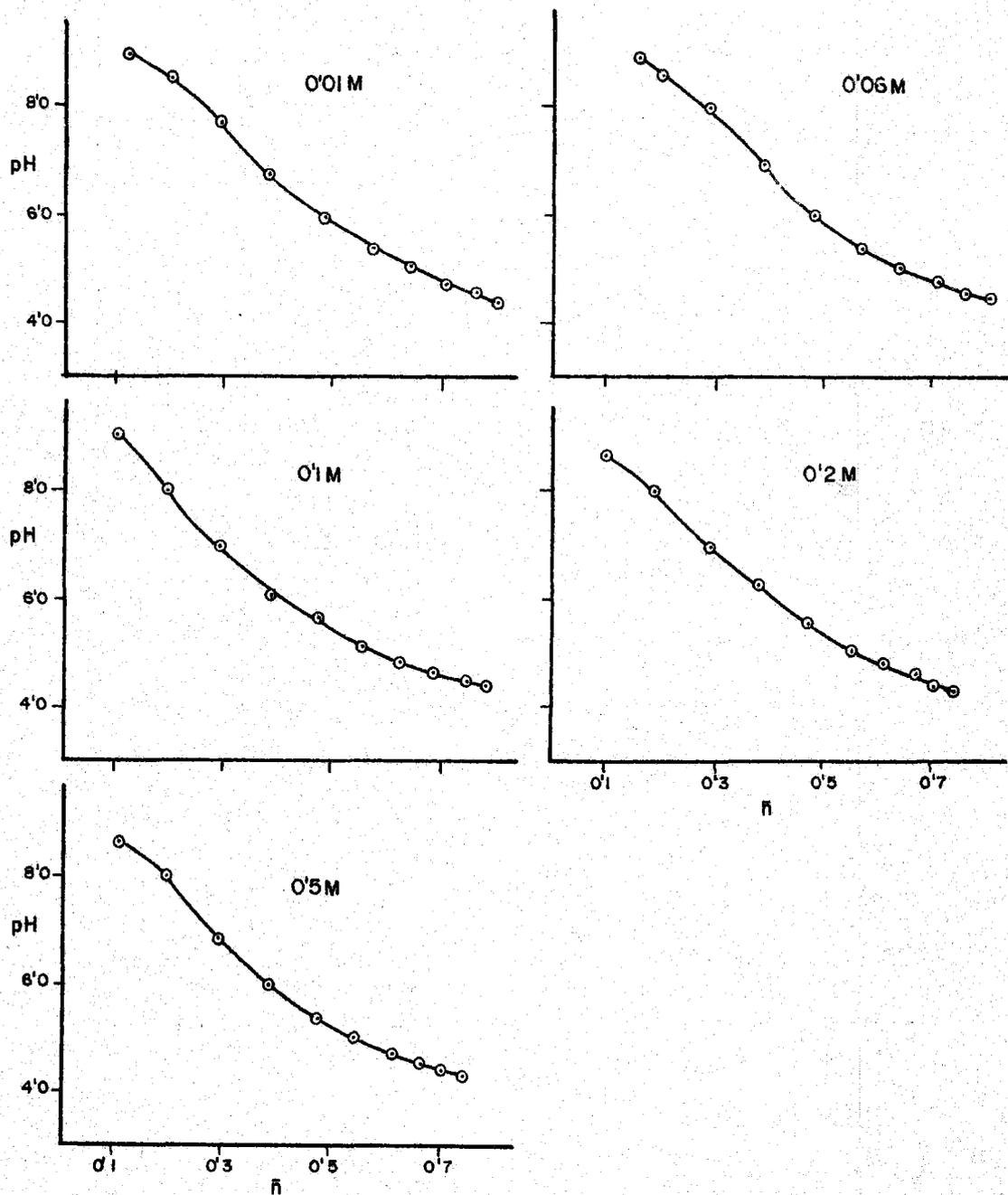


FIGURA 4.10.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida del TAlH a 25°C y fuerza iónica variable.

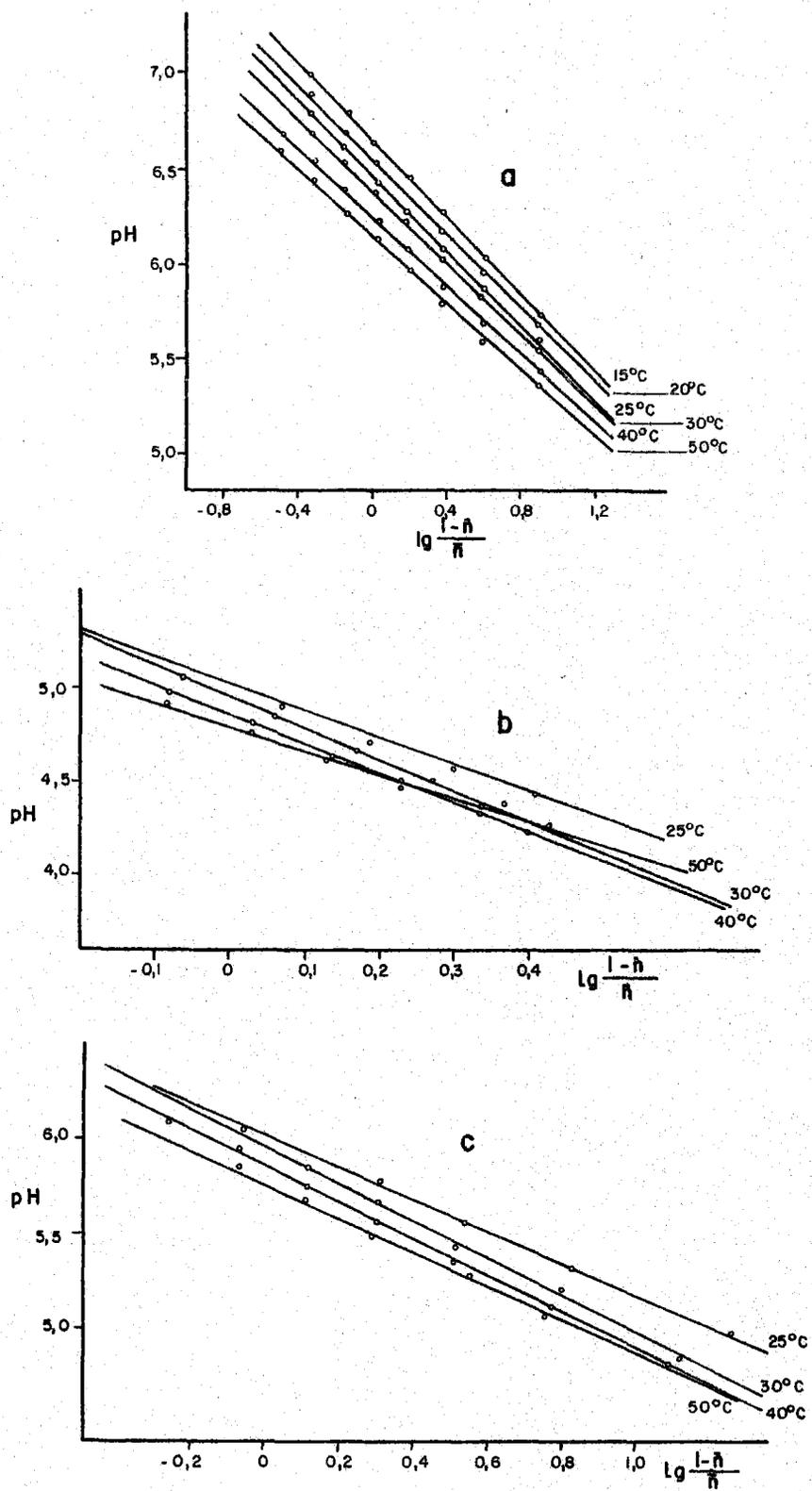


FIGURA 4.11.- Aplicación del método de Robinson para la determinación de la constante de disociación ácida de a) MTH, b) TANH, c) TXH.

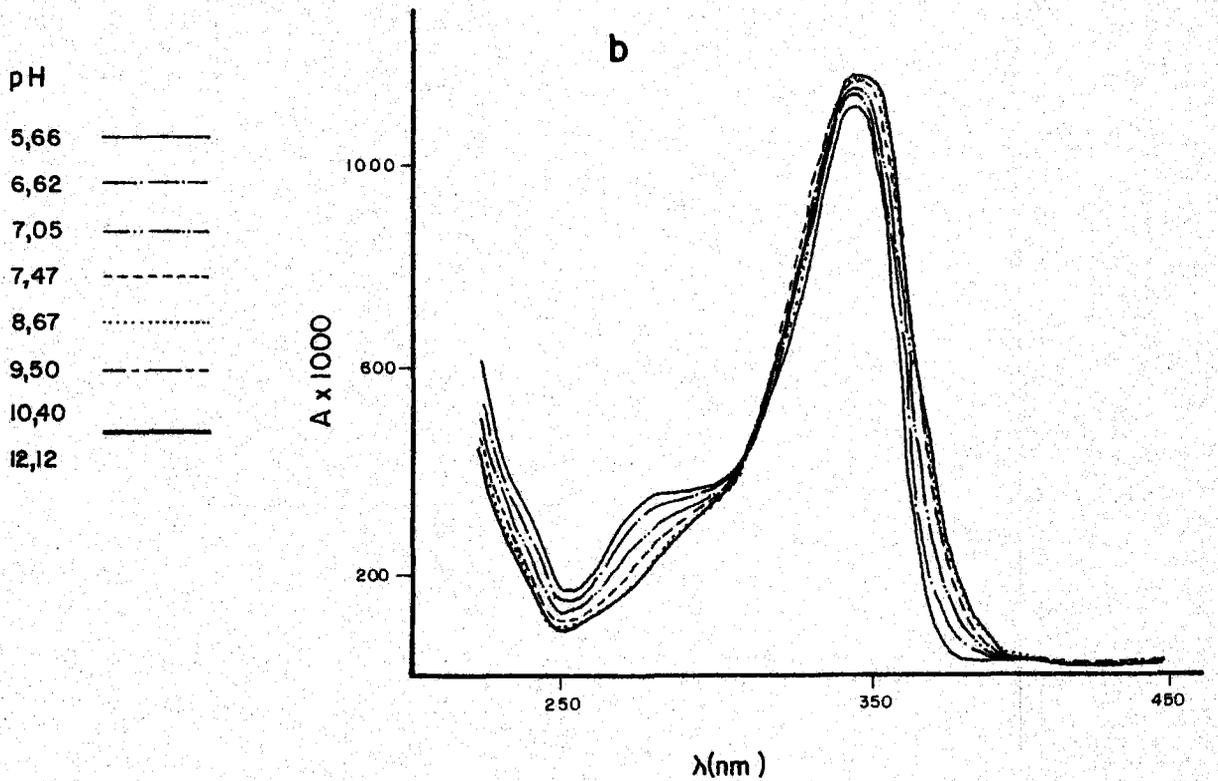
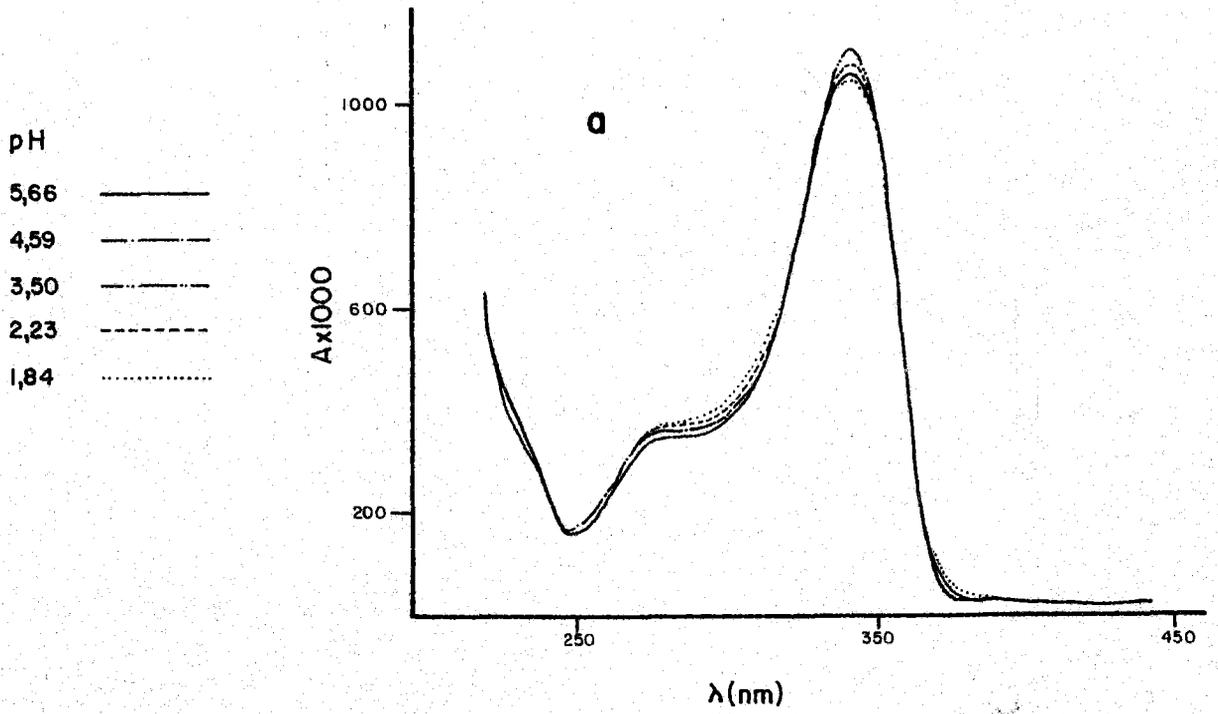


FIGURA 4.12.- Variación con el pH de la curva espectral del MTH
 a) Medio ácido b) Medio básico.

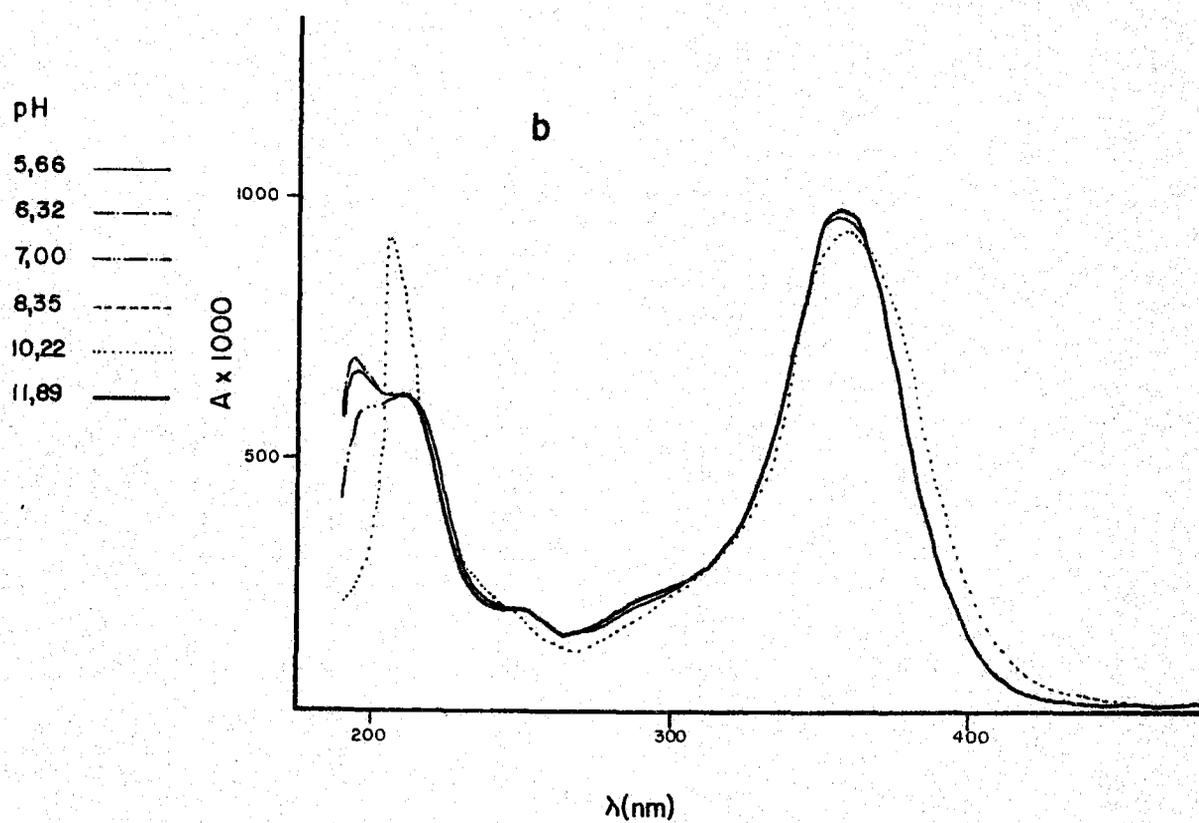
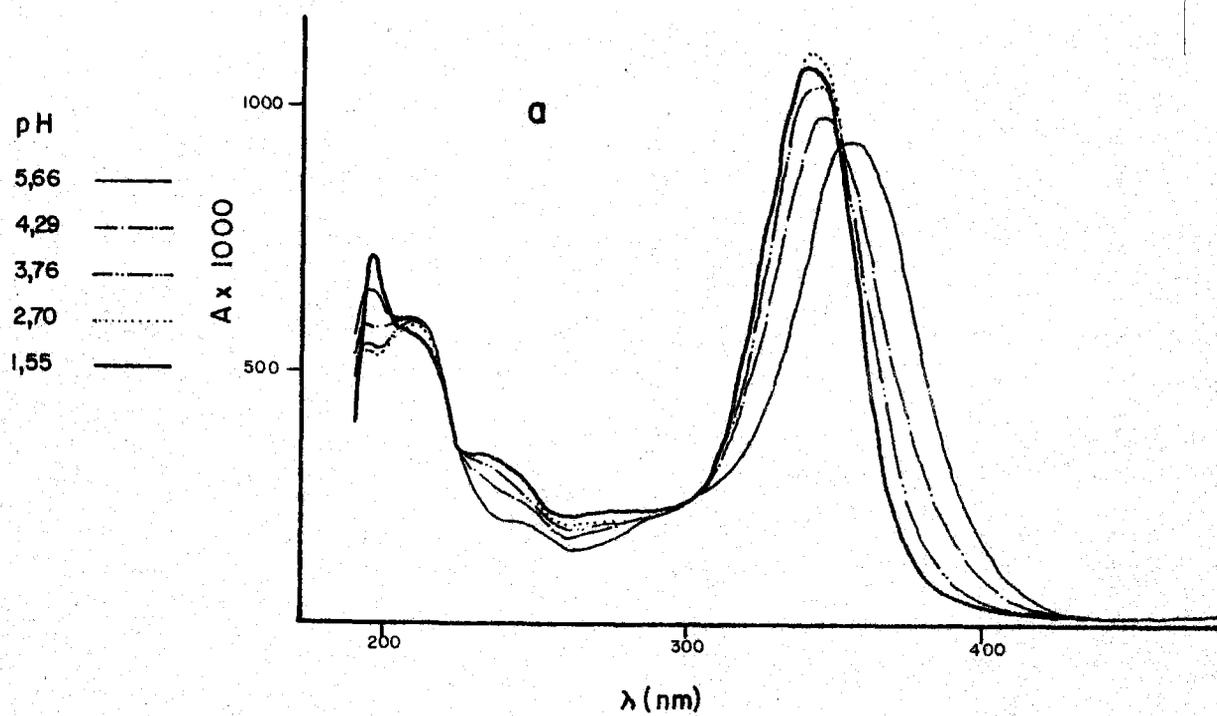


FIGURA 4.13.- Variación con el pH de la curva espectral del TANH.
 a) Medio ácido, b) Medio básico.

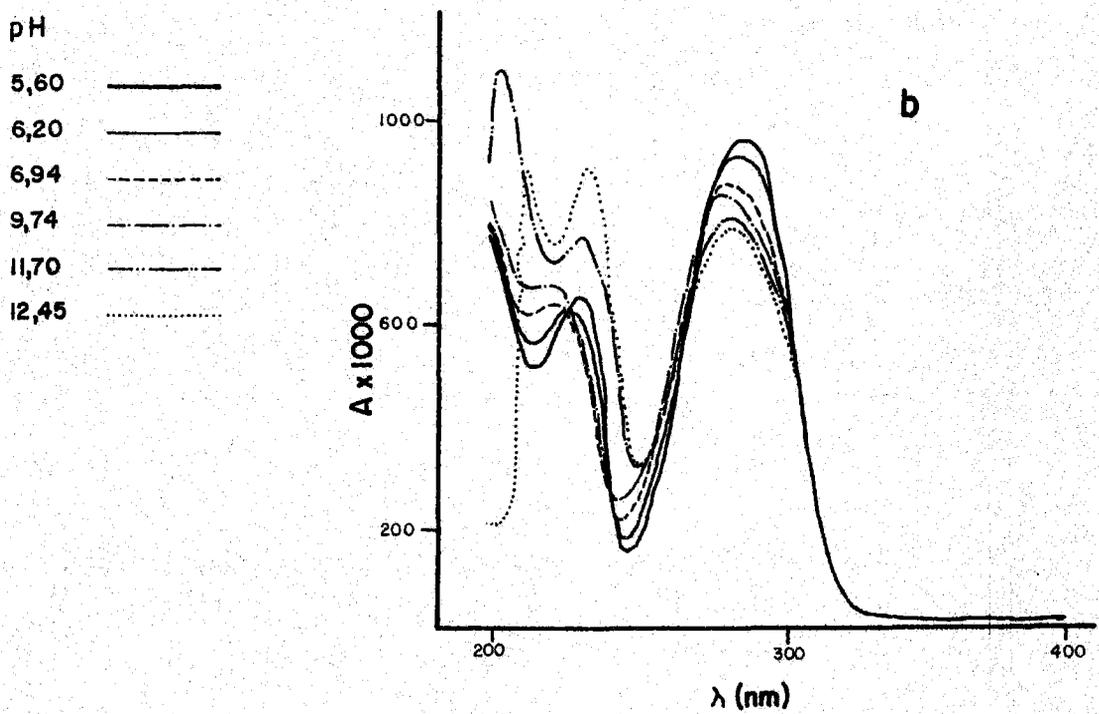
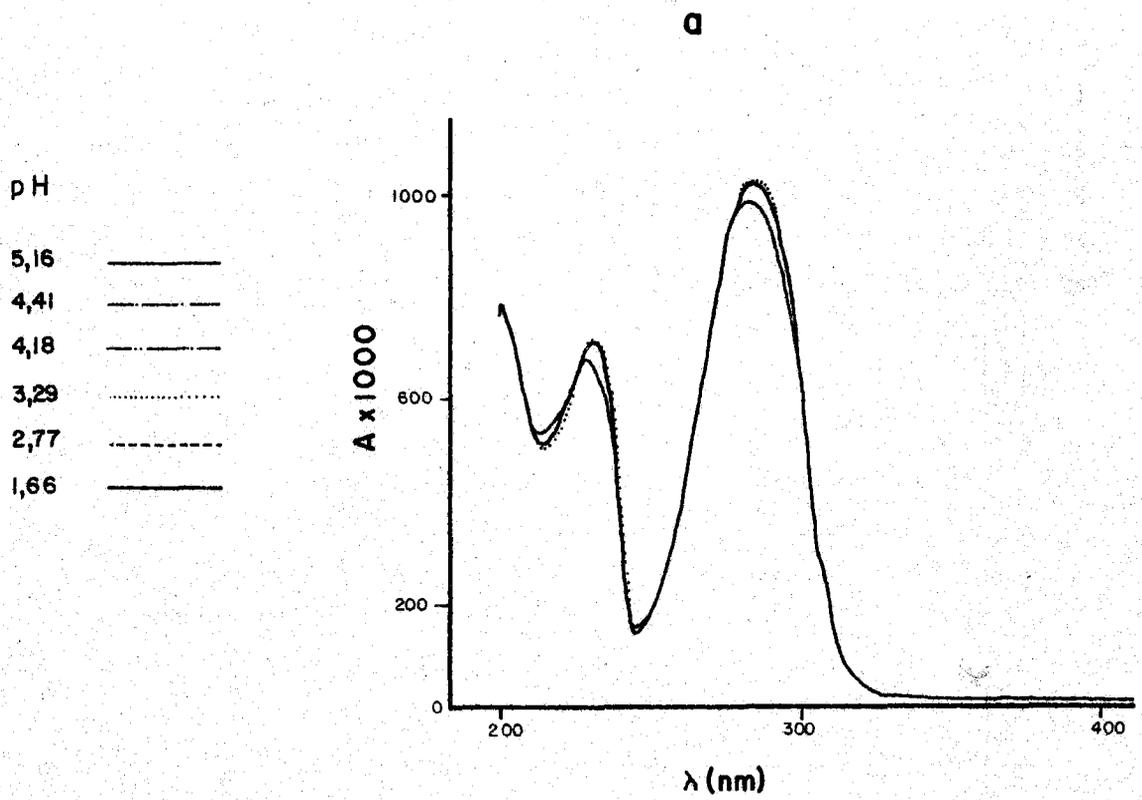


FIGURA 4.14.- Variación con el pH de la curva espectral del TXH.
a) Medio ácido, b) Medio básico.

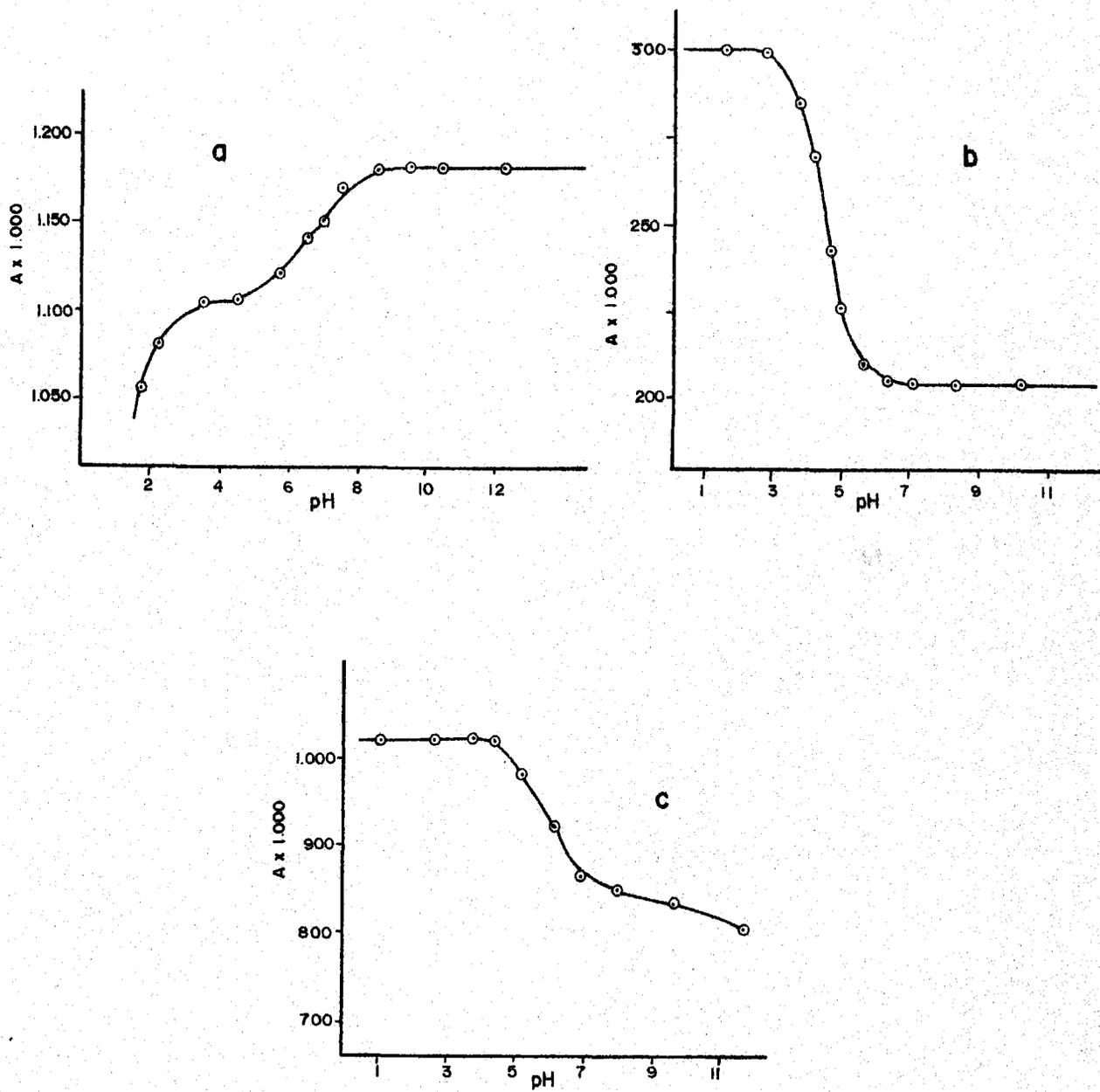


FIGURA 4.15.- Aplicación del método de Pease-Williams para la determinación de la constante de disociación ácida. a) MTH , b) $TANH$, c) FXH .

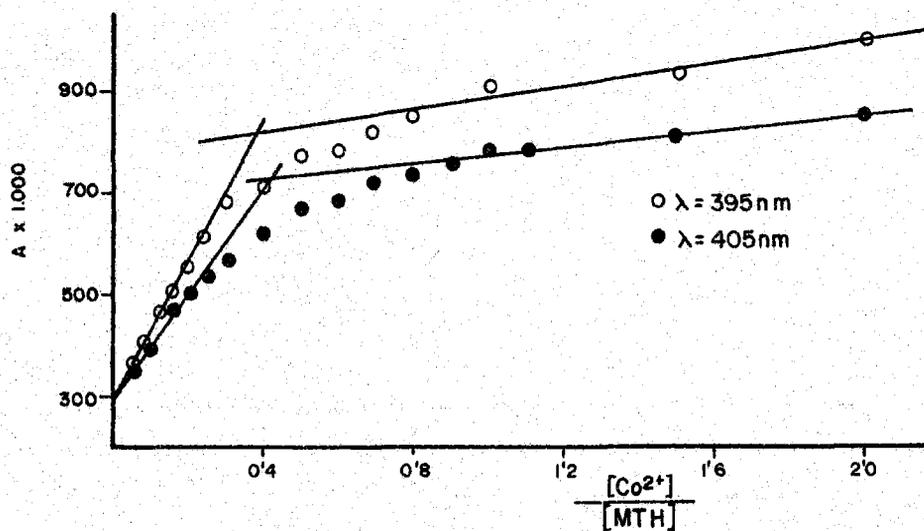
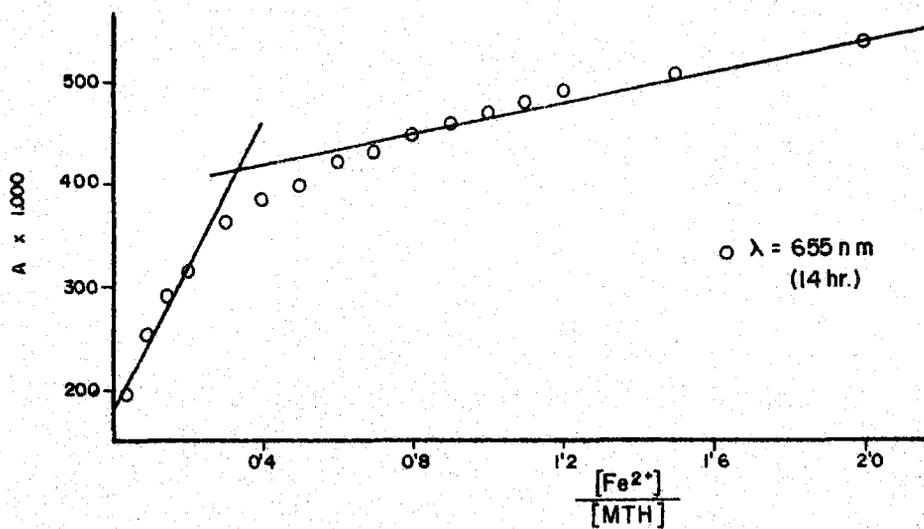


FIGURA 4.16.- Aplicación del método de Yoe-Jones para la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $(\text{E}^{2+})/(\text{MTH})$.

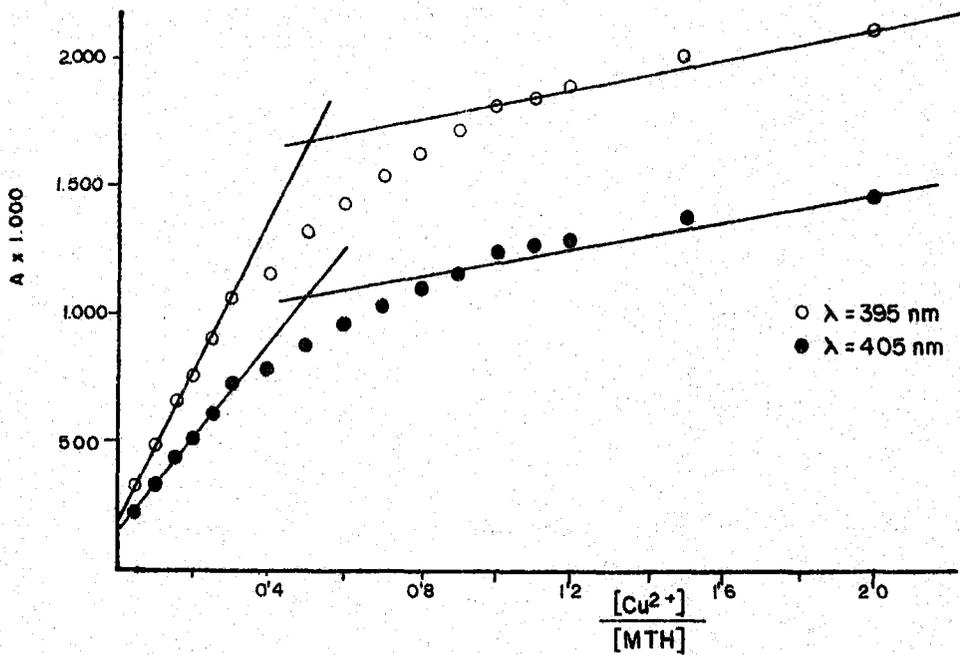
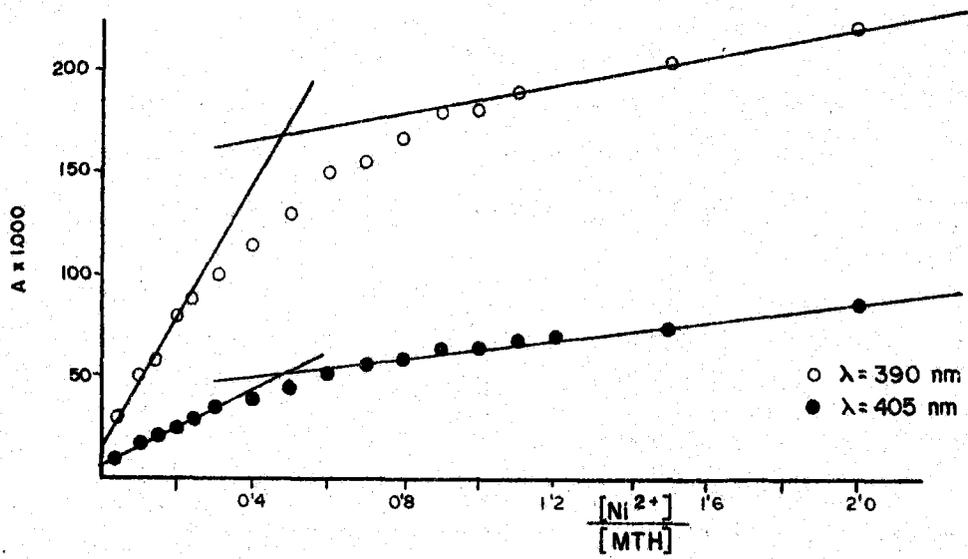


FIGURA 4.16 (cont.).- Aplicación del método de Yoe-Jones para la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $(M^{2+})/(MTH)$

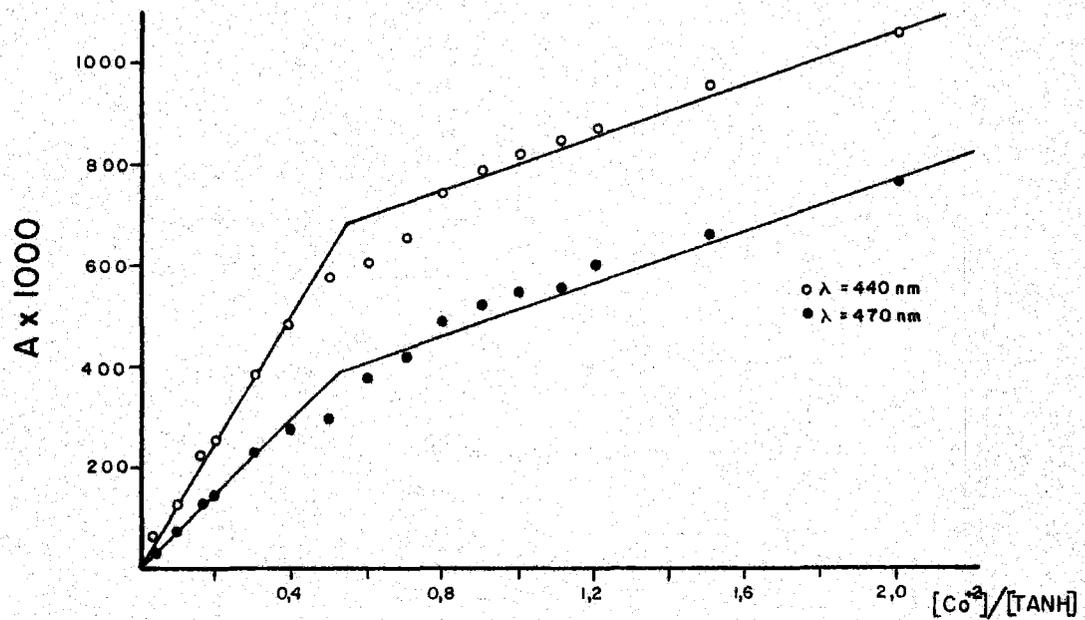
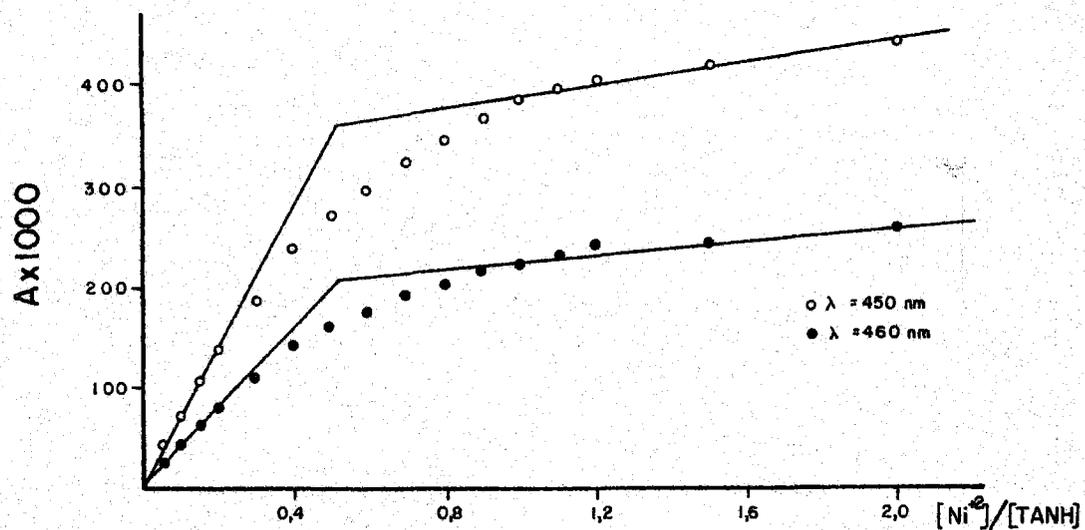
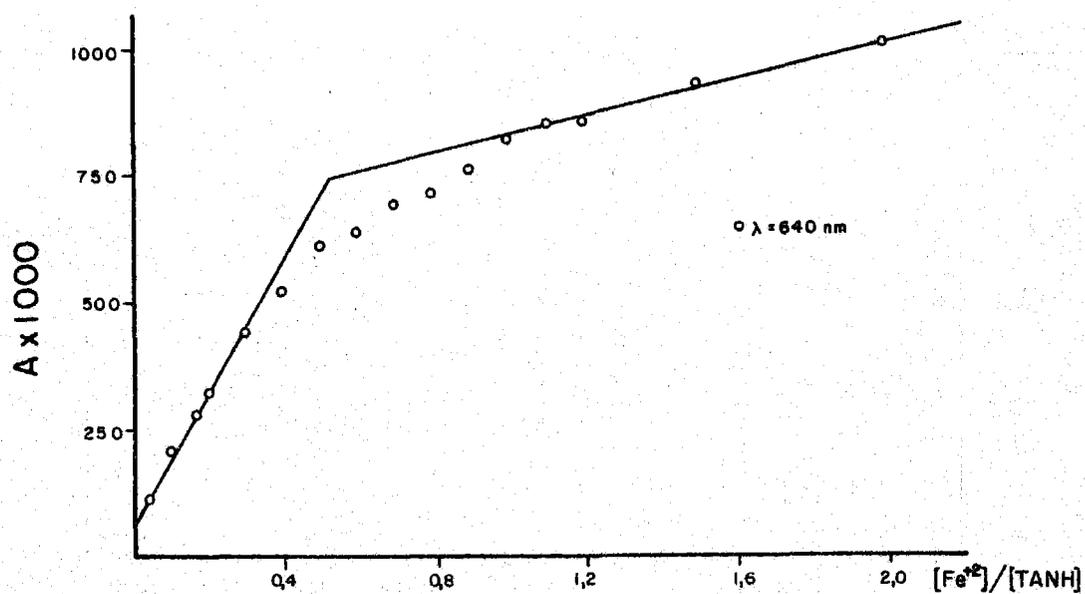


FIGURA 4.17.- Aplicación del método de Job para la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $(M^{2+})/(\text{TANH})$.

TABLA 4.10

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA $\text{Fe}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01 M			I = 0,02 M			I = 0,06 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,32	6,01	0,258	4,38	5,93	0,223	4,36	5,96	0,234
0,093	4,39	5,97	0,311	4,43	5,92	0,291	4,44	5,91	0,286
0,185	4,47	5,93	0,366	4,49	5,91	0,357	4,53	5,86	0,341
0,278	4,54	5,91	0,431	4,59	5,88	0,412	4,61	5,82	0,406
0,370	4,60	5,91	0,503	4,63	5,87	0,493	4,69	5,80	0,475
0,463	4,68	5,90	0,572	4,68	5,90	0,572	4,76	5,77	0,546
0,556	4,75	5,92	0,648	4,73	5,94	0,650	4,88	5,75	0,620
0,648	4,83	5,94	0,725	4,80	5,98	0,731	4,98	5,76	0,697
0,741	4,92	6,00	0,803	4,86	6,08	0,813	5,10	5,77	0,776
0,833	5,00	6,16	0,886	4,92	6,29	0,898	5,24	5,84	0,858

TABLA 4.10 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Fe^{2+}/MTH (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,1M			I = 0,2M			I = 0,5M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,32	6,01	0,258	4,36	5,96	0,234	4,45	5,84	0,187
0,093	4,41	5,95	0,301	4,46	5,88	0,277	4,57	5,75	0,232
0,185	4,50	5,89	0,353	4,56	5,82	0,329	4,70	5,65	0,284
0,278	4,59	5,85	0,412	4,65	5,77	0,393	4,78	5,62	0,357
0,370	4,68	5,81	0,478	4,74	5,74	0,462	4,95	5,50	0,416
0,463	4,77	5,79	0,549	4,83	5,71	0,535	5,07	5,44	0,492
0,556	4,86	5,78	0,624	4,92	5,71	0,612	5,20	5,39	0,570
0,648	4,96	5,78	0,701	5,02	5,71	0,691	5,35	5,34	0,650
0,741	5,06	5,82	0,782	5,13	5,74	0,770	5,52	5,30	0,732
0,833	5,18	5,91	0,864	5,26	5,81	0,856	5,72	5,29	0,818

TABLA 4.10 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Fe^{2+}/MTH (RELACION 1/1) A FUERZA IONICA CONSTANTE (0,1M) Y TEMPERATURAS VARIABLES

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,32	6,01	0,258	4,36	5,96	0,234	4,43	5,68	0,184
0,093	4,41	5,95	0,301	4,46	5,88	0,277	4,47	5,71	0,265
0,185	4,50	5,89	0,353	4,56	5,82	0,329	4,56	5,66	0,326
0,278	4,59	5,85	0,412	4,65	5,77	0,393	4,62	5,65	0,399
0,370	4,68	5,81	0,478	4,74	5,74	0,462	4,69	5,64	0,472
0,463	4,77	5,79	0,549	4,83	5,71	0,535	4,76	5,64	0,548
0,556	4,86	5,78	0,624	4,92	5,71	0,612	4,84	5,64	0,624
0,648	4,96	5,78	0,701	5,02	5,71	0,691	4,91	5,68	0,706
0,741	5,06	5,82	0,782	5,13	5,74	0,773	5,00	5,74	0,787
0,833	5,18	5,91	0,864	5,26	5,81	0,856	5,09	5,87	0,872
0,925	5,32	6,21	0,950	5,39	6,11	0,945	5,19	6,28	0,959

TABLA 4.10 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE ROSSOTTI PARA EL CALCULO DE LAS
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL
SISTEMA $\text{Fe}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1M

a	pH	$f_1 \cdot 10^{-6}$	$f_2 \cdot 10^6$
0,000	4,29	1,47	2,74
0,098	4,43	1,14	3,82
0,196	4,54	1,32	5,36
0,294	4,65	1,79	8,22
0,392	4,75	3,48	16,00
0,490	4,87	4,23	207,00
0,588	4,99	-3,68	-177,00
0,686	5,14	-1,67	-8,43
0,784	5,30	-1,05	-5,00
0,882	5,51	-0,71	-3,31
0,980	5,76	-0,56	-1,88

TABLA 4.11

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA $\text{CO}_3^{2-}/\text{MTH}$ (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,06M			I = 0,1M			I = 0,2M			I = 0,5M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,32	6,01	0,258	4,39	5,92	0,217	4,41	5,89	0,207	4,36	5,93	0,223
0,101	4,59	5,73	0,233	4,55	5,76	0,247	4,62	5,64	0,207	4,68	5,63	0,204
0,202	4,87	5,47	0,259	4,90	5,44	0,253	5,02	5,31	0,230	5,04	5,29	0,226
0,303	5,21	5,17	0,303	5,25	5,13	0,297	5,35	5,02	0,260	5,39	4,98	0,273
0,404	5,50	4,94	0,364	5,54	4,90	0,356	5,62	4,82	0,340	5,67	4,77	0,329
0,505	5,75	4,77	0,429	5,76	4,74	0,422	5,87	4,64	0,398	5,91	4,60	0,386
0,606	5,98	4,63	0,495	6,00	4,61	0,489	6,10	4,51	0,455	6,14	4,47	0,440
0,707	6,21	4,53	0,562	6,22	4,52	0,580	6,34	4,40	0,508	6,39	4,35	0,483
0,808	6,46	4,47	0,636	6,45	4,48	0,640	6,63	4,29	0,552	6,68	4,24	0,520
0,909	6,83	4,42	0,716	6,73	4,52	0,757	7,03	4,22	0,601	7,10	4,15	0,546

TABLA 4.11 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA CO_3^{2+} /MTH (RELACION 1/1) A FUERZA IONICA CONSTANTE 0,1M Y TEMPERATURAS VARIABLES

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,39	5,92	0,217	4,40	5,86	0,211	4,40	5,75	0,209
0,101	4,55	5,78	0,247	4,64	5,62	0,215	4,62	5,54	0,218
0,202	4,90	5,44	0,253	4,96	5,32	0,239	4,93	5,25	0,238
0,303	5,25	5,13	0,297	5,28	5,05	0,287	5,25	4,97	0,280
0,404	5,54	4,90	0,356	5,55	4,84	0,347	5,52	4,76	0,333
0,505	5,78	4,74	0,422	5,76	4,71	0,416	5,76	4,60	0,387
0,606	6,00	4,61	0,489	5,99	4,58	0,477	5,98	4,48	0,442
0,707	6,22	4,52	0,580	6,23	4,46	0,536	6,22	4,36	0,490
0,808	6,45	4,48	0,640	6,48	4,40	0,606	6,49	4,28	0,540
0,909	6,73	4,52	0,757	6,82	4,38	0,697	6,84	4,25	0,621

TABLA 4.11 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE ROSSOTTI PARA EL CALCULO DE LAS
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL
SISTEMA $\text{Co}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1M

a	pH	$f_1 \cdot 10^{-4}$	$f_2 \cdot 10^5$
0,000	4,63	13,60	0,52
0,039	4,80	84,30	0,76
0,079	4,95	6,60	1,07
0,118	5,12	5,04	1,56
0,157	5,29	3,95	2,27
0,196	5,41	3,77	2,97
0,236	5,55	3,24	4,02
0,275	5,66	3,08	5,10
0,314	5,78	2,71	6,52
0,354	5,88	2,56	7,99
0,393	5,97	2,49	9,56
0,432	6,06	2,39	11,30
0,471	6,15	2,25	13,30
0,511	6,24	2,09	15,50
0,550	6,33	1,92	17,80
0,589	6,42	1,75	20,10
0,628	6,51	1,59	22,50
0,668	6,62	1,21	24,70



TABLA 4.12

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Ni^{2+}/MTH (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01 M			I = 0,02 M			I = 0,06 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,67	5,58	0,104	4,64	5,62	0,114	4,64	5,62	0,114
0,093	4,76	5,53	0,173	4,76	5,53	0,173	4,79	5,50	0,166
0,185	4,91	5,42	0,234	4,92	5,41	0,232	4,96	5,36	0,224
0,278	5,06	5,29	0,298	5,06	5,29	0,298	5,13	5,24	0,290
0,370	5,25	5,17	0,368	5,25	5,17	0,368	5,31	5,11	0,358
0,463	5,42	5,07	0,441	5,42	5,07	0,441	5,51	4,98	0,427
0,556	5,62	4,95	0,512	5,61	4,96	0,514	5,73	4,84	0,492
0,648	5,84	4,83	0,581	5,83	4,84	0,583	5,99	4,68	0,547
0,741	6,12	4,68	0,638	6,08	4,72	0,648	6,33	4,47	0,570
0,833	6,50	4,49	0,670	6,43	4,56	0,693	6,80	4,19	0,520

TABLA 4.12 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Ni^{2+}/MTH (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,1 M			I = 0,2 M			I = 0,5 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,72	5,48	0,088	5,12	5,10	0,002	4,78	5,46	0,074
0,093	4,87	5,36	0,145	5,22	5,04	0,080	4,92	5,33	0,136
0,185	5,03	5,24	0,208	5,34	4,98	0,156	5,10	5,21	0,198
0,278	5,19	5,12	0,276	5,47	4,88	0,231	5,27	5,09	0,267
0,370	5,37	5,00	0,344	5,61	4,80	0,304	5,46	4,96	0,334
0,463	5,55	4,89	0,413	5,75	4,73	0,379	5,65	4,83	0,401
0,556	5,76	4,76	0,476	5,91	4,65	0,450	5,88	4,68	0,458
0,648	6,00	4,62	0,531	6,09	4,57	0,517	6,16	4,50	0,493
0,741	6,32	4,43	0,553	6,30	4,50	0,581	6,53	4,26	0,466
0,833	6,79	4,15	0,470	6,57	4,42	0,640	7,17	3,81	0,310

113

TABLA 4.12 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Ni^{2+}/MTH (RELACION 1/1) A FUERZA IONICA CONSTANTE (0,1M) Y TEMPERATURAS VARIABLES

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,72	5,48	0,088	4,85	5,38	0,057	4,75	5,33	0,074
0,093	4,87	5,36	0,145	4,98	5,29	0,124	4,87	5,25	0,138
0,195	5,03	5,24	0,208	5,13	5,18	0,193	5,02	5,14	0,201
0,278	5,19	5,12	0,276	5,29	5,07	0,263	5,18	5,03	0,267
0,370	5,37	5,00	0,344	5,45	4,97	0,336	5,34	4,92	0,335
0,463	5,55	4,89	0,413	5,63	4,85	0,406	5,52	4,81	0,401
0,556	5,76	4,76	0,476	5,84	4,72	0,468	5,71	4,70	0,465
0,648	6,00	4,62	0,531	6,06	4,60	0,527	5,93	4,58	0,520
0,741	6,32	4,43	0,553	6,38	4,42	0,548	6,20	4,44	0,559
0,833	6,79	4,15	0,470	6,90	4,09	0,416	6,57	4,26	0,553

TABLA 4.12 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE ROSSOTTI PARA EL CALCULO DE LAS
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL
SISTEMA Ni^{2+}/MTH (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1M

a	pH	$f_1 \cdot 10^{-5}$	$f_2 \cdot 10^5$
0,000	4,70	0,88	0,60
0,093	4,89	0,96	0,94
0,185	5,08	1,08	1,48
0,278	5,26	1,28	2,32
0,370	5,45	1,52	3,90
0,463	5,64	1,97	7,05
0,556	5,85	2,76	15,10
0,648	6,10	3,77	38,50
0,741	6,38	3,40	74,00
0,833	6,82	2,22	34,60

TABLA 4.13

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,01 M			I = 0,02 M			I = 0,06 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,07	6,40	0,465	4,10	6,35	0,433	4,12	6,31	0,413
0,093	4,15	6,33	0,479	4,16	6,32	0,470	4,19	6,27	0,445
0,185	4,23	6,28	0,507	4,25	6,25	0,492	4,29	6,18	0,464
0,278	4,32	6,22	0,538	4,35	6,17	0,521	4,39	6,11	0,499
0,370	4,43	6,14	0,572	4,47	6,09	0,553	4,52	6,02	0,532
0,463	4,56	6,06	0,611	4,60	6,00	0,597	4,66	5,92	0,578
0,556	4,70	5,98	0,661	4,76	5,90	0,646	4,81	5,84	0,634
0,648	4,83	5,94	0,725	4,90	5,85	0,711	4,96	5,78	0,701
0,741	4,96	5,95	0,796	5,03	5,86	0,786	5,07	5,81	0,780
0,833	5,08	6,05	0,873	5,16	5,94	0,866	5,19	5,90	0,863
0,926	5,19	6,44	0,960	5,28	6,28	0,953	5,30	6,24	0,951

TABLA 4.13 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,1 M			I = 0,2 M			I = 0,5 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,16	6,25	0,376	4,20	6,18	0,343	4,38	5,93	0,223
0,093	4,25	6,17	0,398	4,27	6,14	0,384	4,47	5,87	0,272
0,185	4,34	6,11	0,433	4,37	6,07	0,416	4,60	5,77	0,315
0,278	4,44	6,04	0,473	4,49	5,98	0,451	4,75	5,66	0,365
0,370	4,59	5,92	0,506	4,62	5,89	0,495	4,88	5,58	0,430
0,463	4,74	5,82	0,556	4,77	5,79	0,549	5,00	5,52	0,503
0,556	4,88	5,75	0,620	4,90	5,73	0,616	5,11	5,49	0,562
0,648	5,02	5,71	0,691	5,03	5,70	0,690	5,22	5,48	0,665
0,741	5,14	5,73	0,772	5,14	5,73	0,772	5,33	5,51	0,751
0,833	5,26	5,81	0,856	5,26	5,81	0,856	5,43	5,61	0,842
0,926	5,37	6,14	0,946	5,36	6,15	0,947	5,53	5,92	0,936

TABLA 4.13 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/1) A FUERZA IONICA CONSTANTE 0,1M Y TEMPERATURAS VARIABLES

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,16	6,25	0,376	4,24	6,13	0,312	4,24	5,96	0,310
0,093	4,25	6,17	0,398	4,31	6,09	0,358	4,31	5,92	0,356
0,185	4,34	6,11	0,433	4,42	6,01	0,390	4,41	5,85	0,392
0,278	4,44	6,04	0,473	4,54	5,92	0,431	4,52	5,78	0,436
0,370	4,59	5,92	0,506	4,67	5,83	0,481	4,65	5,69	0,484
0,463	4,74	5,82	0,556	4,81	5,75	0,540	4,78	5,61	0,543
0,556	4,88	5,75	0,620	4,93	5,71	0,611	4,89	5,58	0,614
0,648	5,02	5,71	0,691	5,03	5,71	0,690	4,97	5,61	0,695
0,741	5,14	5,73	0,772	5,12	5,76	0,774	5,04	5,69	0,781
0,833	5,26	5,83	0,856	5,21	5,89	0,861	5,11	5,85	0,869
0,926	5,37	6,14	0,946	5,29	6,27	0,952	5,18	6,36	0,960

TABLA 4.13 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE ROSSOTTI PARA EL CALCULO DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL
 SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1M

a	pH	$f_1 \cdot 10^{-5}$	$f_2 \cdot 10^5$
0,511	5,12	-44,40	-4,84
0,550	5,20	-22,30	-2,68
0,589	5,28	-14,30	-1,85
0,628	5,35	-10,50	-1,33
0,668	5,44	- 7,90	-1,08
0,707	5,52	- 6,50	-0,86
0,746	5,61	- 5,40	-0,69
0,786	5,68	- 4,95	-0,51
0,825	5,77	- 4,53	-0,38
0,864	5,86	- 4,42	-0,26
0,903	5,96	- 4,64	-0,15
0,943	6,06	- 5,90	-0,06

TABLA 4.14

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Zn^{2+}/MTH (RELACION 1/1) A 25°C Y FUERZA IONICA CONSTANTE 0,1M

a	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,98	5,26	0,060
0,039	5,09	5,17	0,100
0,079	5,28	4,99	0,112
0,118	5,44	4,84	0,132
0,157	5,59	4,71	0,147
0,196	5,71	4,61	0,168
0,236	5,82	4,52	0,185
0,275	5,93	4,43	0,192
0,314	6,02	4,37	0,207
0,354	6,11	4,30	0,214
0,393	6,19	4,25	0,226
0,432	6,27	4,20	0,232
0,471	6,36	4,14	0,216
0,511	6,43	4,10	0,230
0,550	6,54	4,07	0,243
0,589	6,58	4,03	0,236
0,628	6,67	3,98	0,207
0,668	6,74	3,96	0,231
0,707	6,82	3,94	0,241
0,746	6,91	3,91	0,241
0,786	7,00	3,89	0,267
0,825	7,10	3,88	0,304
0,864	7,20	3,89	0,407
0,903	7,33	3,90	0,527
0,943	7,42	4,03	0,930
0,982	7,58	4,32	1,470

TABLA 4.15

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL
 SISTEMA $\text{Cd}^{2+}/\text{MTH}$ (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1M

a	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,79	5,55	0,181
0,039	4,82	5,46	0,209
0,079	5,00	5,28	0,214
0,118	5,20	5,09	0,223
0,157	5,37	4,94	0,245
0,196	5,52	4,81	0,268
0,236	5,67	4,67	0,281
0,275	5,79	4,58	0,300
0,314	5,87	4,52	0,338
0,354	5,98	4,44	0,347
0,393	6,07	4,37	0,366
0,432	6,16	4,31	0,377
0,471	6,23	4,27	0,408
0,511	6,31	4,23	0,424
0,550	6,38	4,19	0,452
0,589	6,46	4,15	0,466
0,628	6,54	4,12	0,481
0,668	6,61	4,09	0,518
0,707	6,69	4,07	0,546
0,746	6,77	4,05	0,587
0,786	6,85	4,04	0,649
0,825	6,94	4,04	0,720
0,864	7,03	4,06	0,837
0,903	7,13	4,10	1,003
0,943	7,24	4,24	1,259
0,983	7,36	4,56	1,676

TABLA 4.16

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Zn^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,05M			I = 0,1 M			I = 0,2 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,94	4,84	--	4,89	4,89	0,013	4,98	4,80	--
0,038	4,97	4,82	0,043	4,99	4,80	0,030	5,02	4,77	0,010
0,075	5,06	4,75	0,067	5,10	4,71	0,041	5,12	4,68	0,027
0,113	5,17	4,65	0,077	5,21	4,61	0,048	5,23	4,59	0,033
0,151	5,27	4,57	0,089	5,30	4,54	0,065	5,32	4,52	0,048
0,189	5,37	4,48	0,095	5,39	4,46	0,077	5,40	4,45	0,068
0,226	5,45	4,42	0,113	5,47	4,40	0,093	5,50	4,37	0,062
0,264	5,54	4,35	0,115	5,55	4,34	0,104	5,58	4,31	0,069
0,302	5,62	4,30	0,121	5,64	4,27	0,096	5,66	4,26	0,069
0,340	5,69	4,25	0,135	5,71	4,23	0,107	5,73	4,21	0,078
0,377	5,76	4,20	0,145	5,78	4,18	0,114	5,81	4,15	0,065
0,415	5,84	4,15	0,135	5,86	4,13	0,100	5,88	4,11	0,064
0,453	5,91	4,11	0,136	5,92	4,10	0,118	5,95	4,07	0,059
0,491	5,98	4,07	0,135	6,00	4,05	0,094	6,02	4,03	0,051

TABLA 4.16 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Zn^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A FUERZA IONICA 0,1M Y TEMPERATURA VARIABLE

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,89	4,89	0,013	4,74	5,05	0,111	4,89	4,85	0,001
0,038	4,99	4,80	0,030	4,84	4,96	0,125	5,00	4,75	0,008
0,075	5,10	4,71	0,041	4,95	4,86	0,137	5,10	4,67	0,022
0,113	5,21	4,61	0,048	5,06	4,77	0,150	5,19	4,59	0,040
0,151	5,30	4,54	0,065	5,17	4,67	0,162	5,29	4,51	0,046
0,189	5,39	4,46	0,077	5,28	4,58	0,169	5,37	4,44	0,064
0,226	5,47	4,40	0,093	5,39	4,49	0,169	5,46	4,37	0,066
0,264	5,55	4,34	0,104	5,49	4,41	0,169	5,54	4,31	0,073
0,302	5,64	4,27	0,096	5,59	4,33	0,158	5,61	4,27	0,086
0,340	5,71	4,23	0,107	5,68	4,26	0,149	5,69	4,21	0,081
0,377	5,78	4,18	0,114	5,77	4,20	0,130	5,76	4,17	0,085
0,415	5,86	4,13	0,100	5,86	4,13	0,100	5,83	4,12	0,085
0,453	5,92	4,10	0,118	5,95	4,07	0,059	5,90	4,08	0,082
0,491	6,00	4,05	0,094	6,03	4,02	0,28	5,97	4,04	0,076

TABLA 4.16 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Zn^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,05M			I = 0,1 M			I = 0,2 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,528	6,05	4,03	0,133	6,07	4,01	0,068	6,09	4,00	0,041
0,566	6,12	4,00	0,131	6,15	3,97	0,057	6,17	3,91	0,005
0,604	6,20	3,96	0,105	6,23	3,93	0,024	6,24	3,92	--
0,642	6,27	3,94	0,109	6,30	3,90	0,023	6,32	3,88	--
0,679	6,35	3,90	0,093	6,38	3,87	0,001	6,40	3,85	--
0,717	6,43	3,88	0,094	6,46	3,85	--	6,49	3,82	--
0,755	6,52	3,85	0,074	6,55	3,82	--	6,58	3,79	--
0,792	6,59	3,85	0,157	6,64	3,80	--	6,66	3,78	--
0,830	6,67	3,86	0,255	6,73	3,80	0,044	6,75	3,78	--
0,868	6,74	3,90	0,451	6,83	3,81	0,152	6,84	3,80	0,114
0,906	6,81	3,97	0,733	6,91	3,87	0,450	6,90	3,88	0,481
0,943	6,87	4,14	1,145	6,98	4,03	0,926	6,97	4,04	0,946
0,981	6,91	4,58	1,694	7,03	4,45	1,602	7,02	4,46	1,611

TABLA 4.16 (Continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Zn^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A FUERZA IONICA 0,1M Y TEMPERATURA VARIABLE

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,528	6,07	4,01	0,088	6,12	3,97	--	6,04	4,01	0,068
0,566	6,15	3,97	0,057	6,20	3,92	--	6,11	3,97	0,060
0,604	6,23	3,93	0,024	6,29	3,87	--	6,19	3,93	0,020
0,642	6,30	3,90	0,023	6,37	3,84	--	6,26	3,90	0,026
0,679	6,38	3,87	0,001	6,46	3,79	--	6,34	3,87	0,004
0,717	6,46	3,85	--	6,55	3,76	--	6,42	3,85	--
0,755	6,55	3,82	--	6,63	3,74	--	6,50	3,83	0,008
0,792	6,64	3,80	--	6,71	3,73	--	6,58	3,82	0,056
0,830	6,73	3,80	0,044	6,79	3,74	--	6,66	3,83	0,155
0,868	6,83	3,81	0,152	6,86	3,77	0,037	6,73	3,87	0,360
0,906	6,91	3,87	0,450	6,96	3,82	0,281	6,81	3,94	0,629
0,943	6,98	4,03	0,926	6,97	4,04	0,948	6,86	4,11	1,091
0,981	7,03	4,45	1,602	7,03	4,45	1,602	6,92	4,64	1,658

TABLA 4.17

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Cd^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A FUERZA IONICA 0,1M Y TEMPERATURA VARIABLE

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,68	5,12	0,154	4,80	4,95	0,061	4,88	4,76	--
0,038	4,78	5,03	0,164	4,92	4,84	0,062	4,97	4,68	--
0,075	4,87	4,95	0,187	5,01	4,76	0,084	5,06	4,61	--
0,113	4,96	4,90	0,294	5,10	4,68	0,107	5,14	4,54	0,018
0,151	5,06	4,81	0,317	5,19	4,61	0,127	5,22	4,48	0,035
0,189	5,16	4,72	0,340	5,27	4,55	0,152	5,29	4,43	0,058
0,226	5,27	4,63	0,353	5,35	4,49	0,175	5,37	4,37	0,067
0,264	5,36	4,56	0,377	5,43	4,43	0,193	5,45	4,31	0,070
0,302	5,46	4,49	0,388	5,50	4,38	0,219	5,52	4,26	0,081
0,340	5,55	4,42	0,402	5,58	4,32	0,229	5,59	4,21	0,088
0,415	5,64	4,36	0,410	5,65	4,28	0,247	5,67	4,16	0,075
0,453	5,73	4,29	0,412	5,72	4,23	0,263	5,74	4,11	0,072
0,491	5,81	4,24	0,422	5,80	4,18	0,260	5,81	4,07	0,066
0,528	5,89	4,20	0,428	5,86	4,15	0,287	5,88	4,37	0,057

TABLA 4. 17 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Cd²⁺/TXH (RELACION 1/2) A FUERZA IONICA 0,1M Y TEMPERATURA VARIABLE

a	25°C			30°C			40°C		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,566	5,97	4,15	0,432	5,93	4,12	0,297	5,96	3,99	0,023
0,604	6,03	4,13	0,471	6,00	4,08	0,307	6,03	3,95	0,010
0,642	6,10	4,11	0,497	6,06	4,06	0,340	6,11	3,91	--
0,679	6,17	4,08	0,530	6,12	4,05	0,380	6,18	3,89	--
0,717	6,23	4,08	0,594	6,17	4,04	0,450	6,24	3,87	0,005
0,755	6,29	4,08	0,672	6,23	4,04	0,513	6,30	3,87	0,061
0,792	6,34	4,10	0,790	6,27	4,06	0,634	6,36	3,87	0,142
0,830	6,41	4,12	0,896	6,33	4,07	0,734	6,41	3,89	0,286
0,868	6,46	4,18	1,070	6,39	4,10	0,861	6,46	3,93	0,468
0,906	6,53	4,41	1,254	6,43	4,17	1,056	6,51	3,99	0,696
0,943	6,60	4,84	1,496	6,48	4,27	1,268	6,56	4,09	0,979

TABLA 4.17

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Cd^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,05M			I = 0,1 M			I = 0,2 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,000	4,80	4,98	0,071	4,68	5,12	0,154	4,90	4,88	0,006
0,038	4,90	4,90	0,087	4,78	5,03	0,164	4,98	4,81	0,036
0,075	4,99	4,82	0,112	4,87	4,95	0,187	5,06	4,66	0,054
0,113	5,09	4,73	0,155	4,96	4,90	0,294	5,16	4,59	0,084
0,151	5,18	4,66	0,185	5,06	4,81	0,317	5,25	4,52	0,104
0,189	5,26	4,60	0,203	5,16	4,72	0,340	5,34	4,44	0,121
0,226	5,35	4,53	0,226	5,27	4,63	0,353	5,43	4,39	0,132
0,264	5,43	4,47	0,255	5,36	4,56	0,377	5,50	4,35	0,158
0,302	5,50	4,42	0,282	5,46	4,49	0,388	5,57	4,29	0,181
0,340	5,57	4,37	0,305	5,55	4,42	0,402	5,65	4,25	0,188
0,415	5,64	4,33	0,327	5,64	4,36	0,410	5,72	4,20	0,203
0,453	5,71	4,28	0,346	5,73	4,29	0,412	5,79	4,16	0,215
0,491	5,78	4,24	0,379	5,81	4,24	0,422	5,86	4,11	0,224

TABLA 4.17 (continuación)

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Cd^{2+}/TXH (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA VARIABLE

a	I = 0,05M			I = 0,1 M			I = 0,2 M		
	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}	pH	pA	\bar{n}
0,528	5,84	4,21	0,413	5,89	4,20	0,428	5,94	4,09	0,213
0,566	5,90	4,19	0,465	5,97	4,15	0,432	6,00	4,16	0,237
0,604	5,95	4,17	0,522	6,03	4,13	0,471	6,06	4,04	0,263
0,642	6,00	4,16	0,602	6,10	4,11	0,497	6,12	4,03	0,295
0,679	6,04	4,17	0,674	6,17	4,08	0,530	6,18	4,02	0,333
0,717	6,09	4,16	0,771	6,23	4,08	0,594	6,23	4,01	0,404
0,755	6,13	4,18	0,865	6,29	4,08	0,672	6,30	4,03	0,443
0,792	6,18	4,19	0,973	6,34	4,10	0,790	6,34	4,04	0,568
0,830	6,23	4,22	1,112	6,41	4,12	0,896	6,40	4,09	0,669
0,868	6,27	4,26	1,259	6,46	4,18	1,070	6,44	4,15	0,840
0,906	6,32	4,33	1,431	6,53	4,41	1,254	6,49	4,24	1,021
0,943	6,37	4,42	1,629	6,60	4,84	1,496	6,55	4,38	1,227

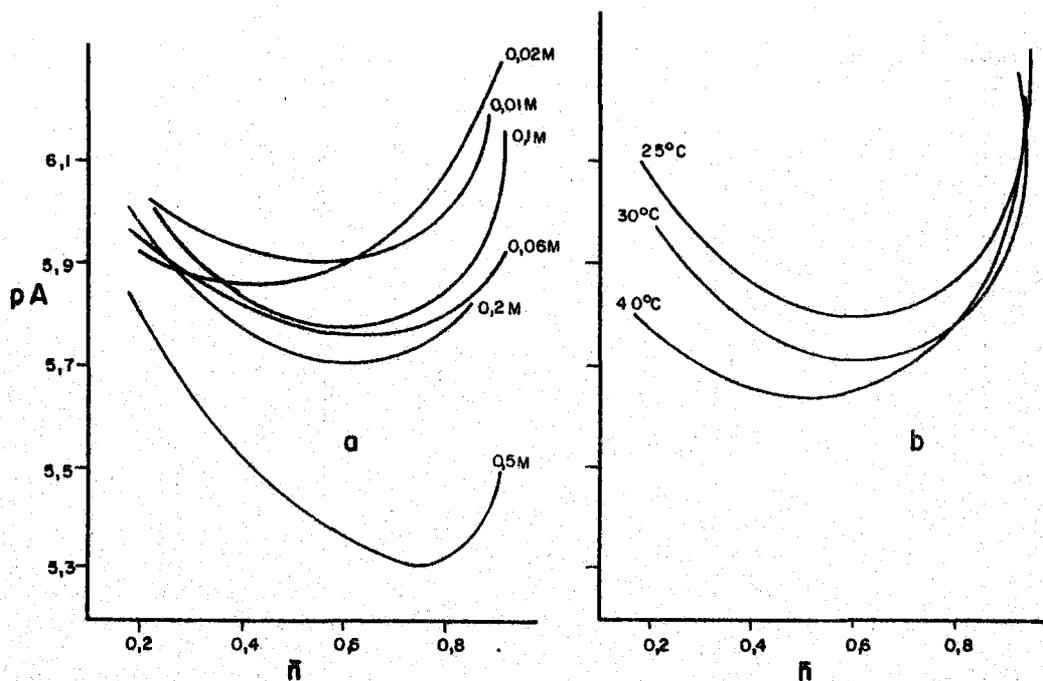


FIGURA 4.18.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Fe(II)/MTH a) a fuerza iónica variable b) a temperatura variable

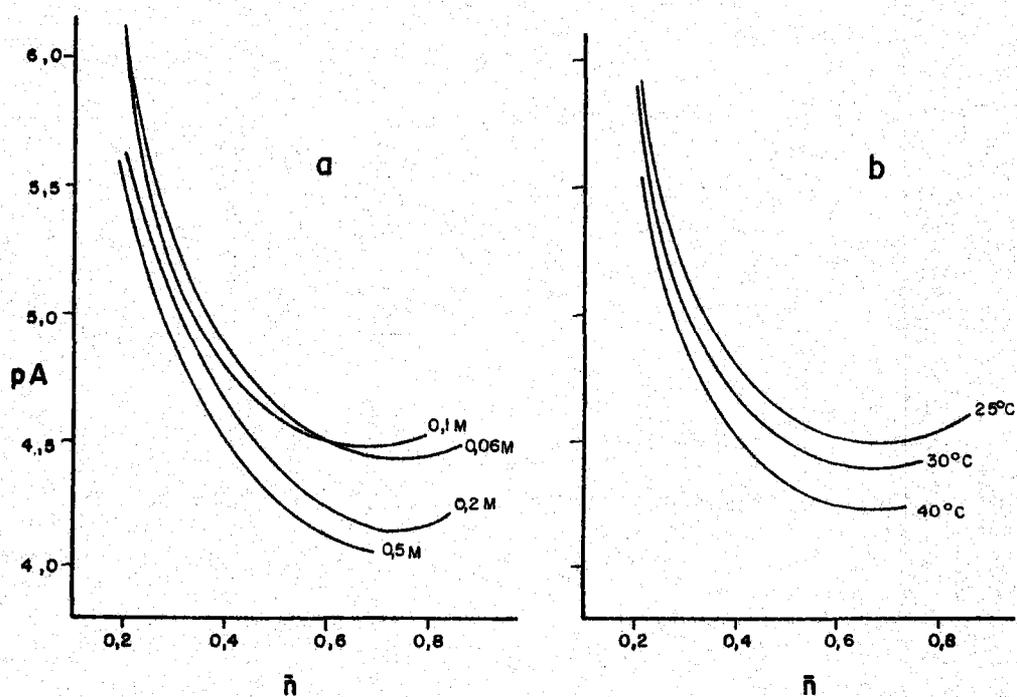


FIGURA 4.19.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Co(II)/MTH a) a fuerza iónica variable, b) a temperatura variable.

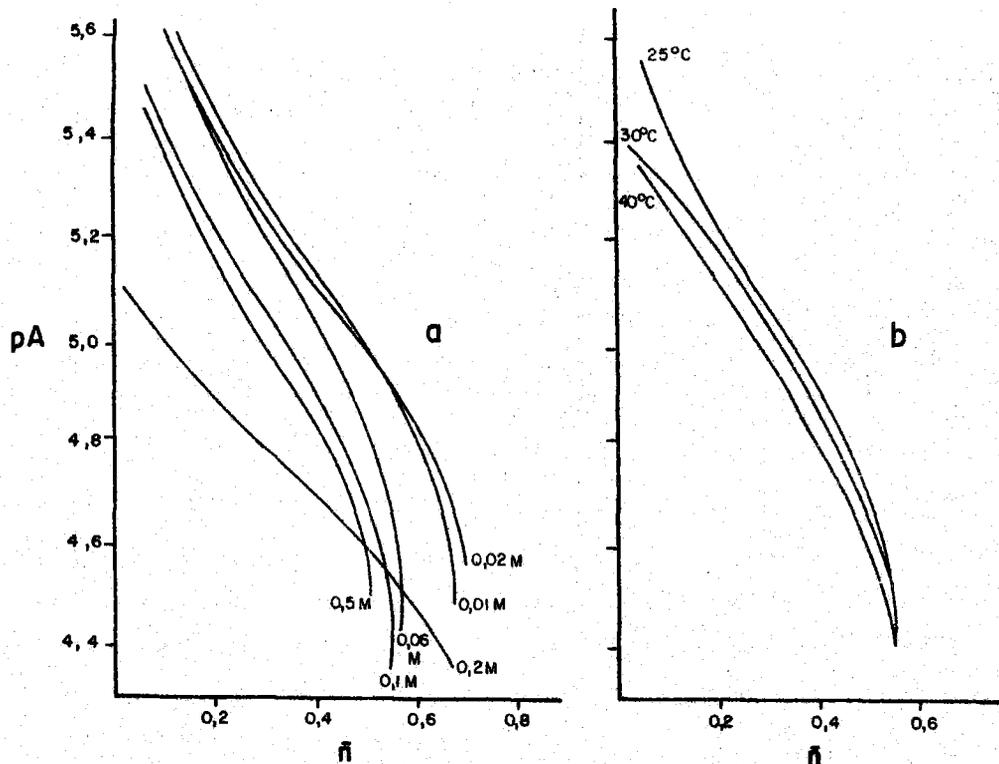


FIGURA 4.20.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Ni(II)/MTH. a) a fuerza iónica variable, b) a temperatura variable.

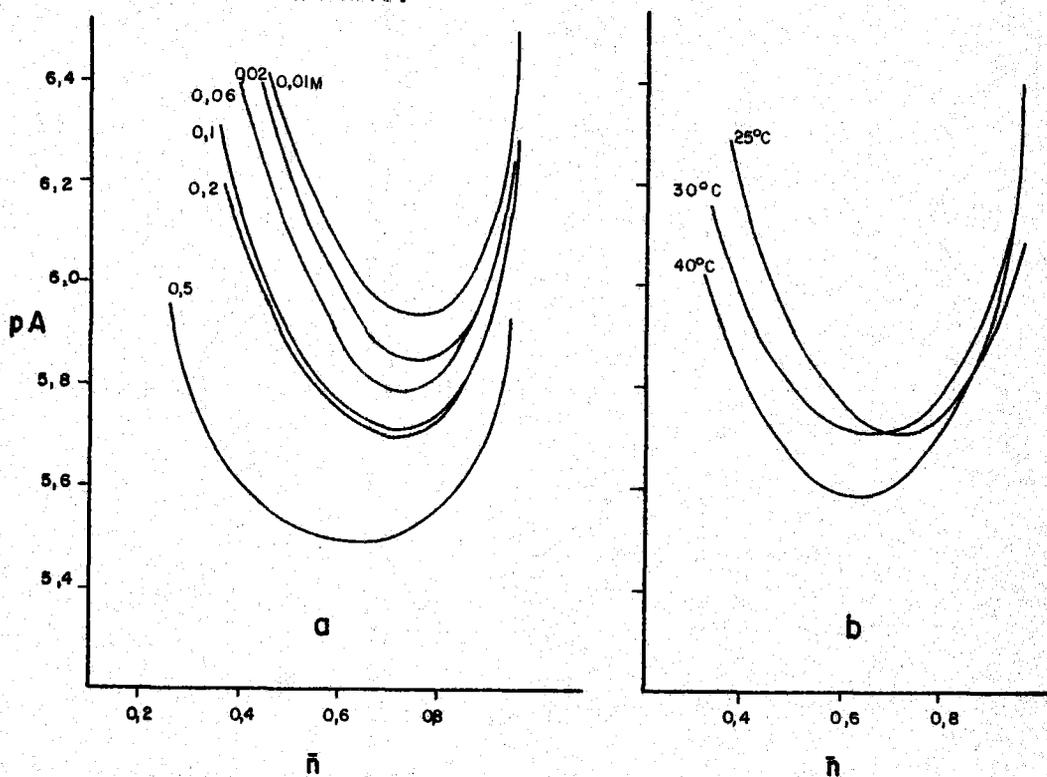


FIGURA 4.21.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Cu(II)/MTH. a) a fuerza iónica variable, b) a temperatura variable.

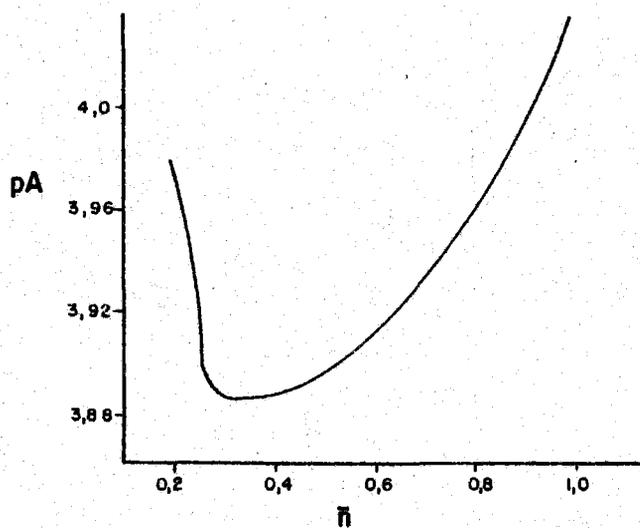


FIGURA 4.22 .- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Zn(II)/NTH

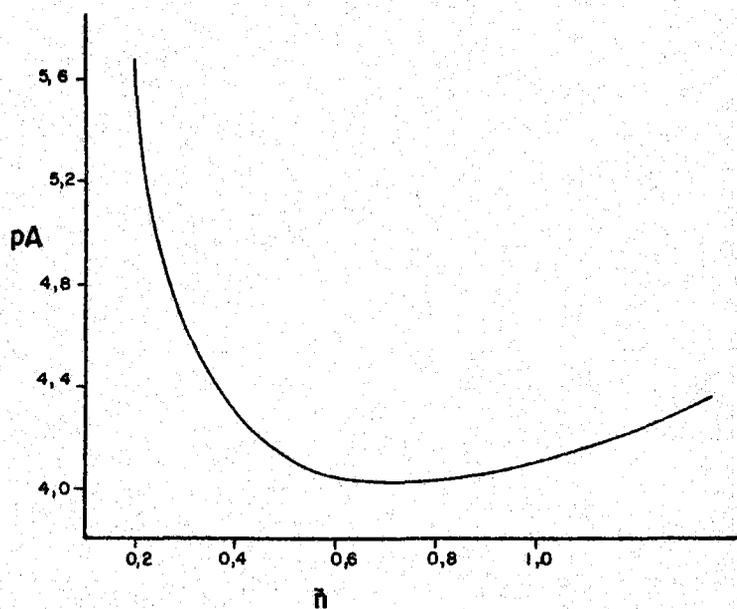


FIGURA 4. 23- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Cd(II)/NTH

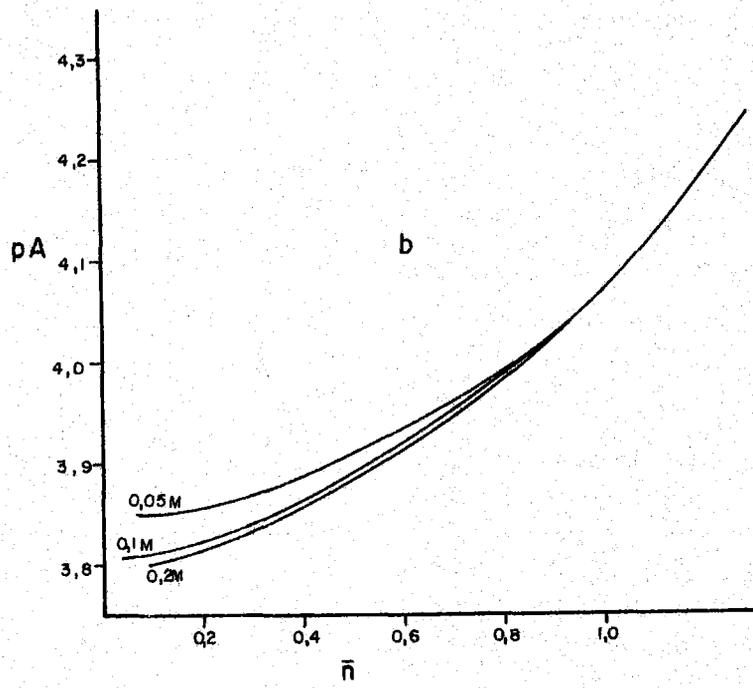
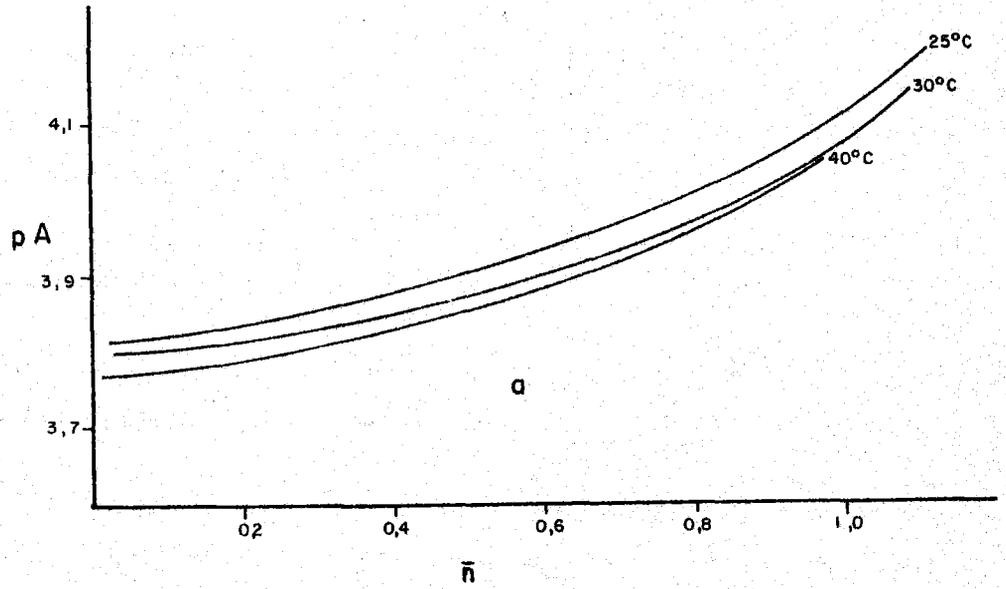


FIGURA 4.24.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema $Zn(II)/TKH$ a) a temperatura variable, b) a fuerza iónica variable.

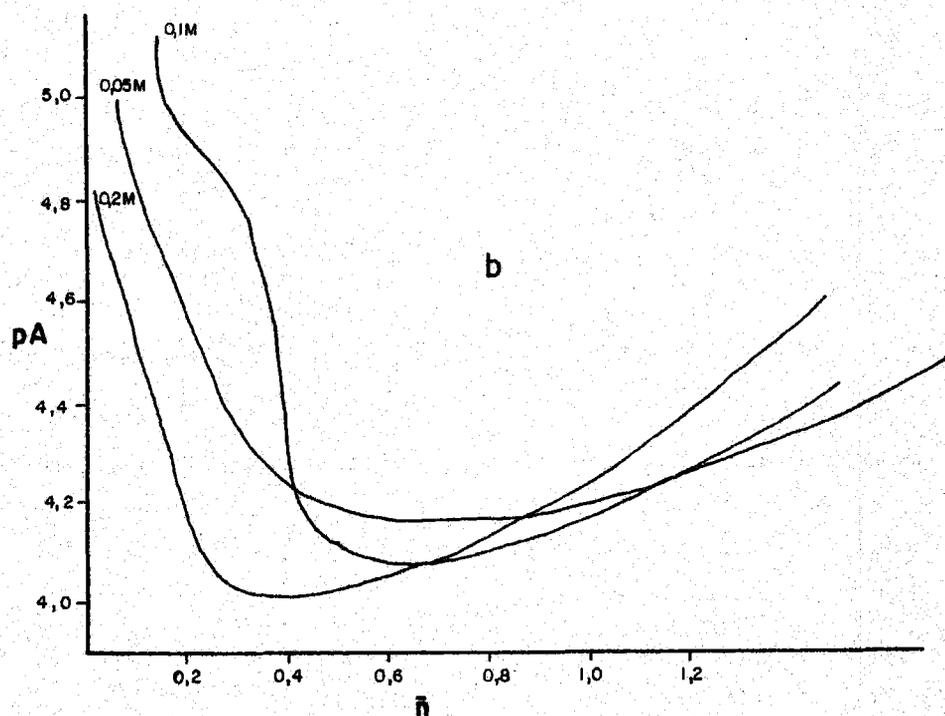
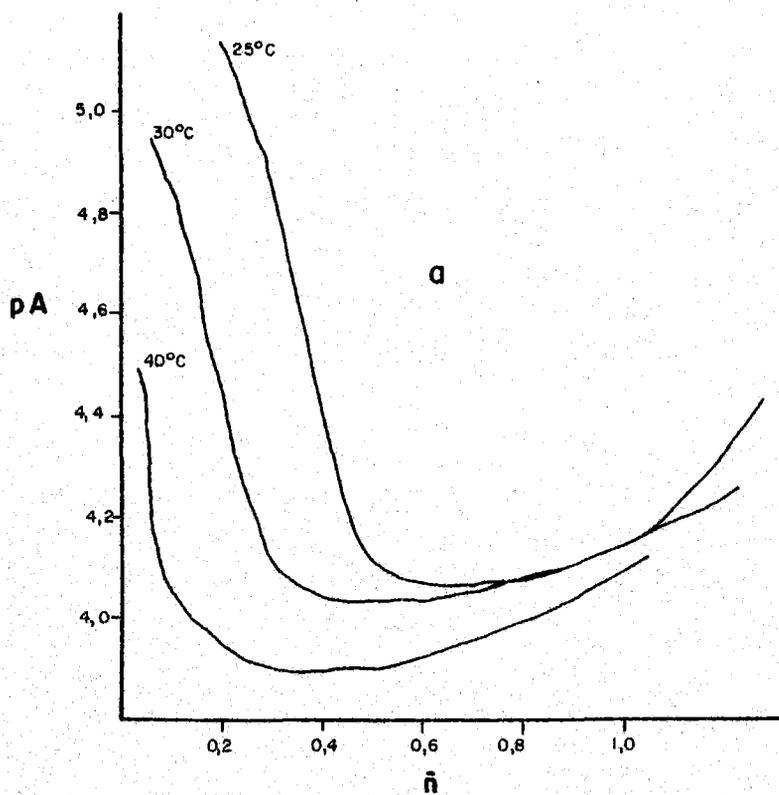


FIGURA 4.25.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Cd(II)/TXH a) a temperatura variable, b) a fuerza iónica variable.

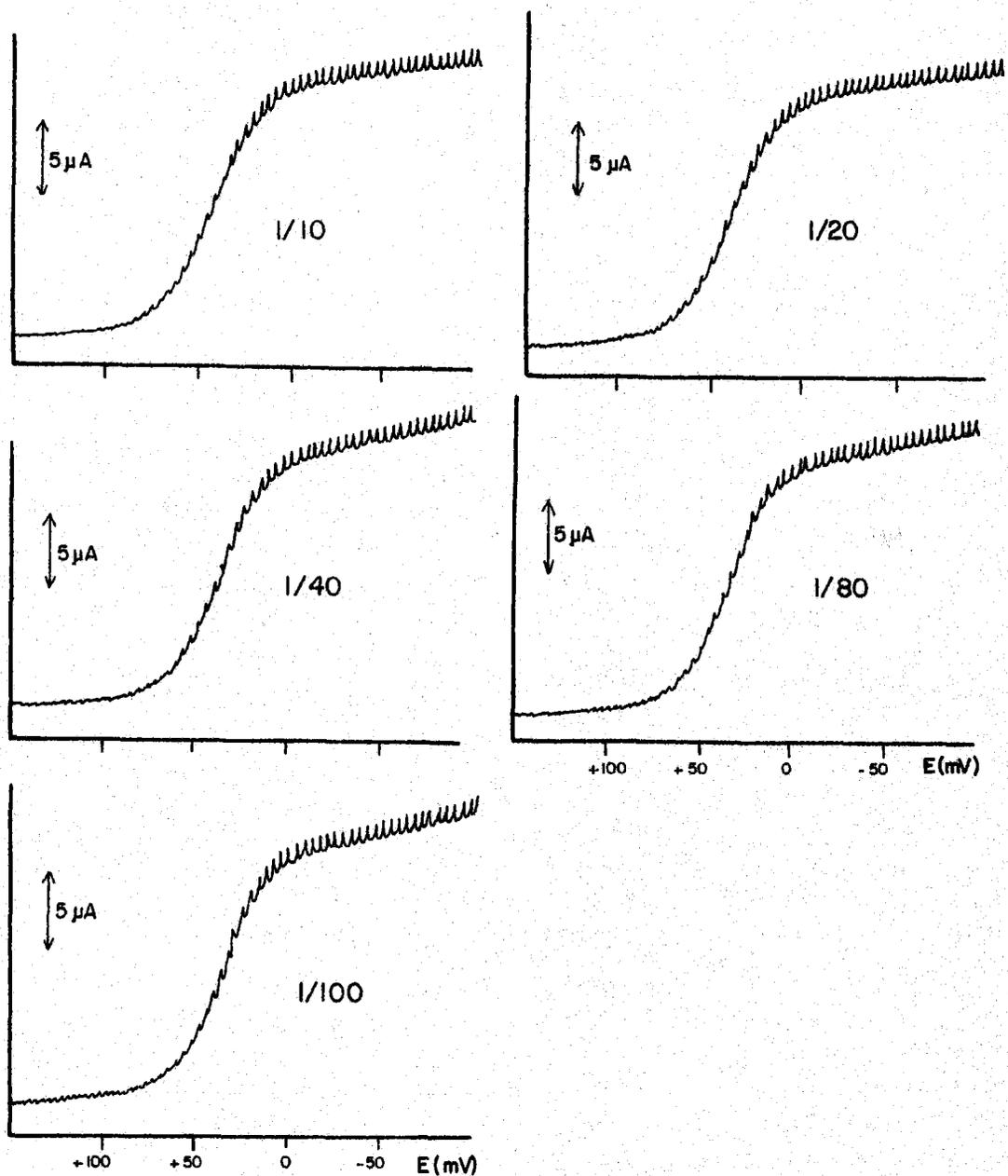


FIGURA 4. 26.- Aplicación del método de Lingane modificado para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema FTH/Fe(II)

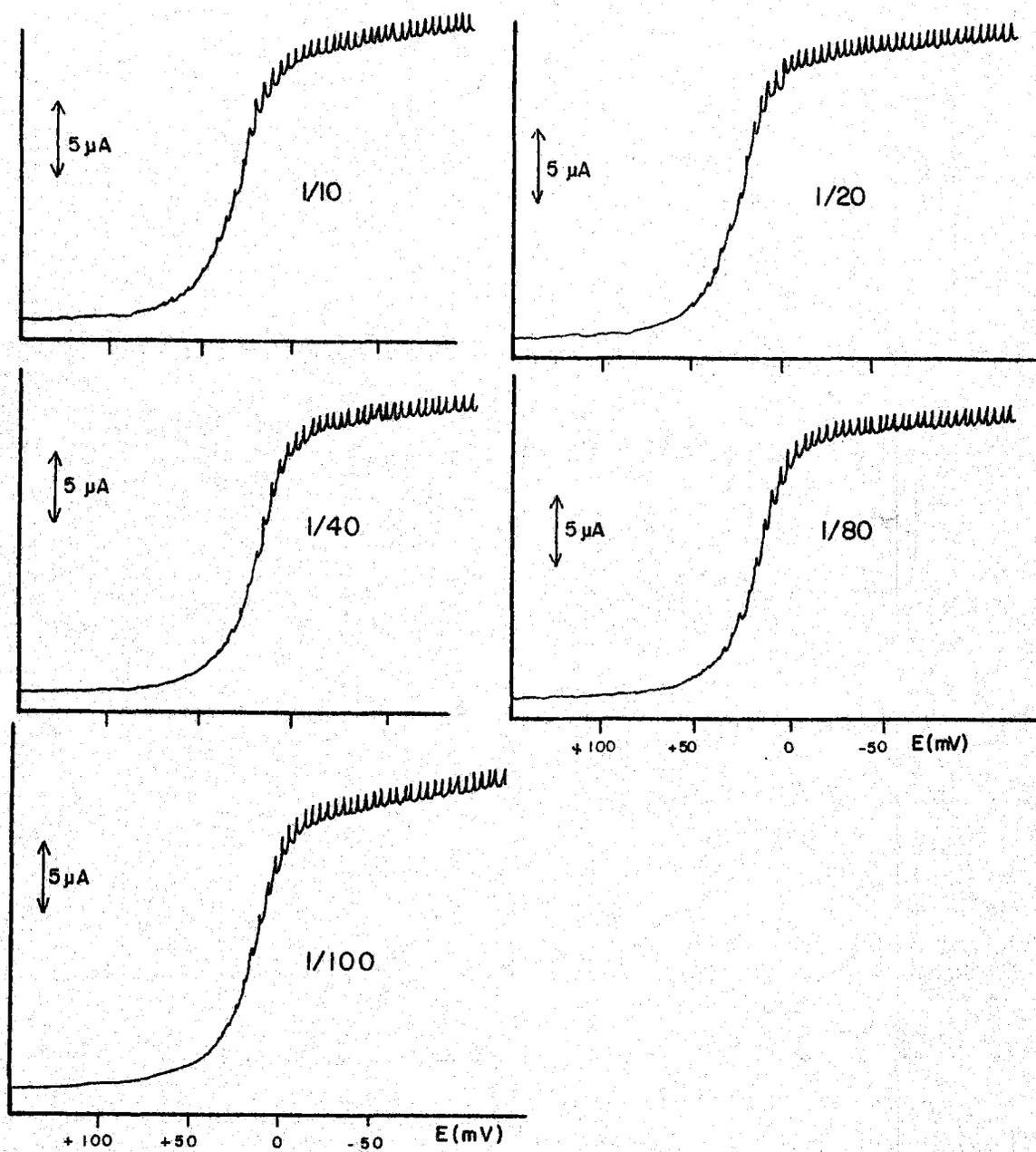


FIGURA 4. 27.- Aplicación del método de Lingane modificado para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema MTH/Co(II)

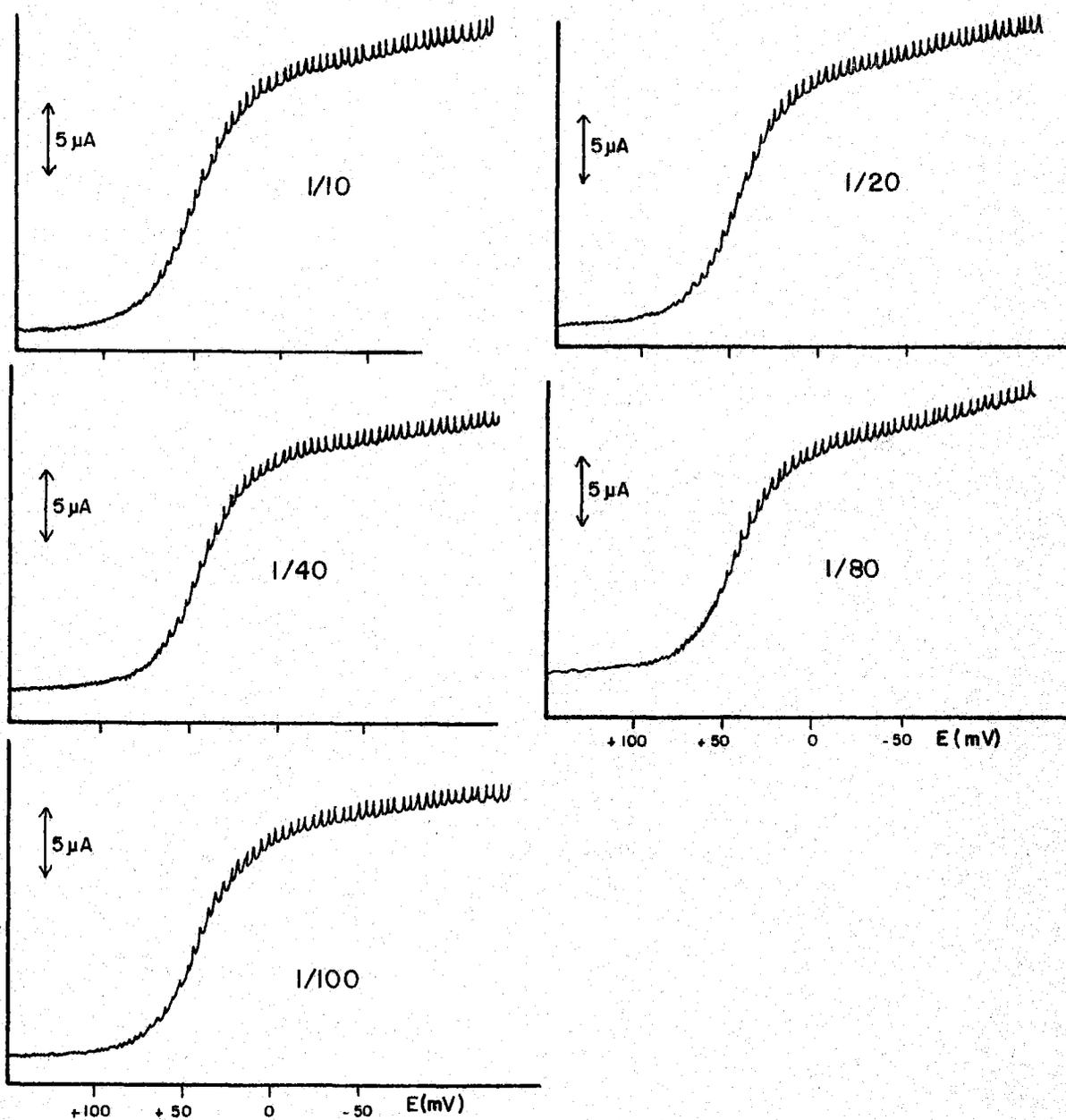


FIGURA 4. 28.- Aplicación del método de Lingane modificado para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema $\text{TH}/\text{Ni(II)}$

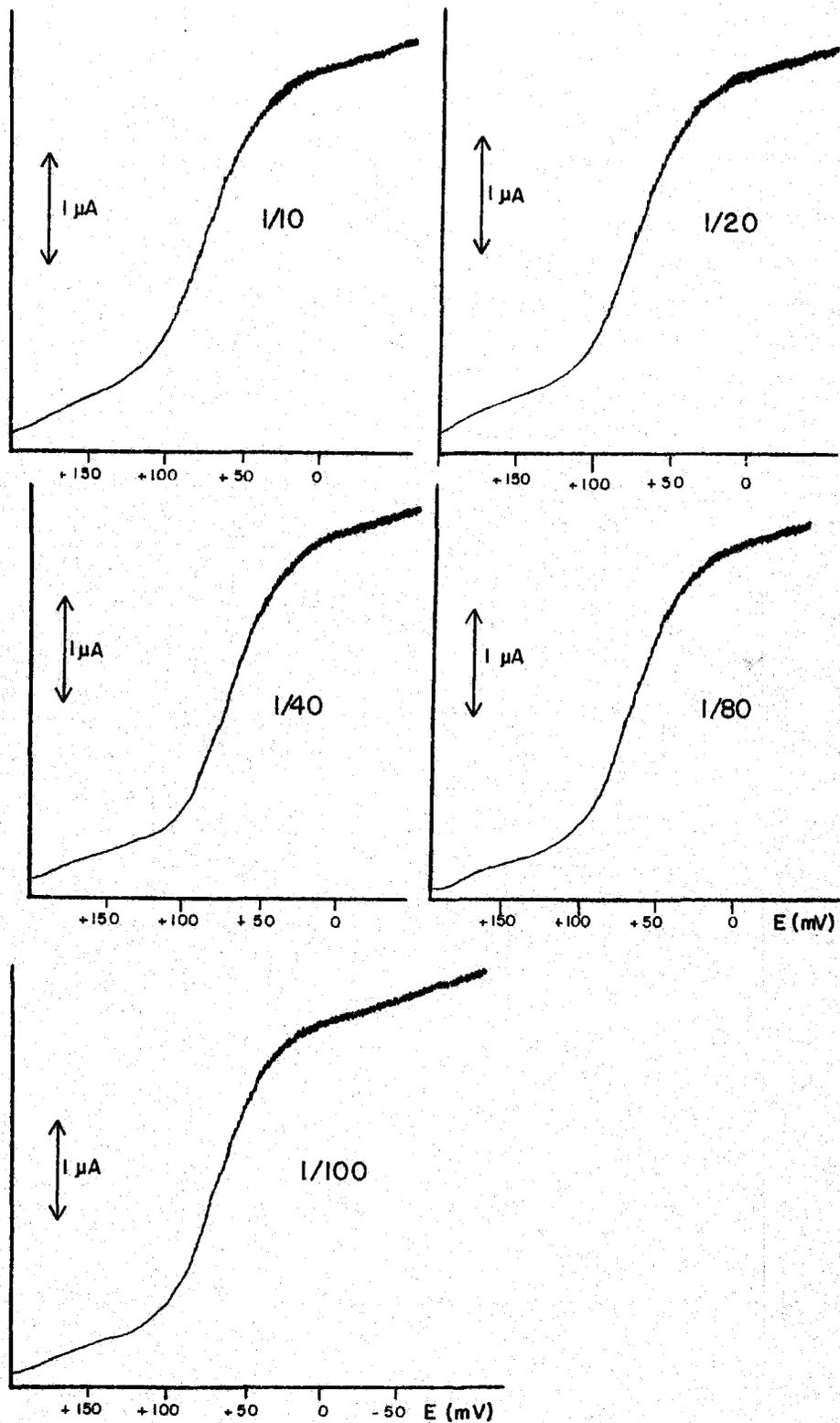


FIGURA 4. 29.- Aplicación del método de Lingane modificado para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema TANH/Fe(II)

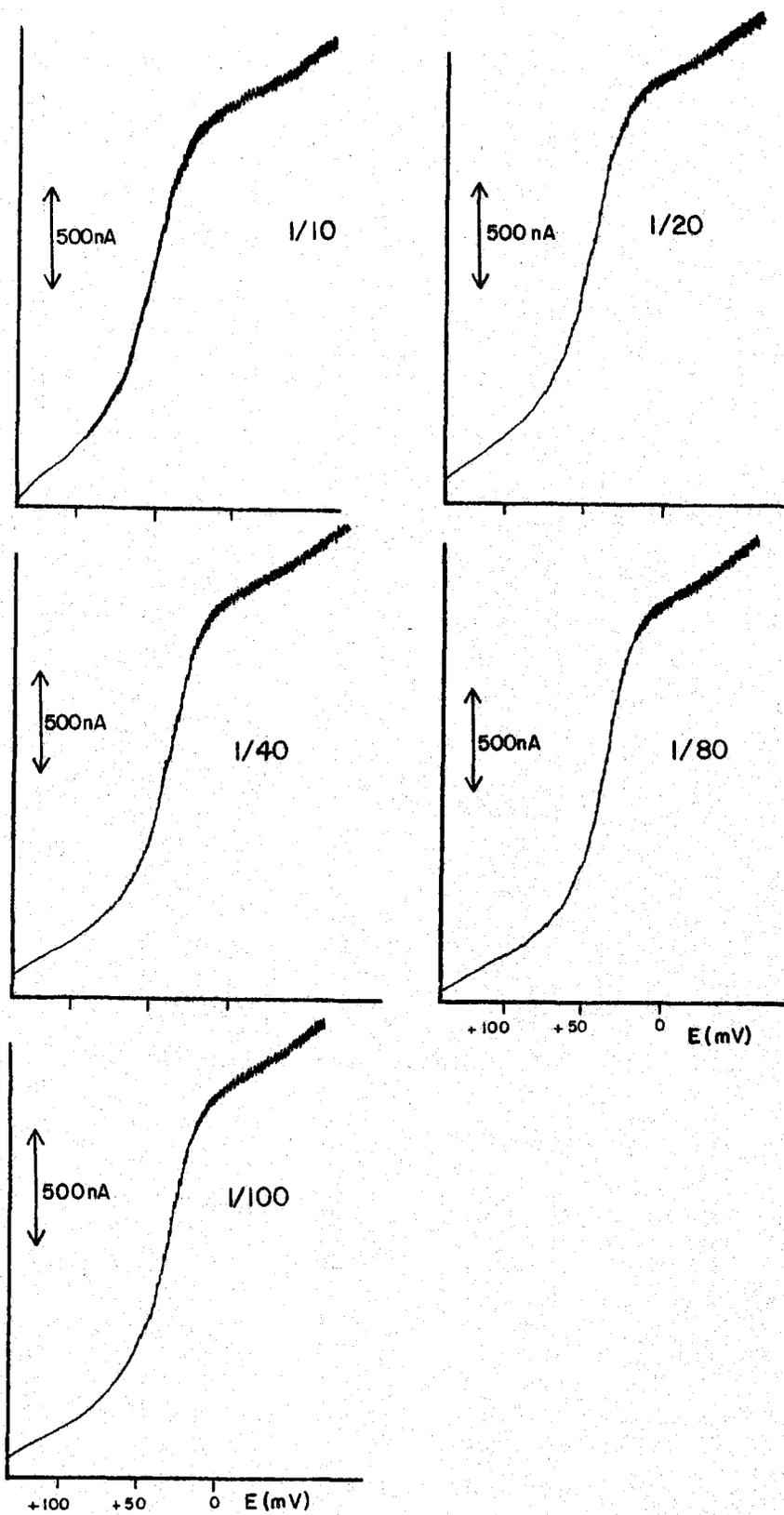


FIGURA 4.30.- Aplicación del método de Lingane modificado para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema TAMH/Co(II).

TABLA 4.18

DATOS ANALITICOS PARA LOS COMPLEJOS AISLADOS DEL MTH (%)

Sistema	C	H	N	S	M	Fórmula propuesta
Fe/MTH	27,31	2,98	25,21	13,97	12,37	$\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Co/MTH	28,39	2,97	27,20	--	9,39	$\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ni/MTH	24,72	3,66	22,86	--	12,18	$\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Cu/MTH m	25,58	3,11	23,76	--	13,24	$\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cu/MTH v	19,63	2,78	23,35	--	10,30	$\text{Cu}(\text{MTH})_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ag/MTH	14,09	0,98	14,85	7,01	45,40	$\text{Ag}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$
Zn/MTH	25,56	3,20	23,27	13,53	13,29	$\text{Zn}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Cd/MTH b	19,08	2,06	18,70	--	35,19	$\text{Cd}(\text{MT}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cd/MTH r	16,46	1,52	15,41	--	24,60	$\text{Cd}(\text{MTH}) \text{Cl}_2$
Hg/MTH	12,94	1,23	12,02	--	--	$\text{Hg}(\text{MTH}) \cdot \text{Cl}_2$
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{MTH}$	9,15	0,87	9,12	--	--	$\text{Hg}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$
Pd/MTH	20,25	1,85	18,42	--	--	$\text{Pd}(\text{MTH})_2 \text{Cl}_2$
Au/MTH	13,76	1,31	12,46	--	40,37	$\text{Au}(\text{MTH}) \cdot \text{Cl}_3$
Rh/MTH	23,21	2,36	20,38	--	20,24	$\text{Rh}(\text{MT})_2 \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pt/MTH	16,71	1,54	16,34	10,06	28,90	$\text{Pt}(\text{MTH})_2 \text{Cl}_4$

m: marrón; v: verde; b: beige; r: rojo

TABLA 4.18 (cont.)

DATOS ANALITICOS PARA LOS COMPLEJOS AISLADOS DE TANH (%)

Sistema	C	H	N	S	M	Fórmula propuesta
Fe/TANH	22,20	2,16	25,78	13,79	12,73	$\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Co/TANH	21,01	1,81	24,74	---	13,24	$\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ni/TANH	21,27	1,80	24,02	---	14,47	$\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cu/TANH	20,35	0,96	23,37	---	27,47	$\text{Cu}_2(\text{TAN})_2$
Ag/TANH	17,32	1,13	19,28	---	40,00	$\text{Ag}(\text{TAN})$
Zn/TANH	21,48	2,28	25,22	---	15,18	$\text{Zn}(\text{TAN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
Cd/TANH	21,17	1,31	24,68	---	---	$\text{Cd}(\text{TAN})_2$
Cd/TANH	15,20	2,61	27,13	---	35,36	$\text{Cd}_2(\text{TAN})_2(\text{NH}_3)_4$
Hg/TANH	17,64	1,08	19,54	---	---	$\text{Hg}(\text{TAN})_2$
Hg_2^{2+} /TANH	11,84	0,79	14,52	---	---	$\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$
Pd/TANH	18,09	1,52	20,91	---	20,34	$\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$
Au/TANH	11,79	0,84	13,87	---	51,12	---
Pt/TANH	14,18	1,26	15,18	9,96	40,41	---

TABLA 4. 18 (continuación)

DATOS ANALITICOS PARA LOS COMPLEJOS AISLADOS DE TXH (%)

Sistema	C	H	N	S	M	Fórmula propuesta
Ag/TXH	18,44	1,09	16,08	-	49,50	$Ag_3(TX^-)(TX)$
Ag/TXH	16,60	0,96	16,27	-	42,60	$Ag_3(TX)(NO_3)_2(TXH)$
Cd/TXH	26,84	1,71	24,70	-	24,77	$Cd(TX)_2$
Cd/TXH	24,54	2,32	22,45	-	-	$Cd(TXH)_2 Cl_2$
Hg/TXH	14,07	0,64	13,17	-	-	$Hg(TXH)Cl_2$
Hg/TXH	19,90	1,64	17,94	-	-	$Hg(TXH)_2 Cl_2$
Hg_2^{2+}/TXH	10,66	0,58	12,27	-	-	$Hg_2(TX)(NO_3)$
Pd/TXH	22,05	1,69	21,34	-	19,91	$Pd(TXH)_2 Cl_2$
Rh/TXH	21,50	2,20	19,37	-	19,60	$Rh(TX)_2 Cl \cdot 3H_2O$
Au/TXH	14,15	1,18	12,92	-	45,80	$Au(TX)Cl_2$
Pt/TXH	20,86	1,17	19,29	-	30,50	$Pt(TX)_2 Cl_2 \cdot H_2O$

SOLIDOS DE MTH

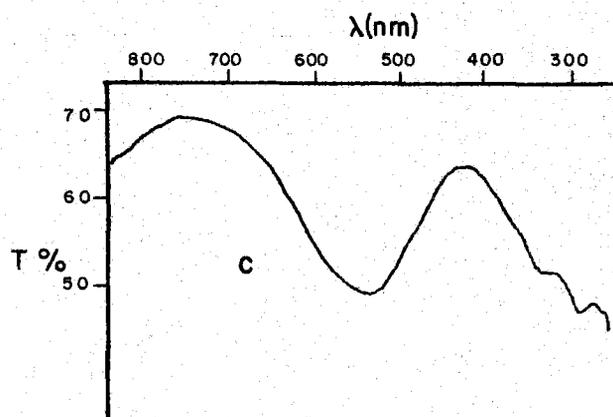
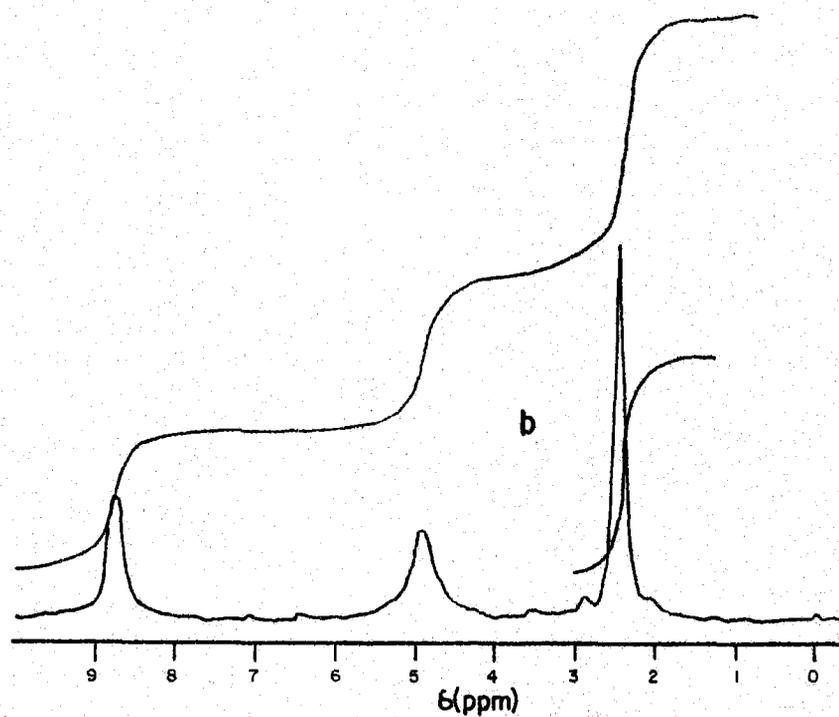
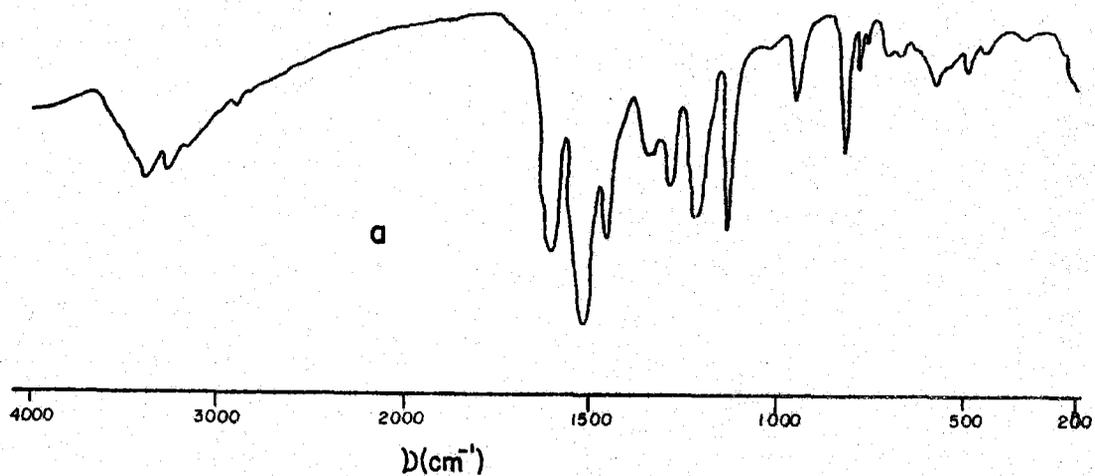


FIGURA 4.31.- $\text{Fe}(\text{AT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R., b) Espectro de $^1\text{H-NMR}$ c) Reflectancia difusa.

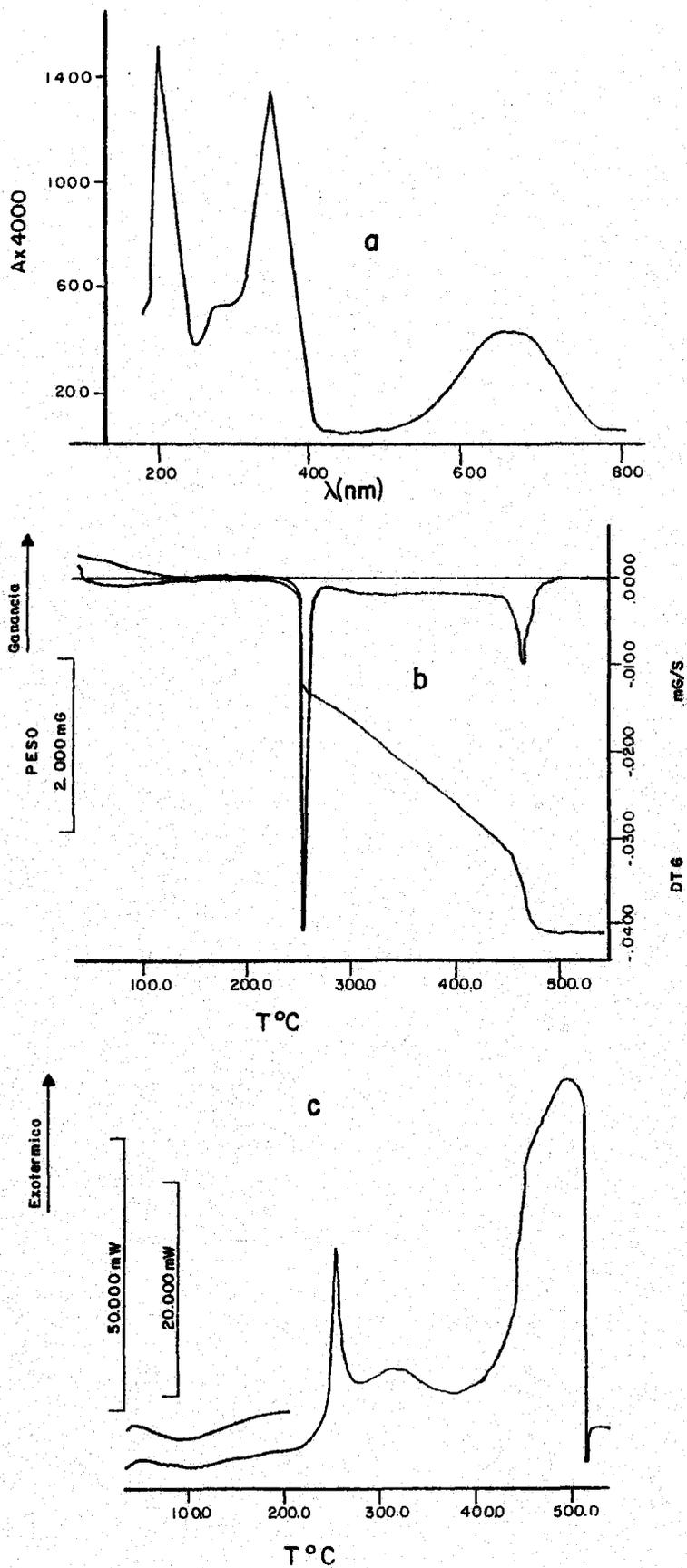


FIGURA 4.31. (cont.).- $\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a) Espectro ultravioleta-visible, b) Diagrama de A.T.G., c) Diagrama de C.D.S.

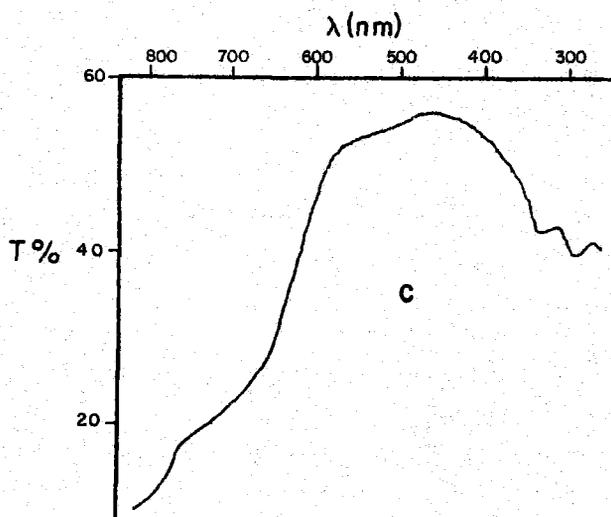
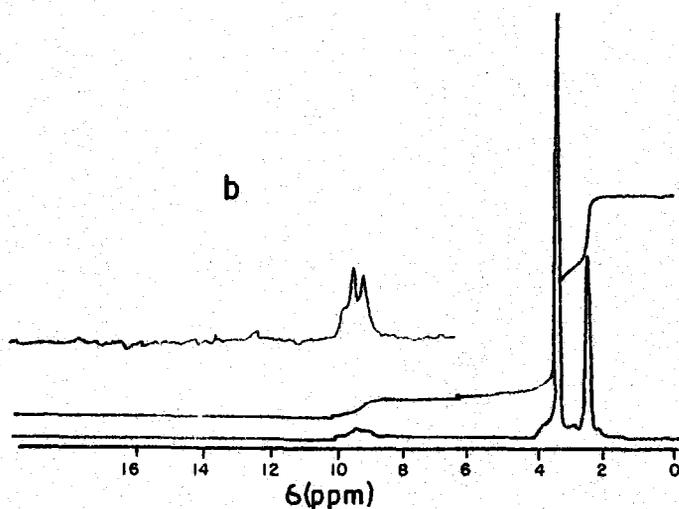
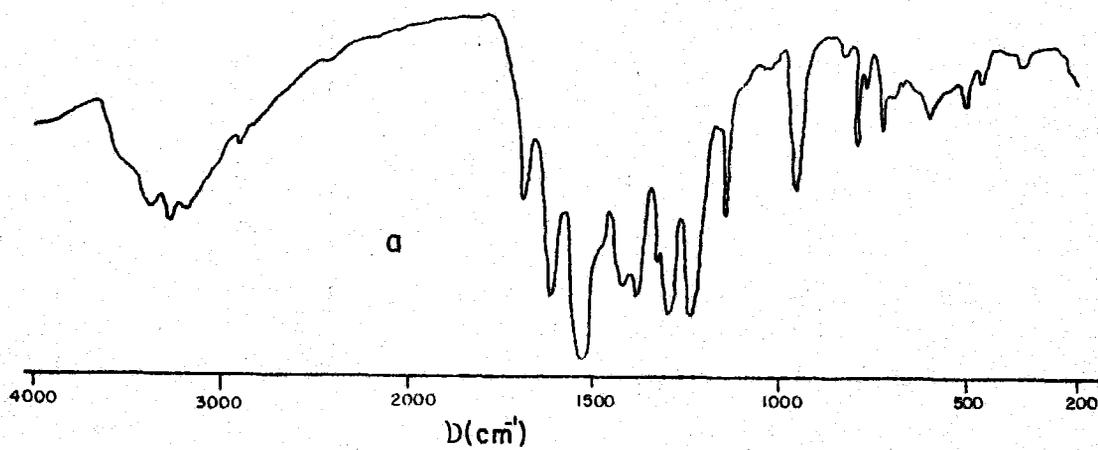
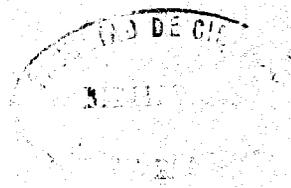


FIGURA 4.32.- $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R., b) Espectro de ^1H -RMN
c) Espectro de reflectancia difusa.



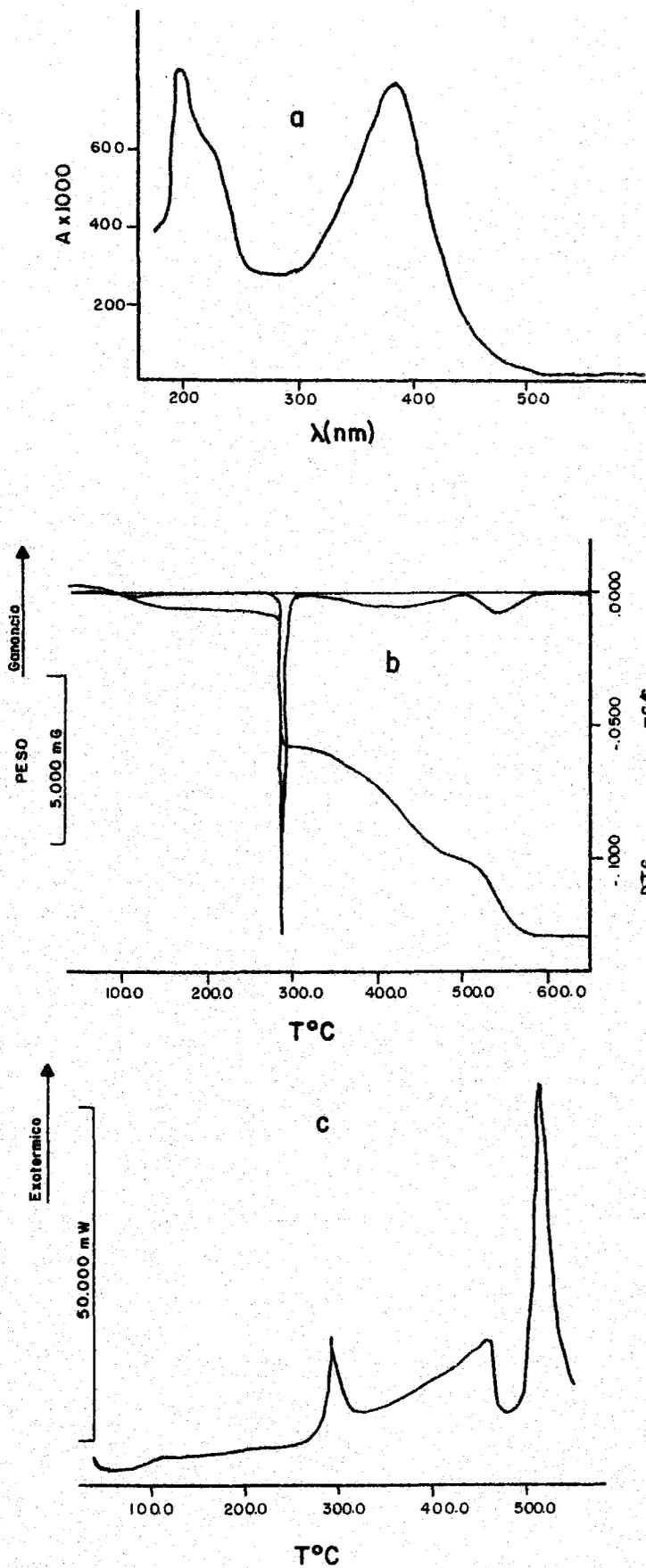


FIGURA 4.32. (cont.) - $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro ultravioleta, b) Diagrama de A.T.G., c) Diagrama de C.D.S.

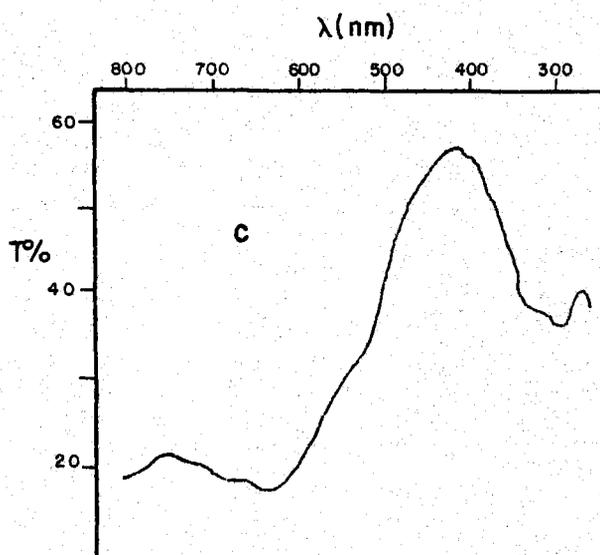
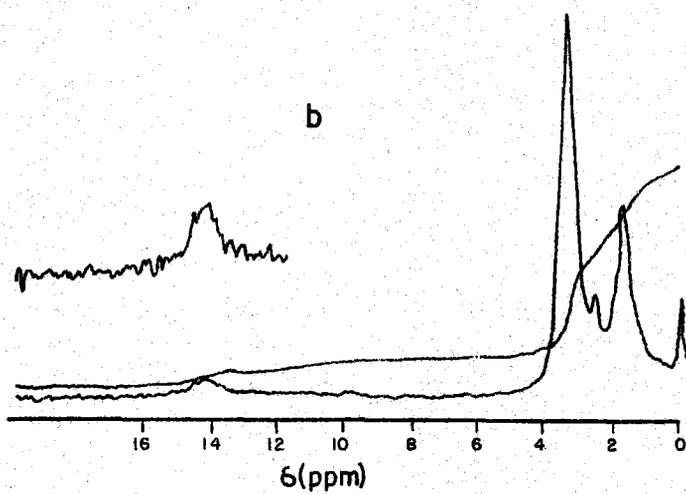
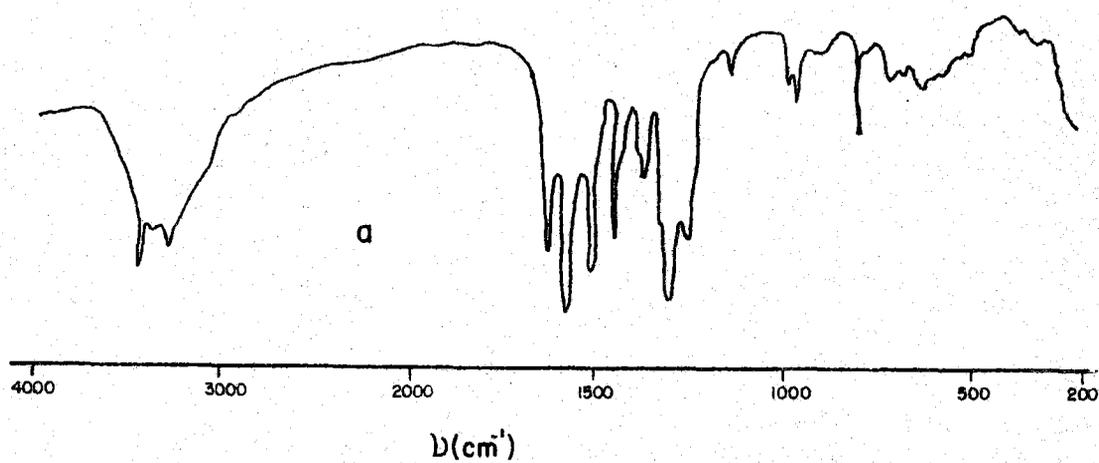


FIGURA 4.33.- $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R., b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa.

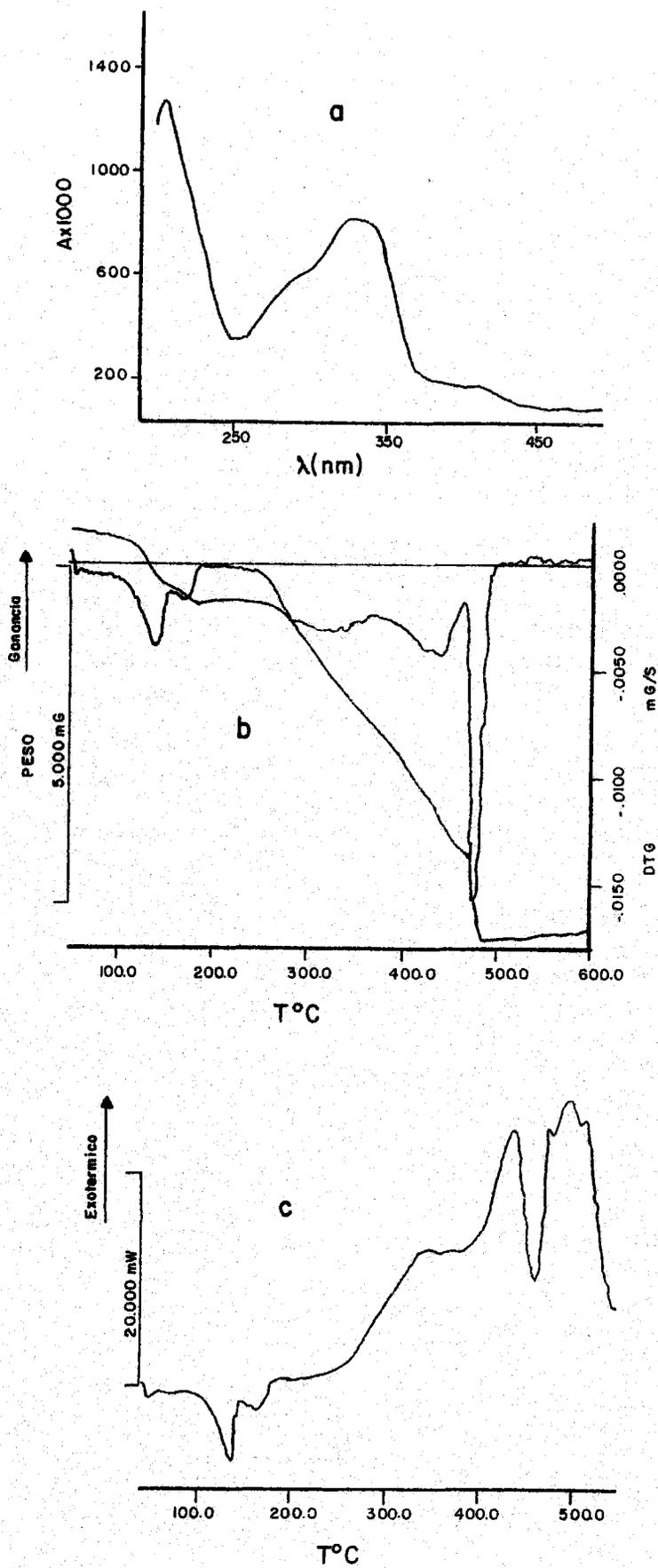


FIGURA 4.33. (cont.).- $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro ultravioleta
 b) Diagrama de A.T.G. c) Diagrama de C.D.S.

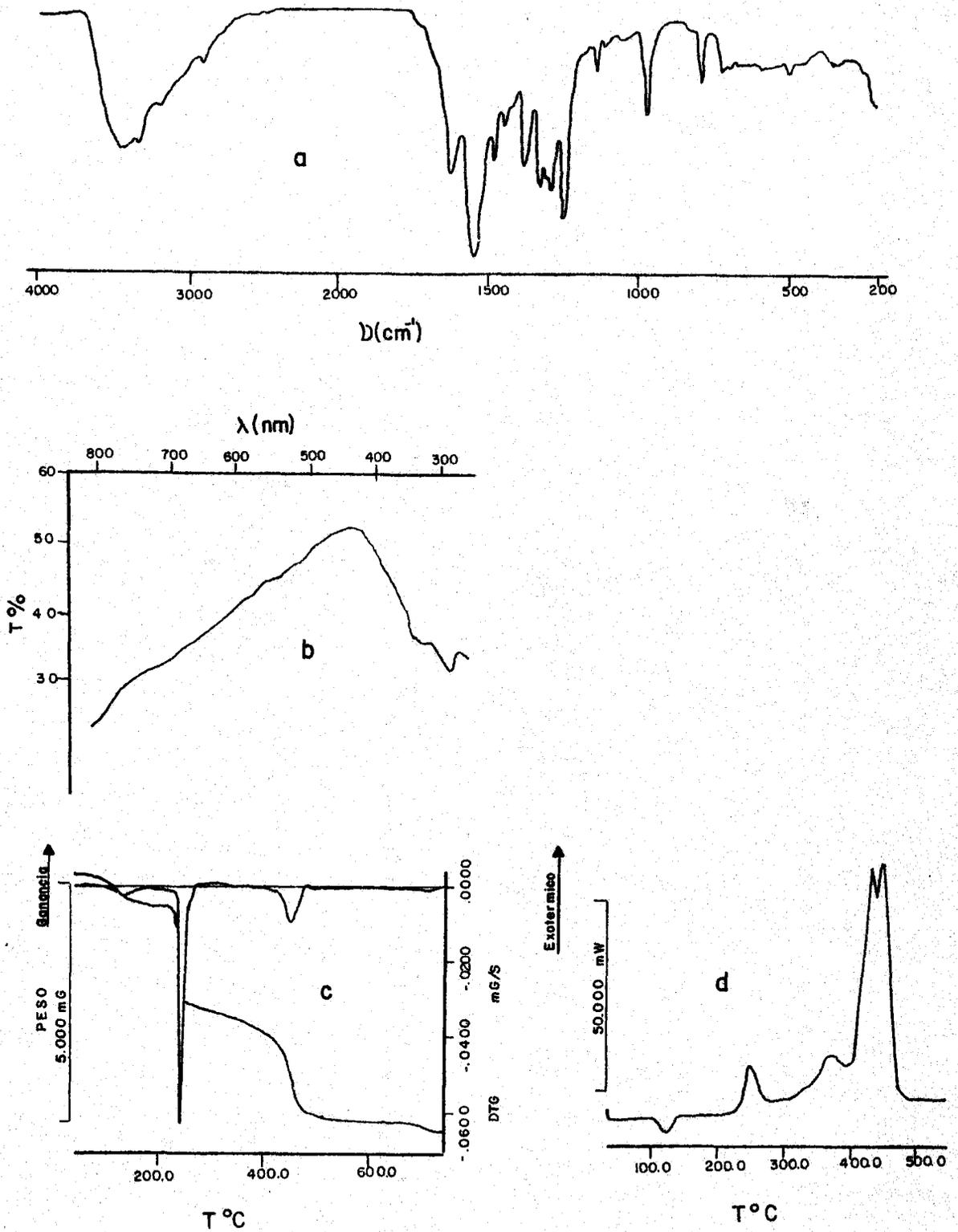


FIGURA 4.34.- $\text{Cu(mf)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R., b) Espectro de reflectancia difusa, c) Diagrama de A.T.G., d) Diagrama de C.D.S.

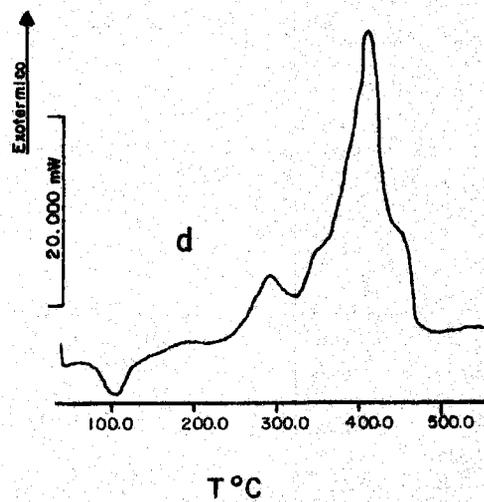
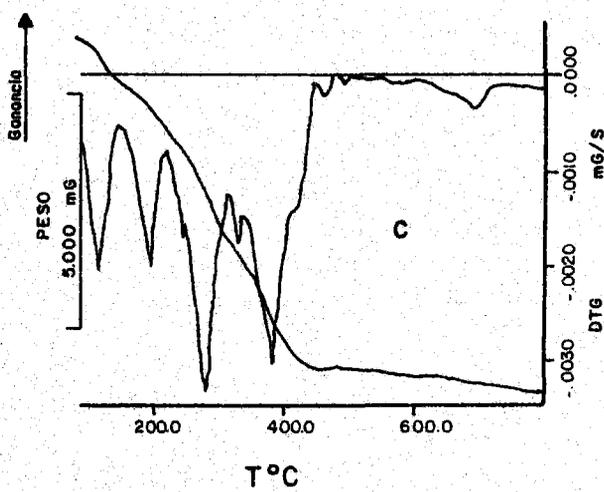
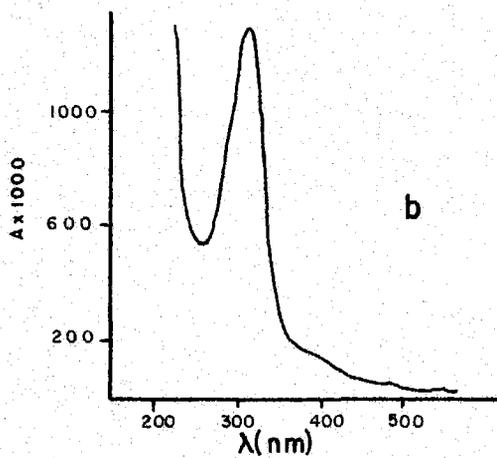
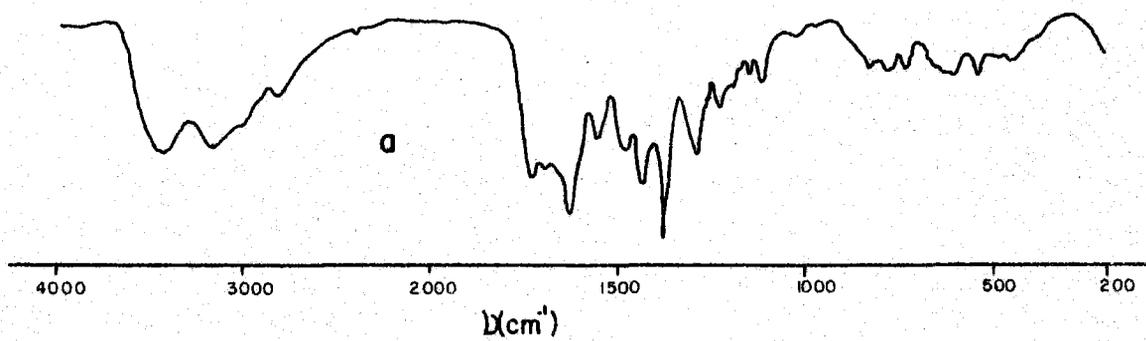


FIGURA 4. 35.- $\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

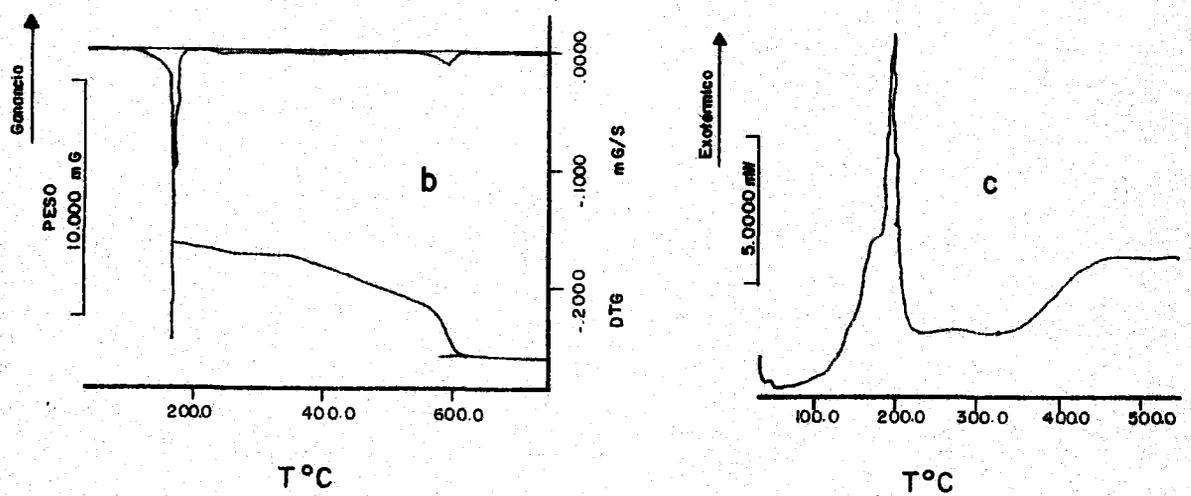
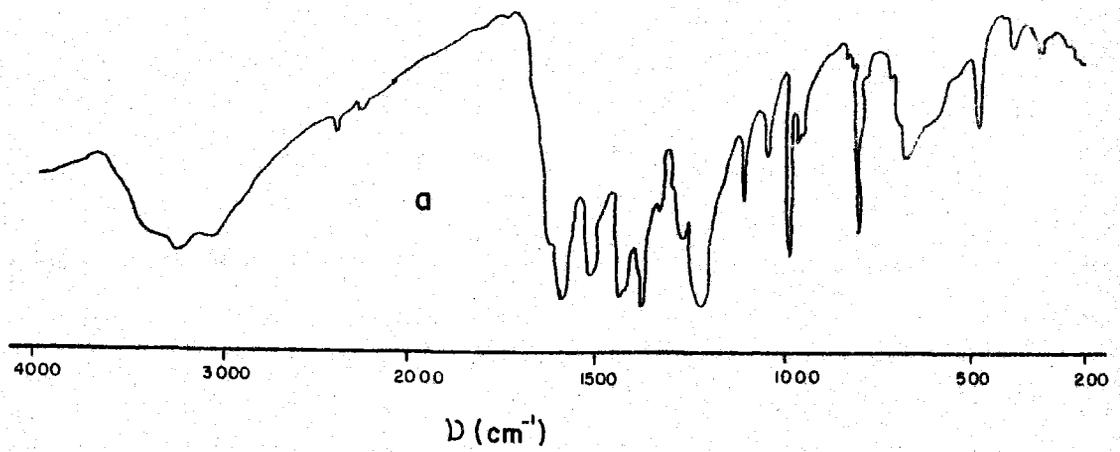


FIGURA 4. 30.- $Ag_2 (MT) NO_3$. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

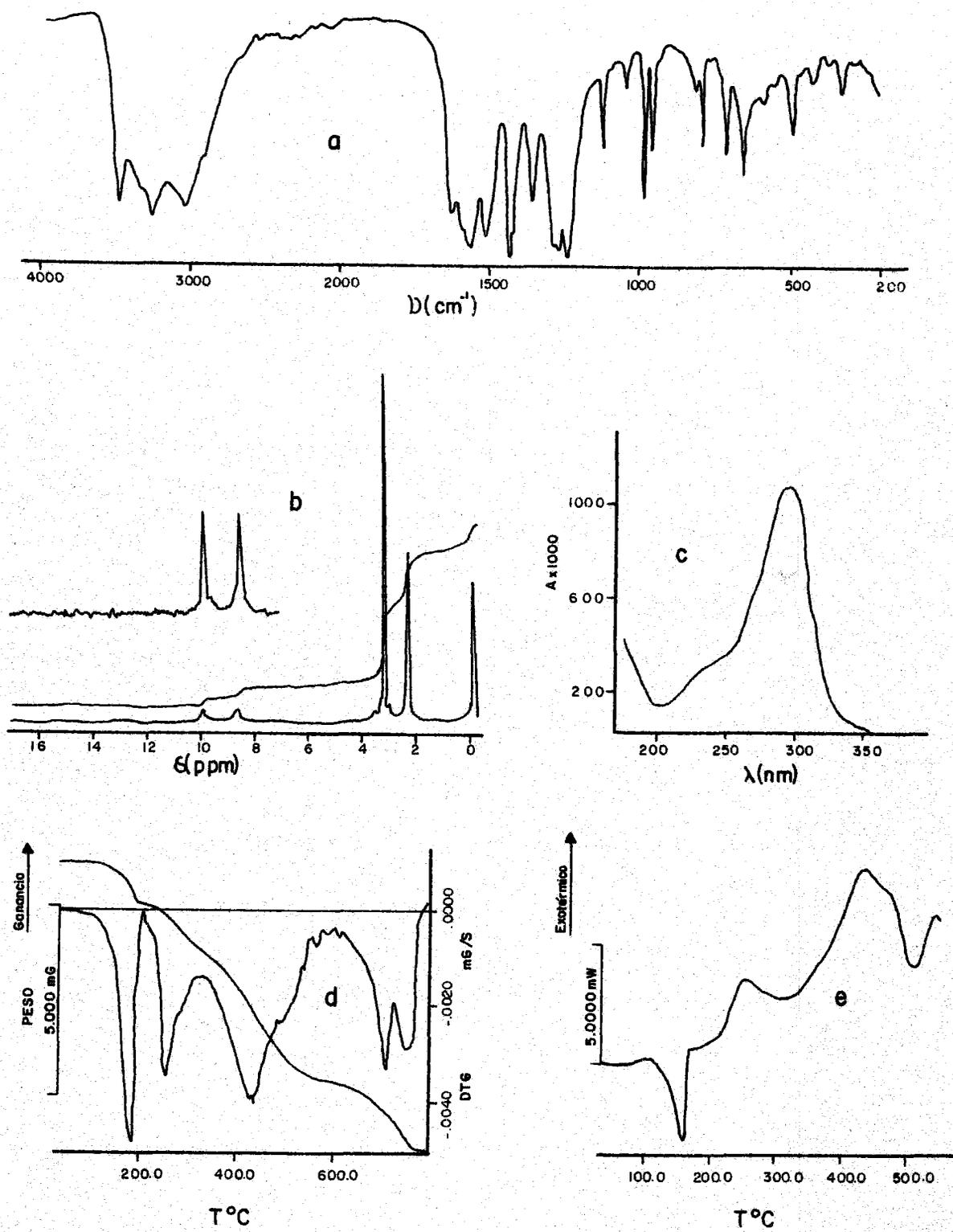


FIGURA 4.37.- $\text{Zn}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R.; b) Espectro de ^1H -RMN; c) Espectro ultravioleta; d) Diagrama de A.T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

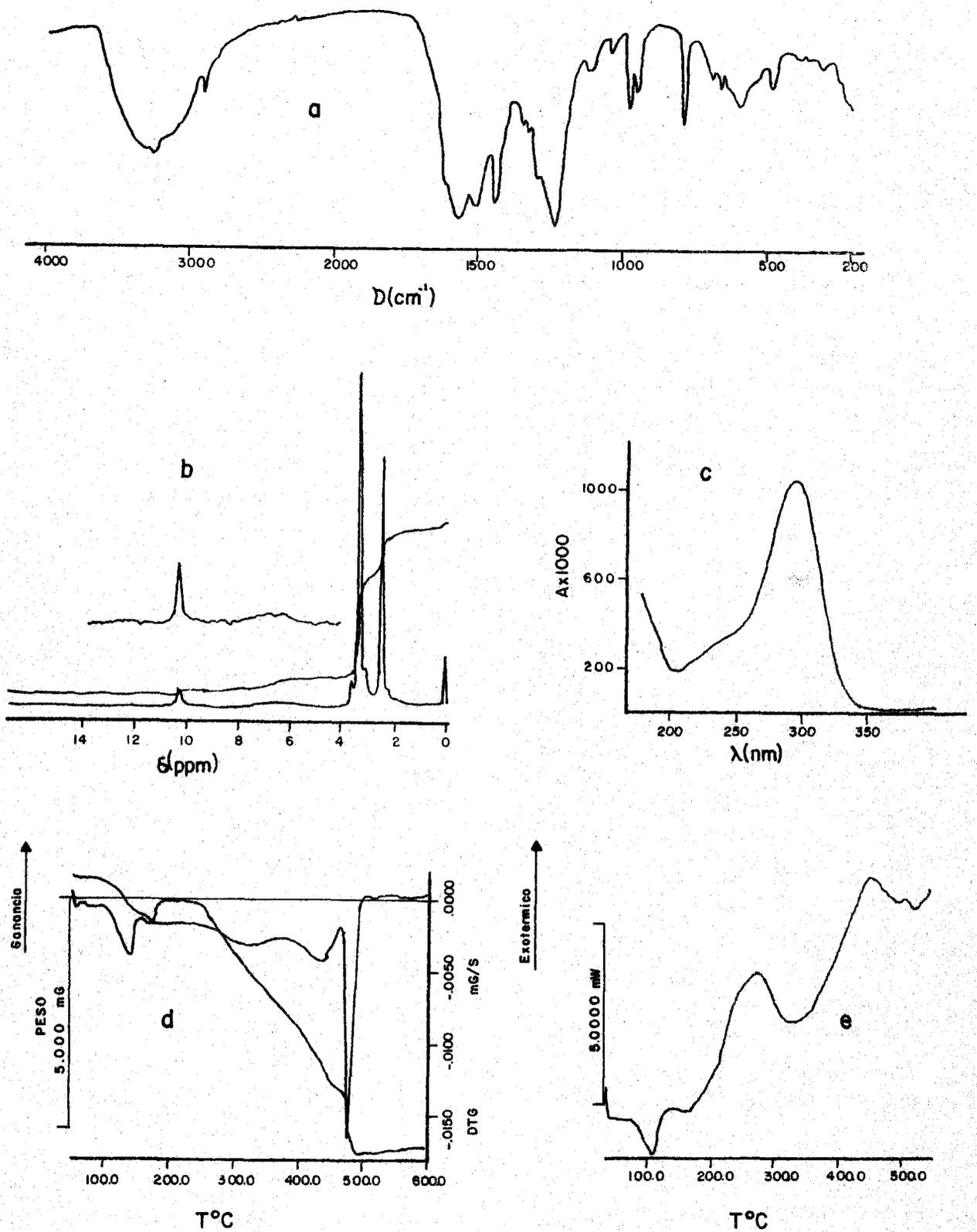


FIGURA 4.38.- $\text{Cd}(\text{MT}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R.; b) Espectro de ^1H -RMN; c) Espectro ultravioleta; d) Diagrama de A.T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

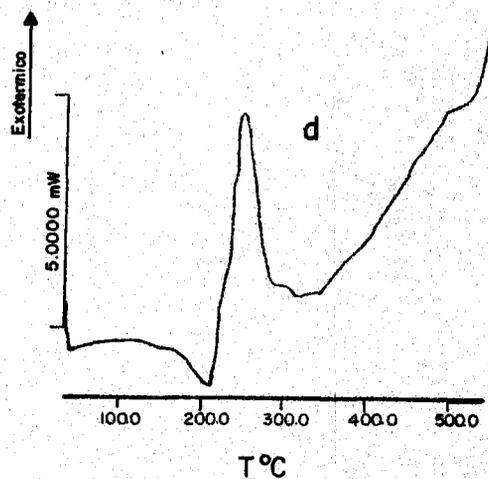
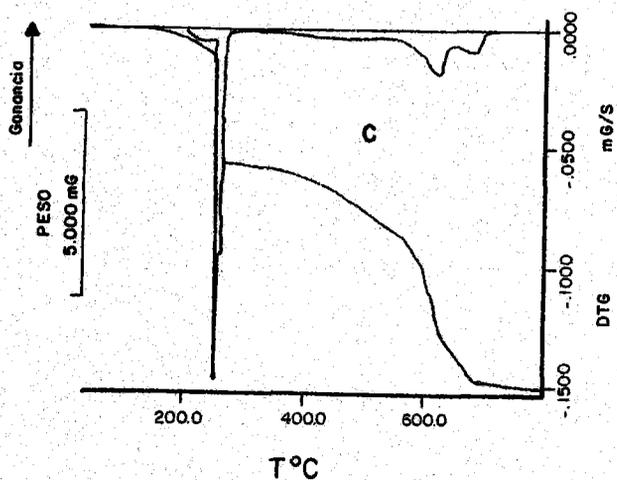
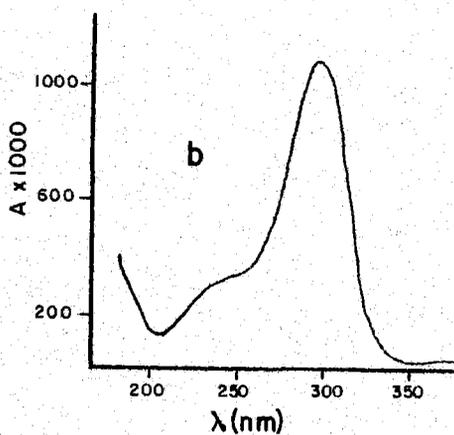
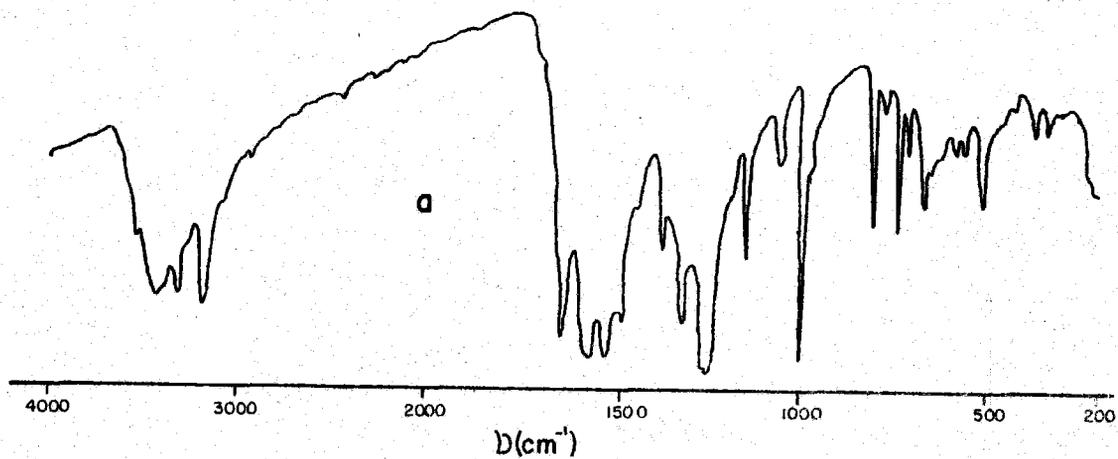


FIGURA 4. 39.- Cd(MTH)Cl_2 a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

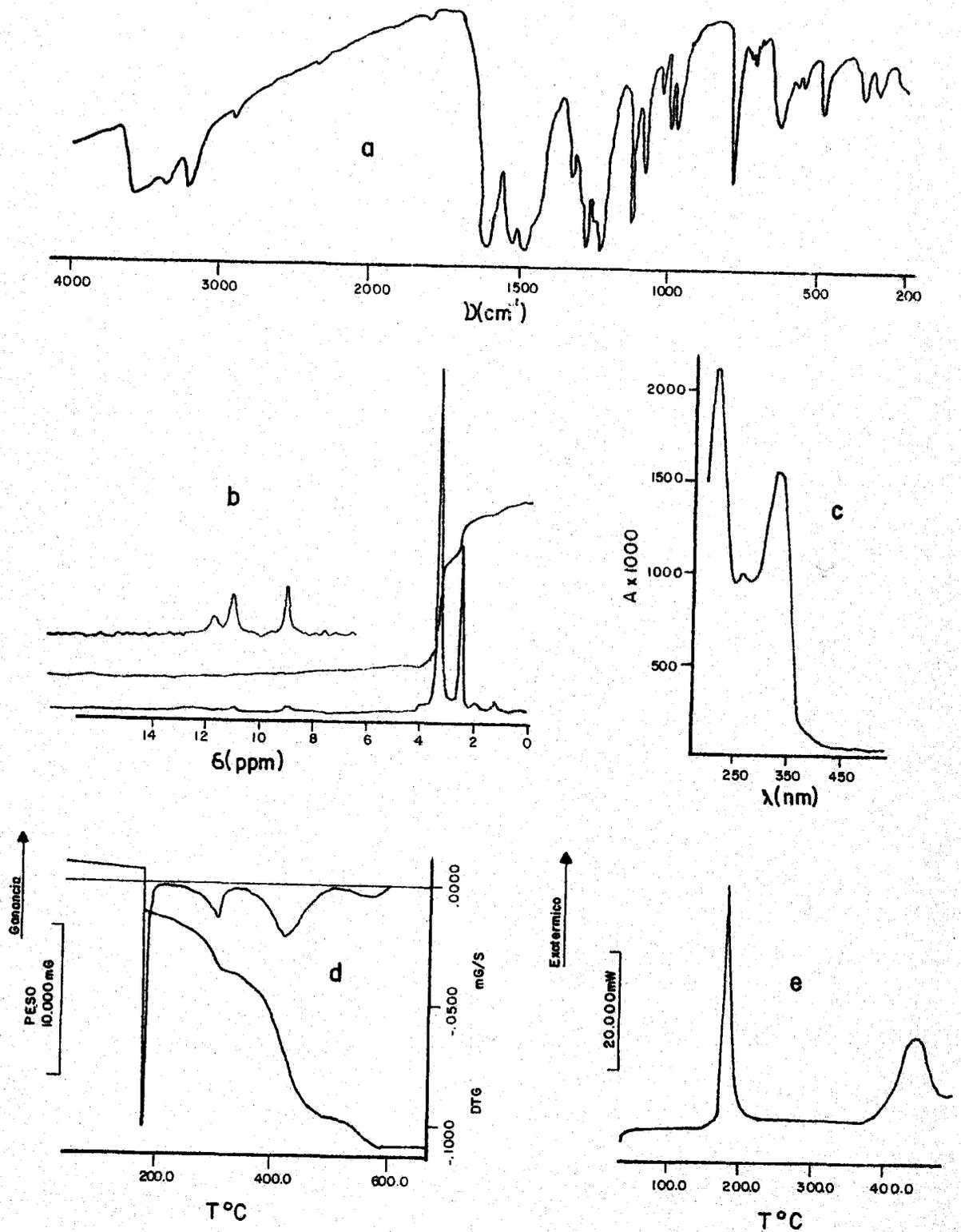


FIGURA 4.40.- $\text{Hg}(\text{MTH})\text{Cl}_2$. a) Espectro I.R.; b) Espectro de ^1H -RMN; c) Espectro ultravioleta; d) Diagrama de A.T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

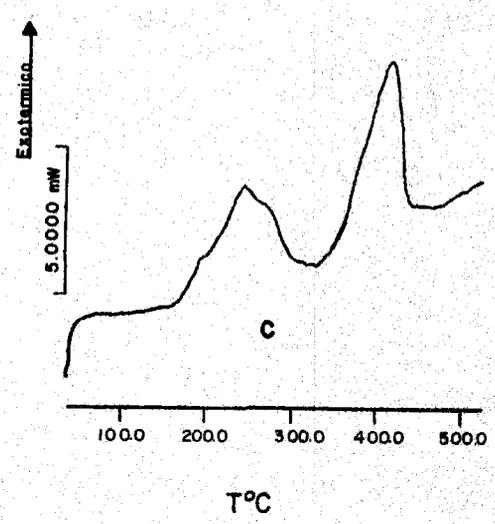
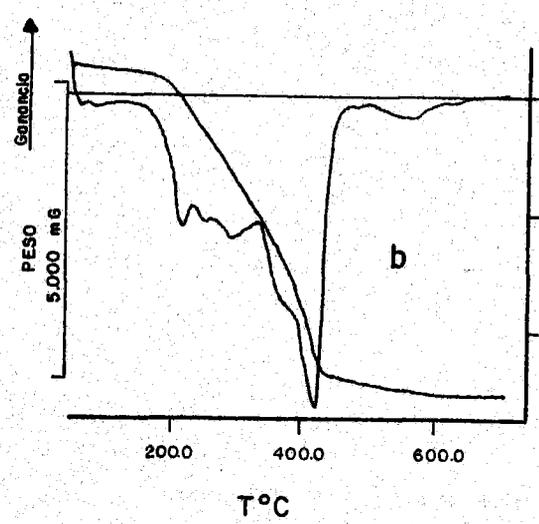
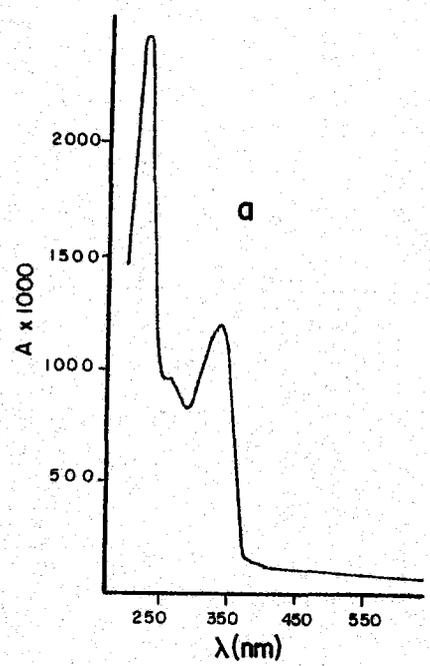
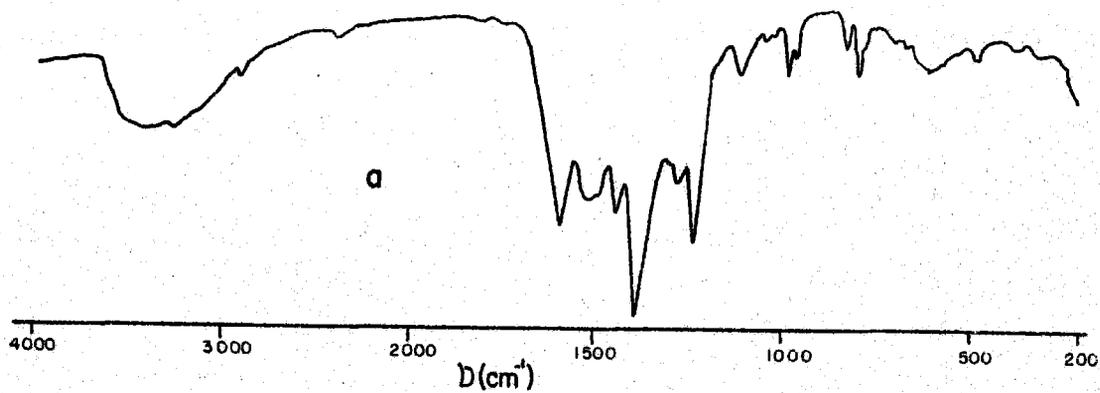


FIGURA 4.41.- $Hg_2(MT)(NO_3)$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

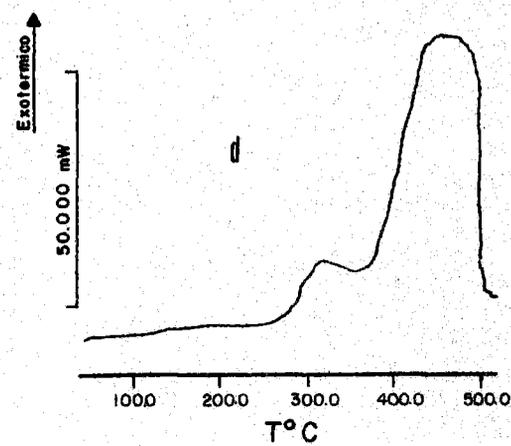
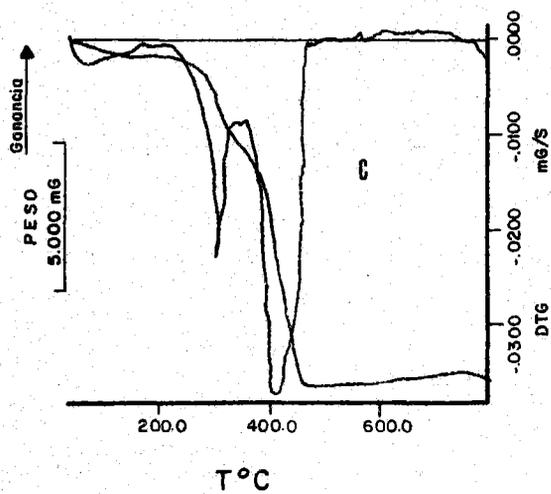
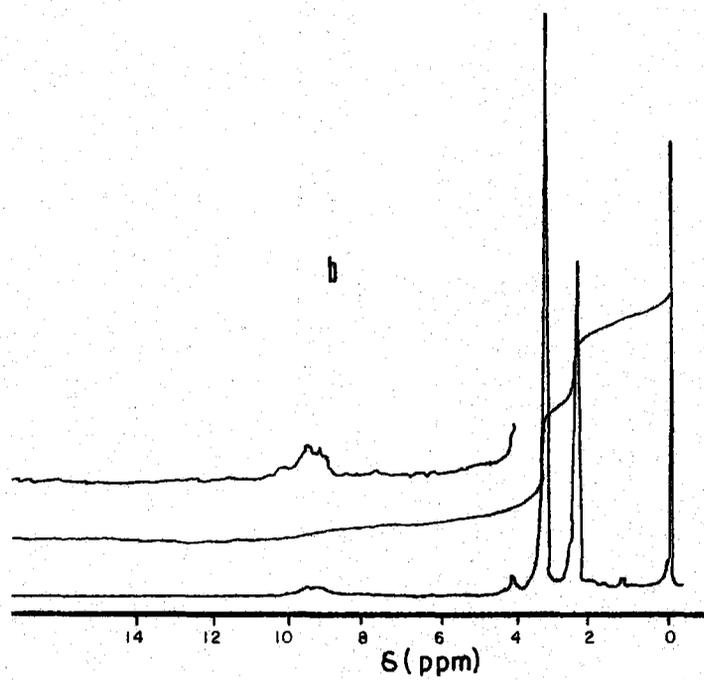
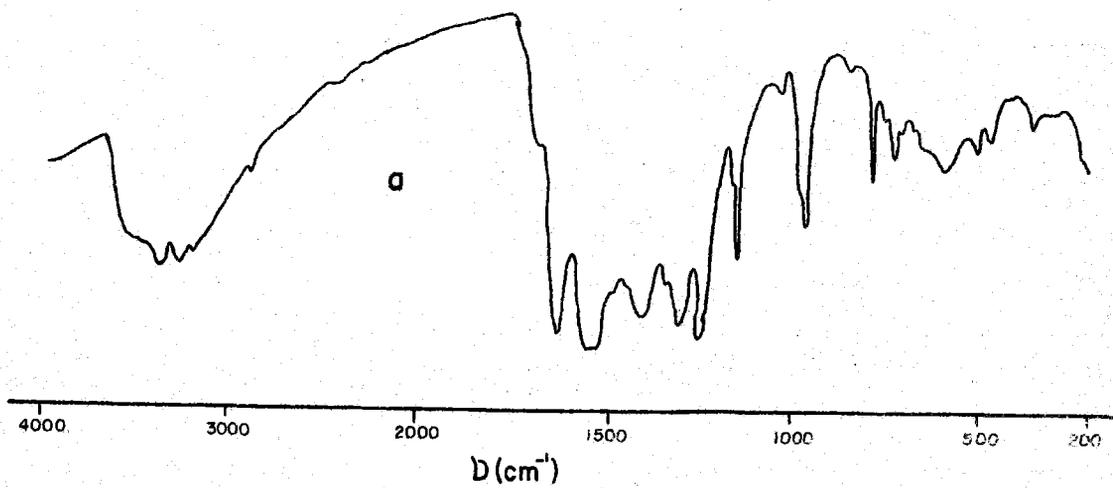


FIGURA 4.42.- $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$ a) Espectro I.R.; b) Espectro de ^1H -RMN; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

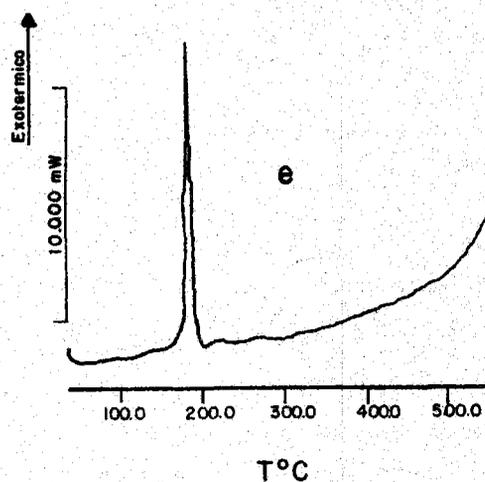
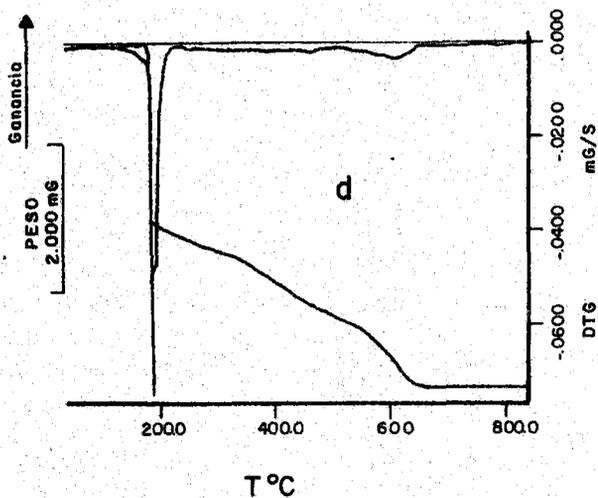
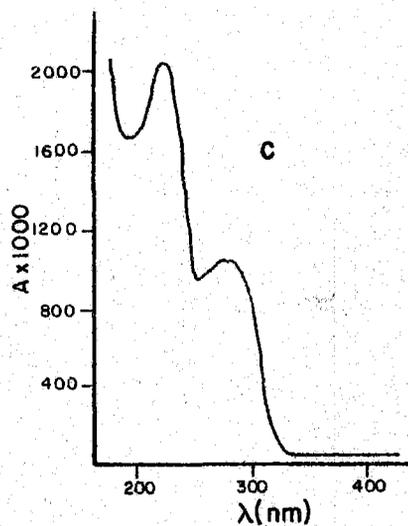
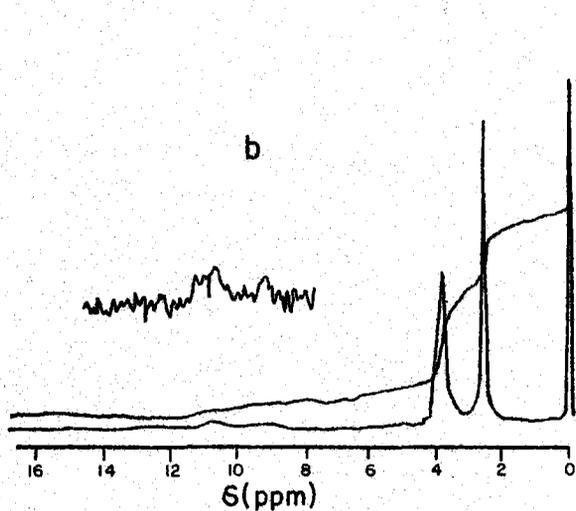
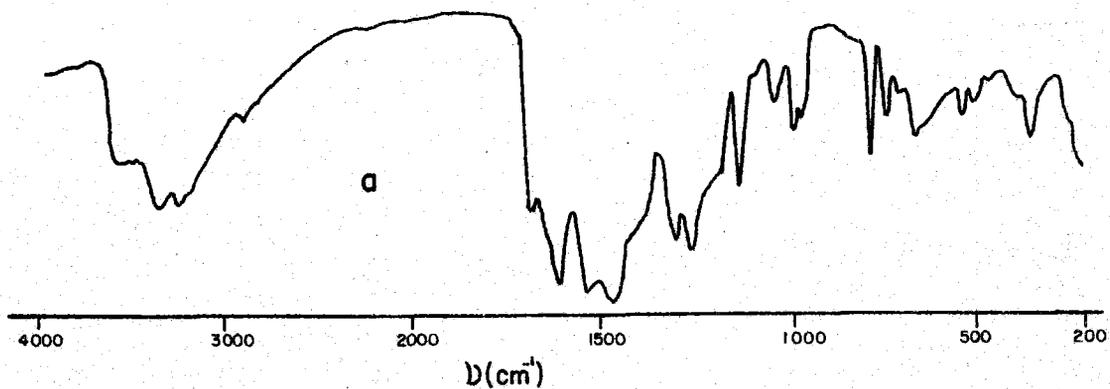


FIGURA 4.43.- Au (MTH) Cl_3 . a) Espectro I.R.; b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$; c) Espectro ultravioleta; d) Diagrama de A.T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

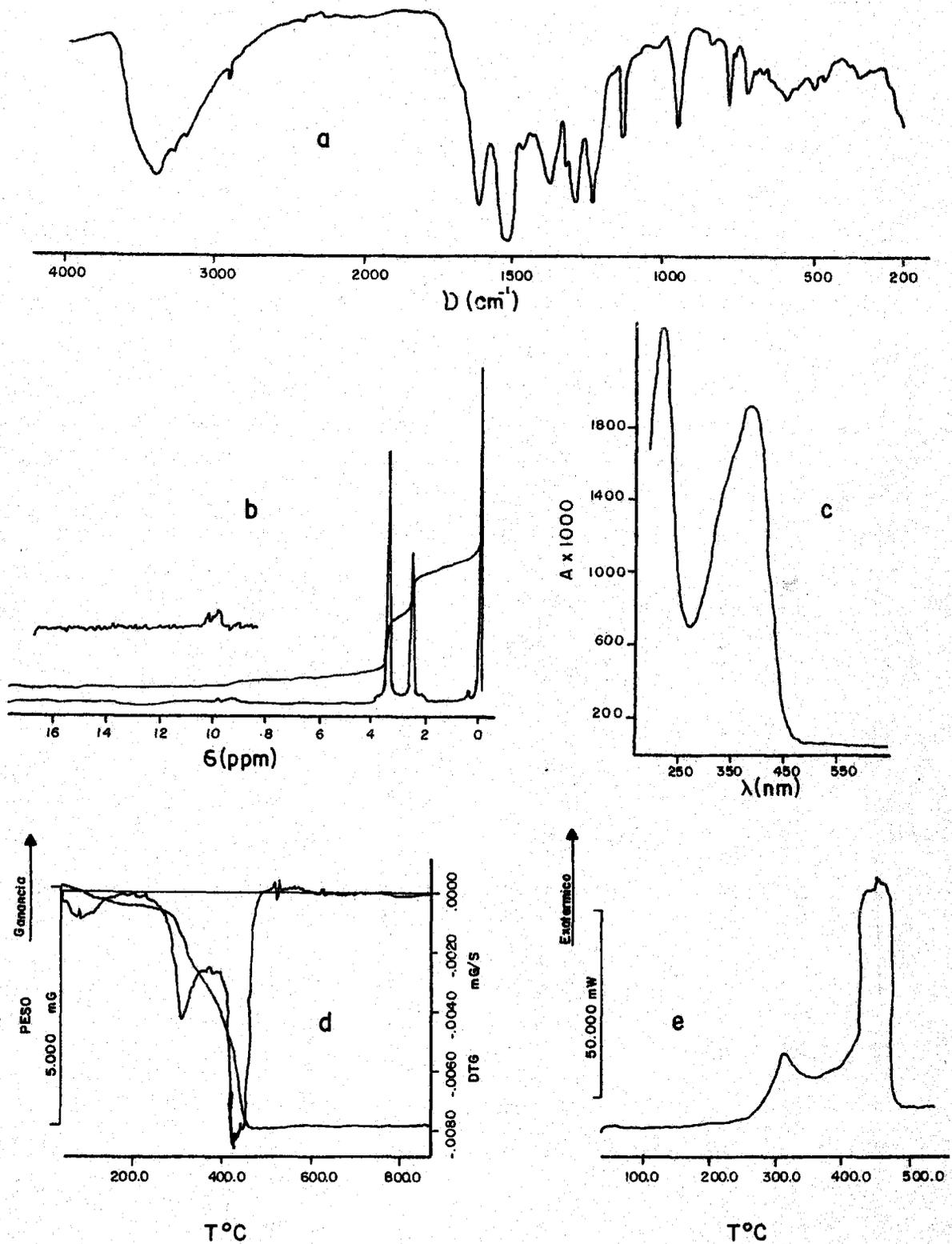


FIGURA 4.44.- $\text{Rh}(\text{MT})_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R.; b) Espectro de $^1\text{H-NMR}$; c) Espectro ultravioleta; d) Diagrama de A.T.G.; e) Diagrama de D.T.G.

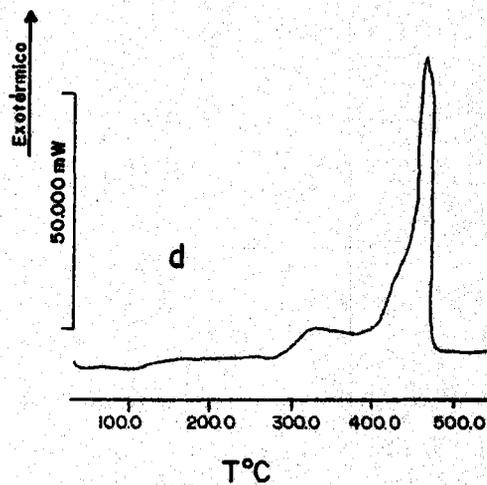
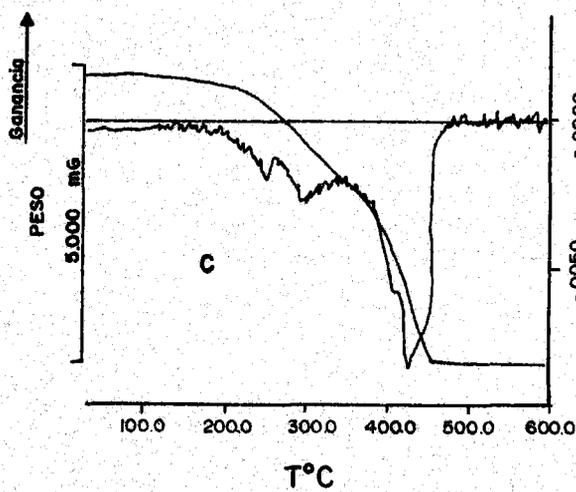
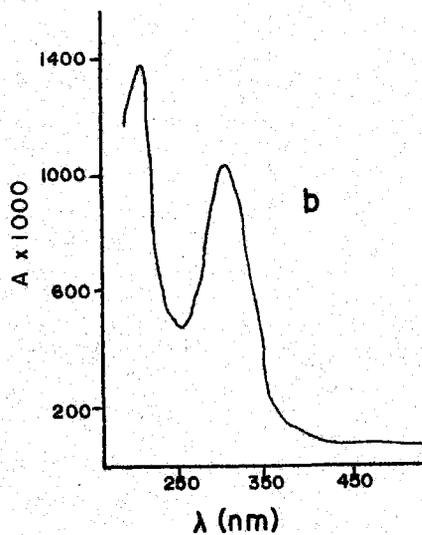
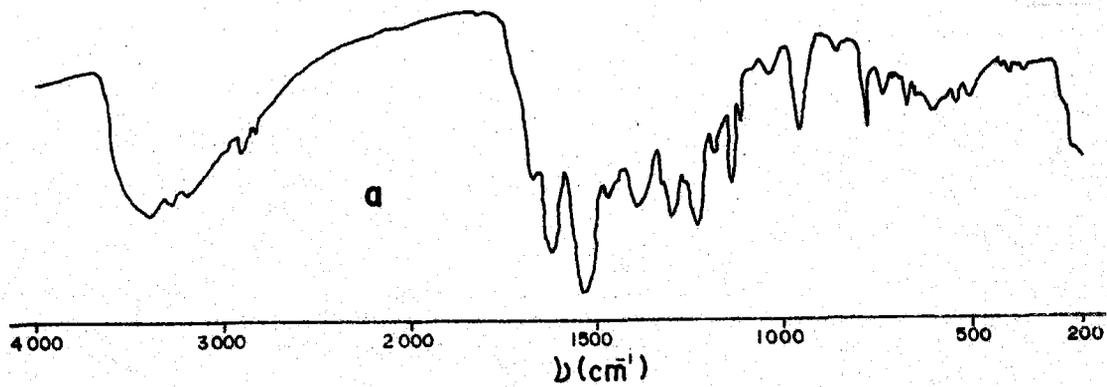


FIGURA 4.45.- $\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$. a) Espectro I.R., b) Espectro ultra-violeta, c) Diagrama de A.T.G, d) Diagrama de C.D.S.

SOLIDOS DE TANH

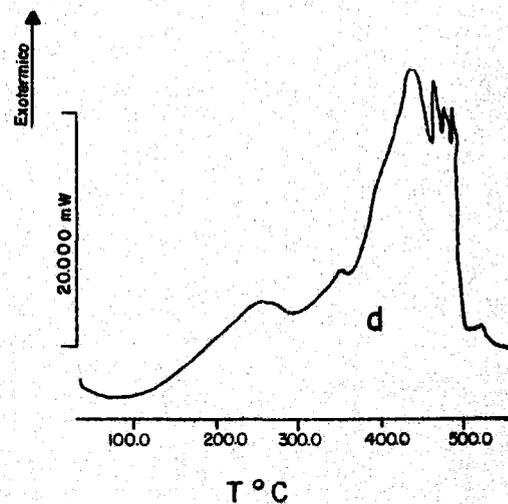
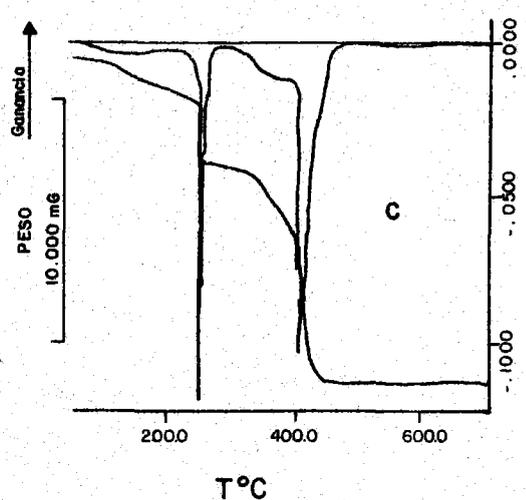
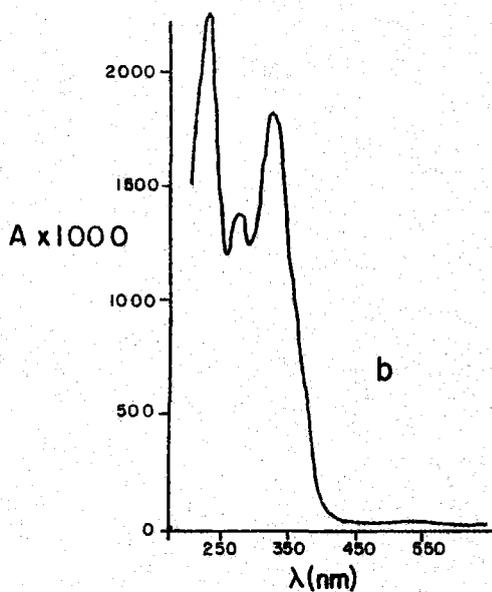
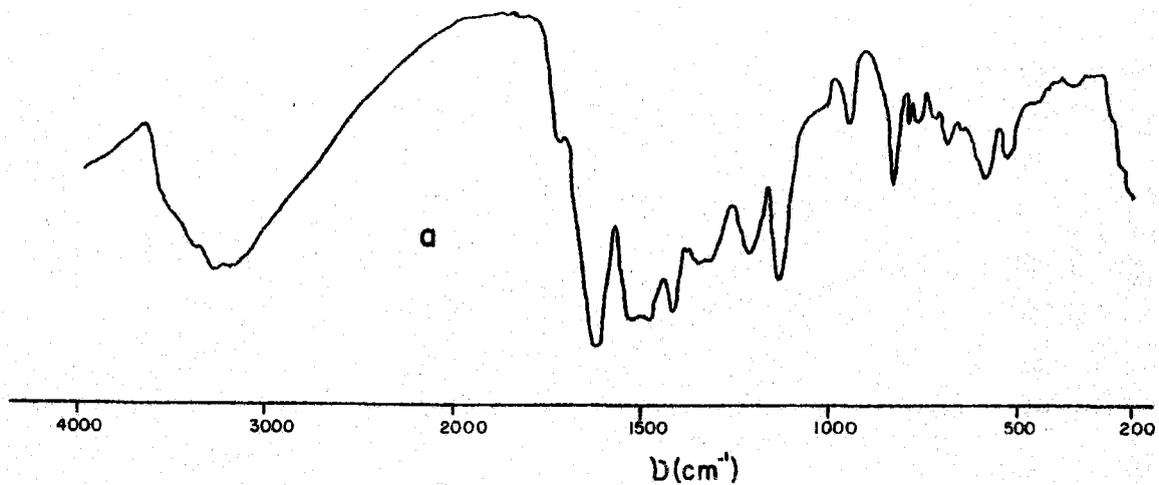


FIGURA 4.46.- $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

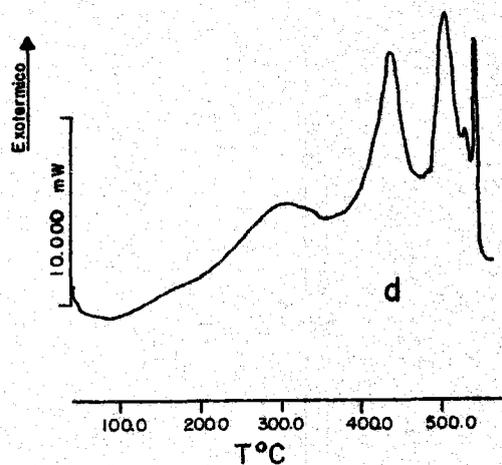
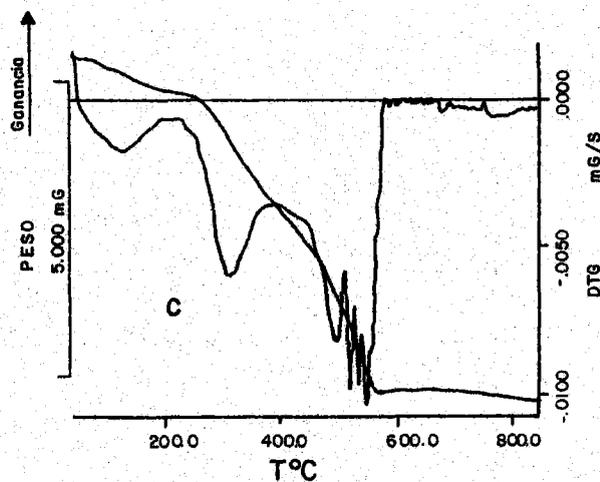
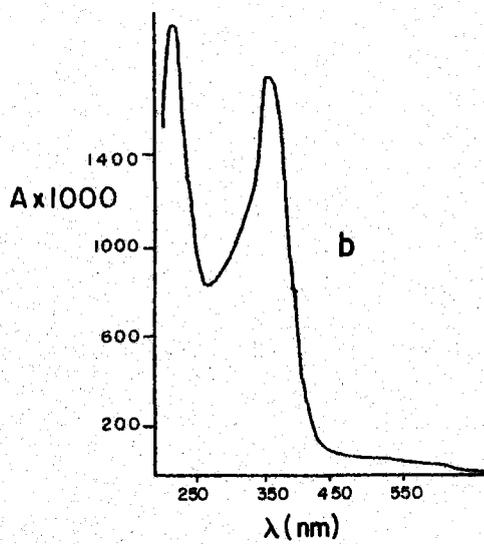
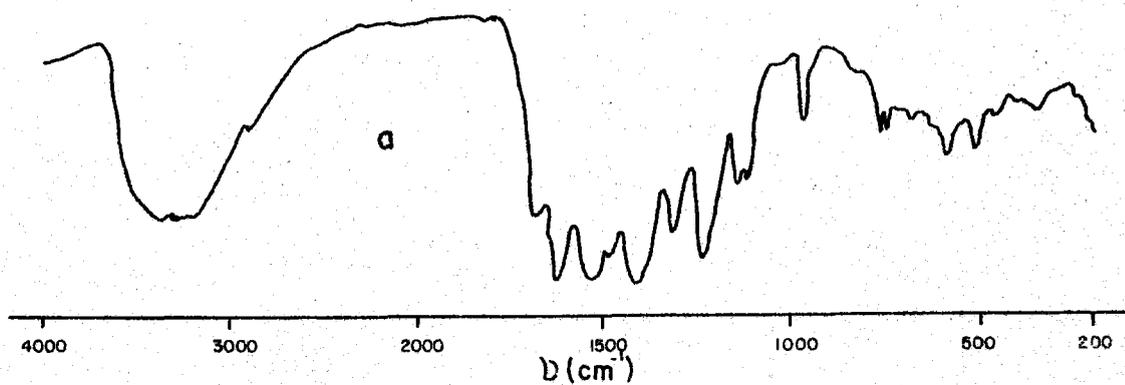


FIGURA 4. 47.- $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

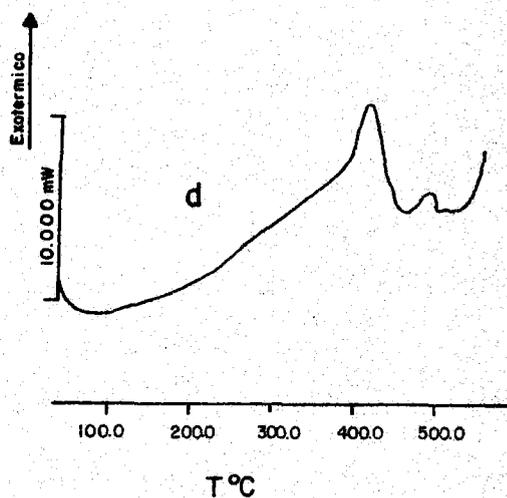
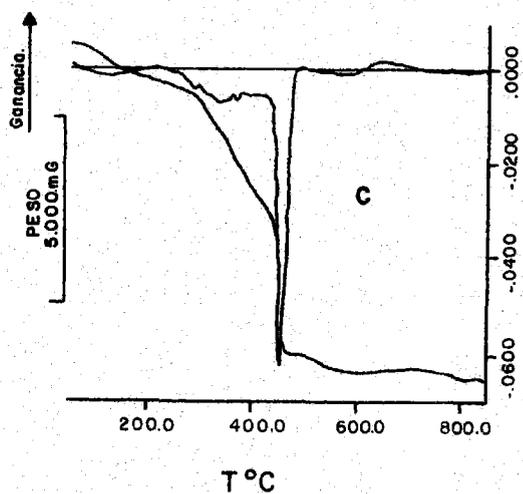
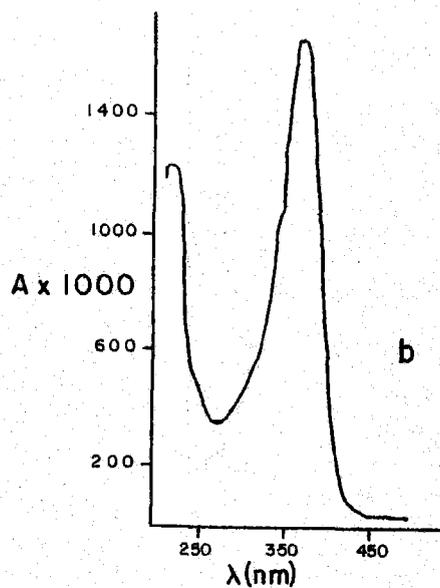
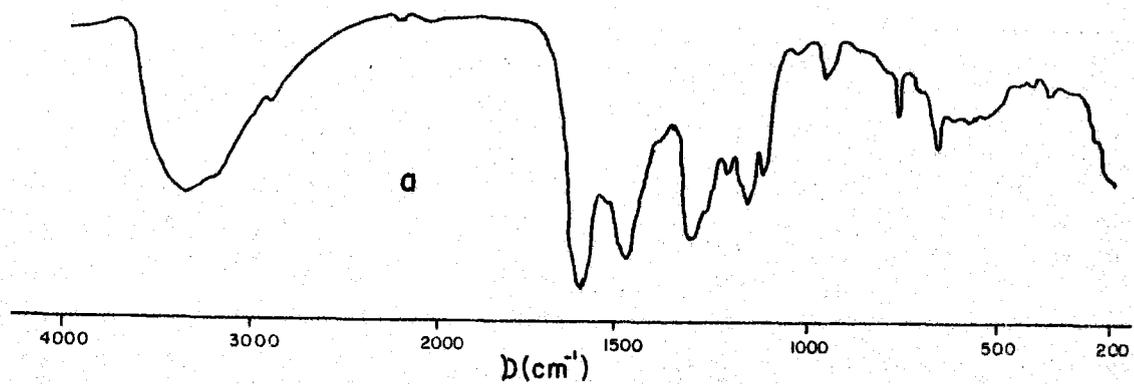


FIGURA 4.48.- $\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

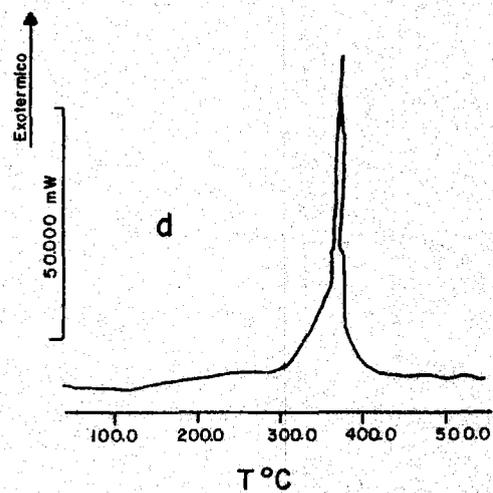
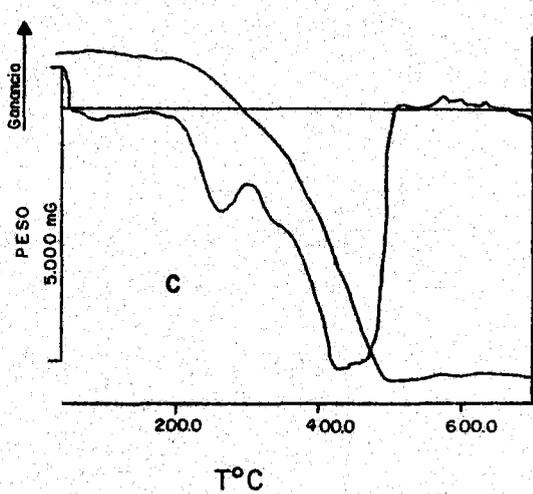
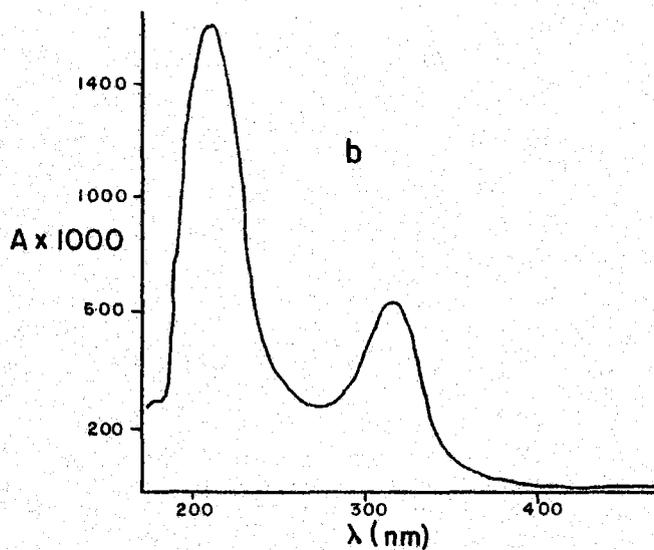
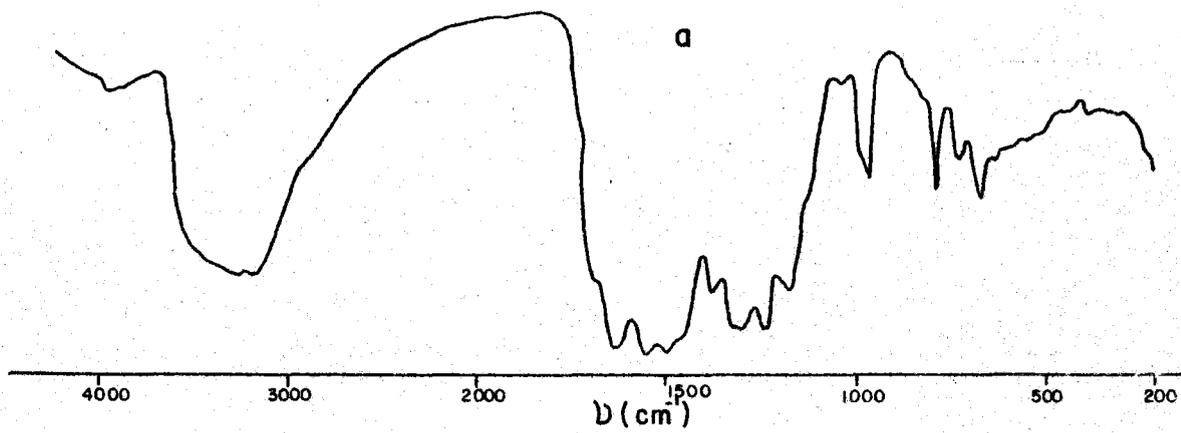


FIGURA 4. 49.- $\text{Cu}_2(\text{TAN}^-)_2$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

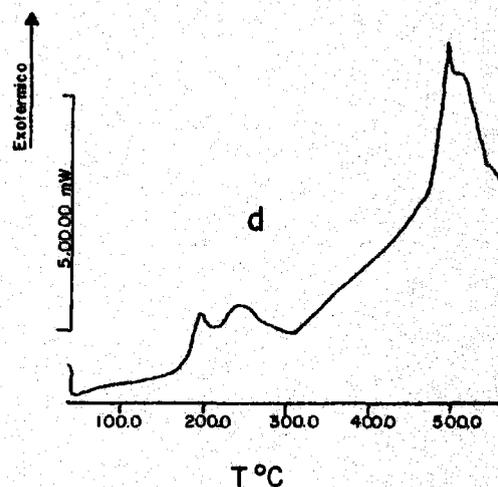
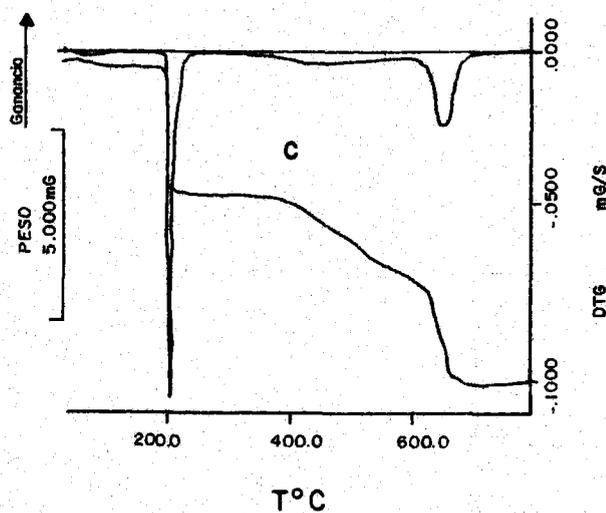
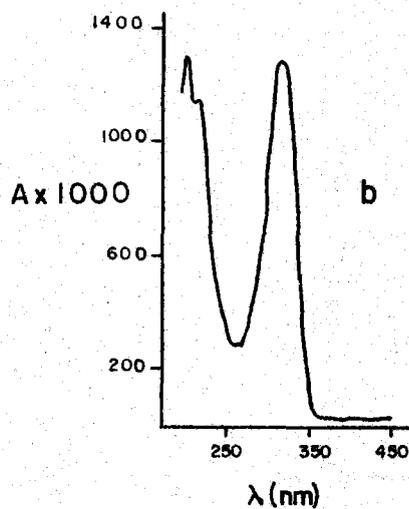
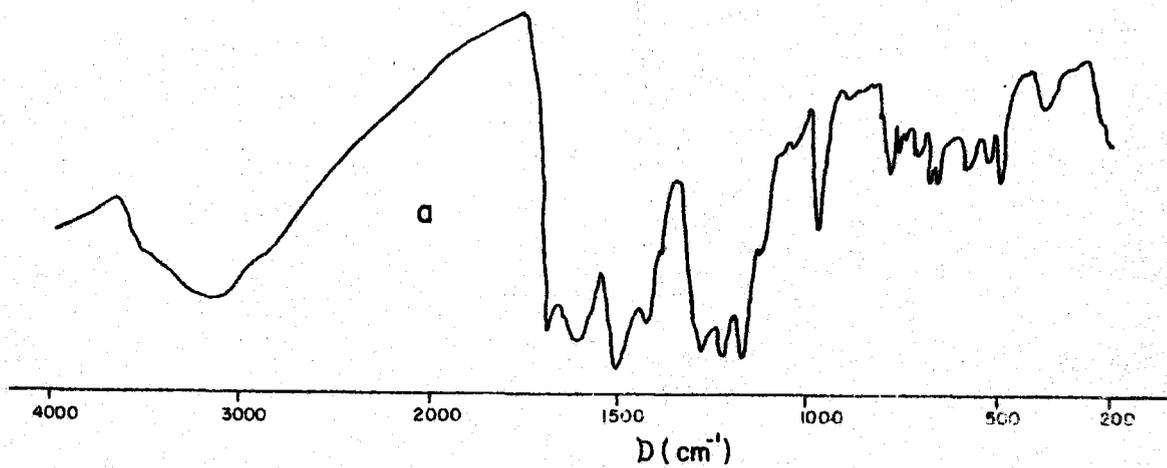


FIGURA 4. 50.- Ag(TAN) a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

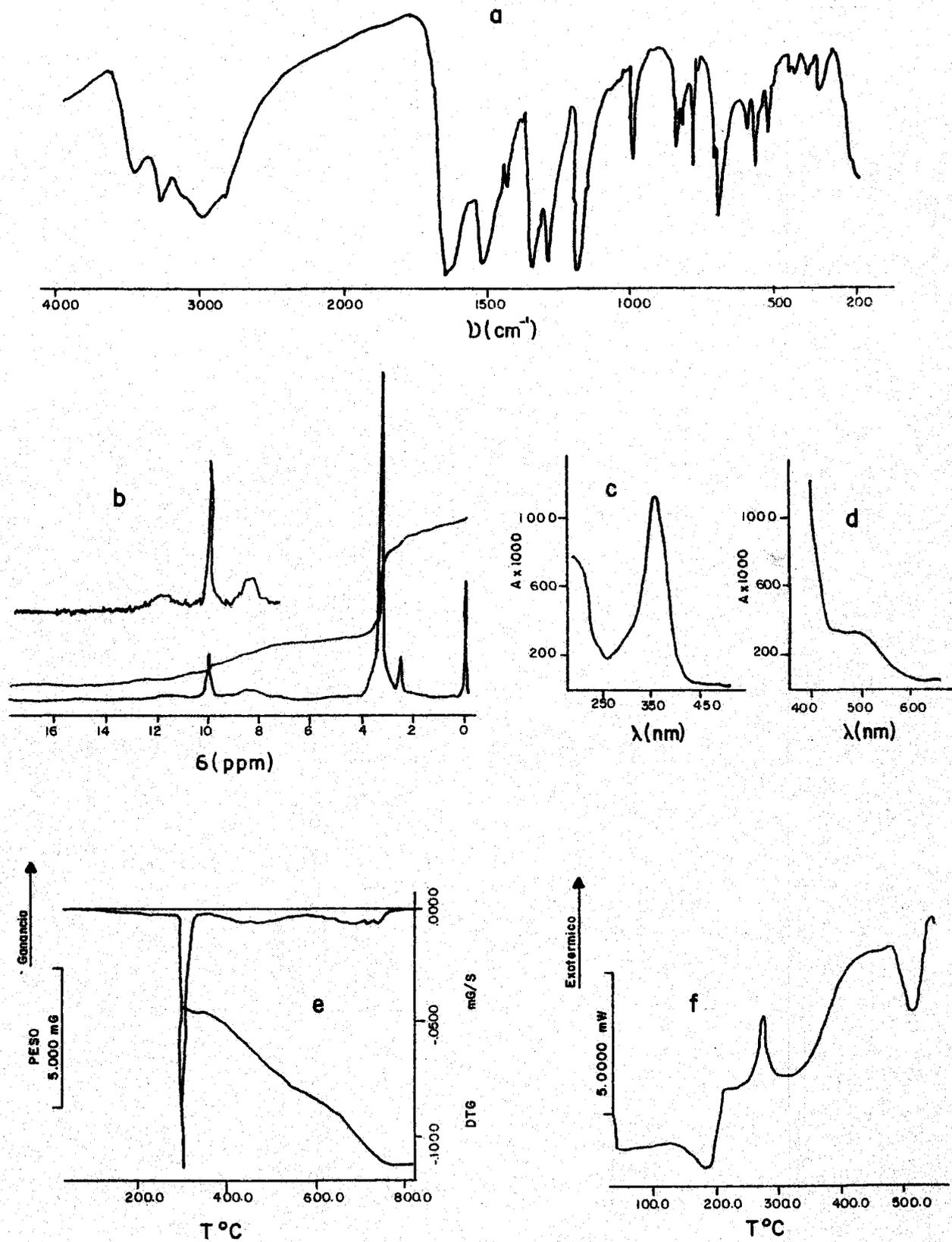


FIGURA 4. 51.- Zn(TAN)₂·2H₂O . a) Espectro I.R.; b) Espectro de ¹H-RMN; c) Espectro uv-visible ; d) Diagrama de A.T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

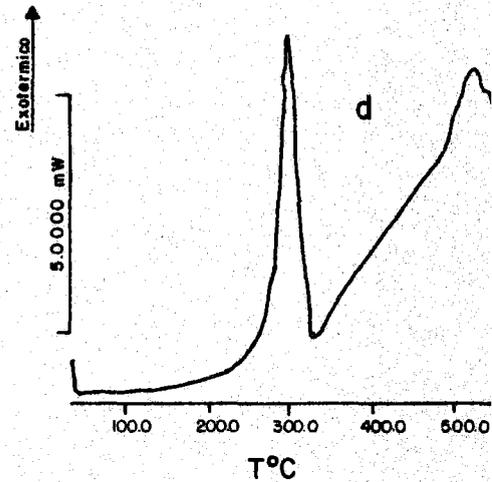
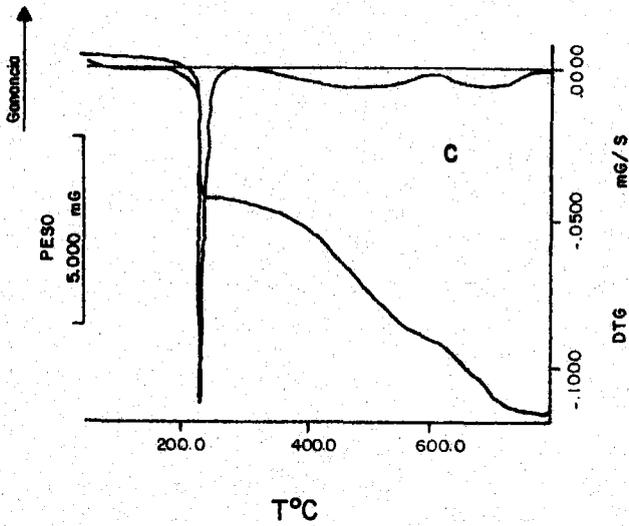
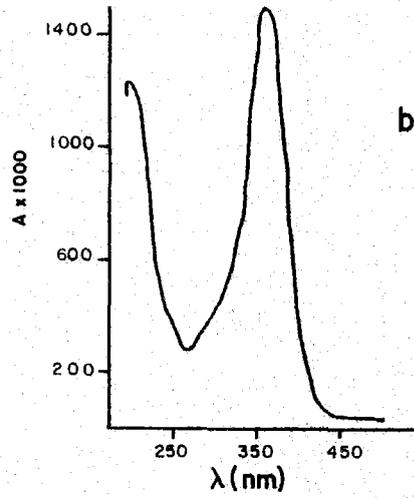
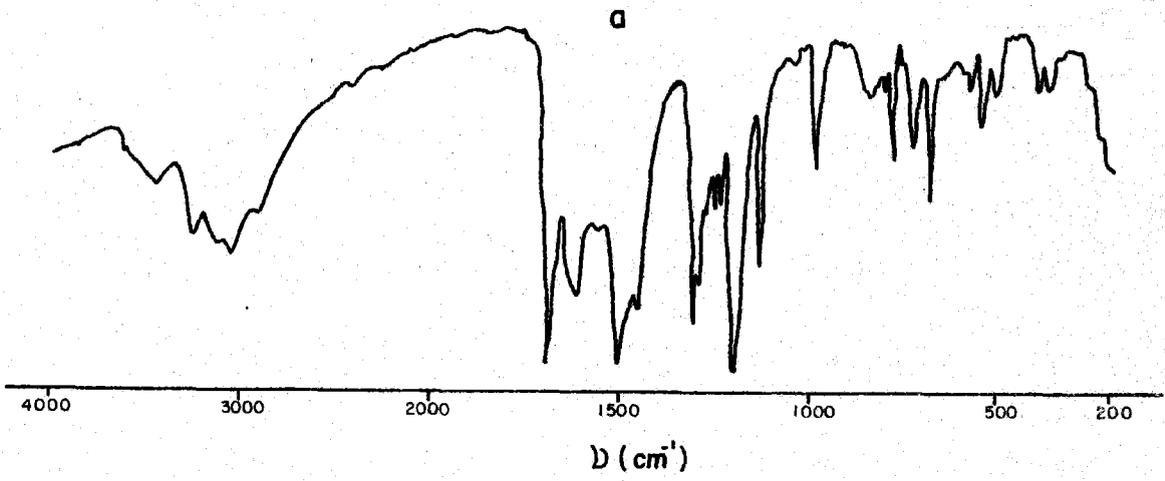


FIGURA 4. 52.- $\text{Cd}(\text{TAN})_2$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

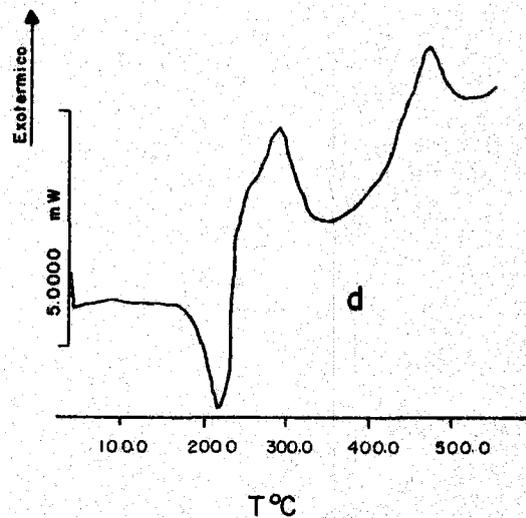
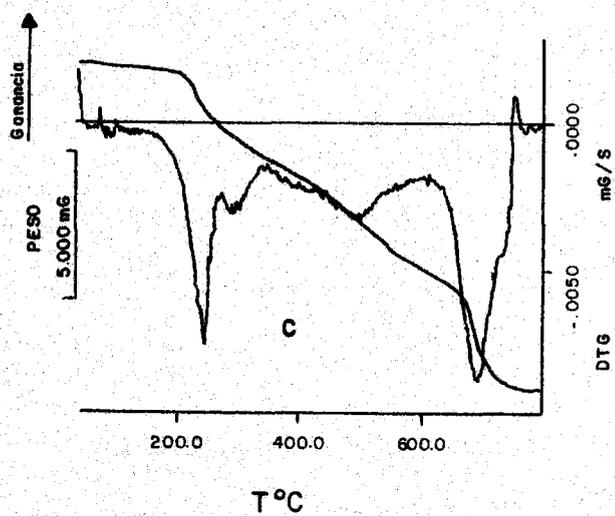
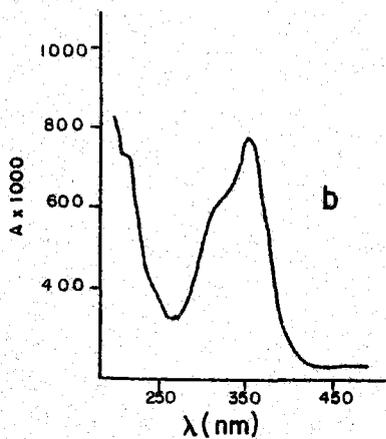
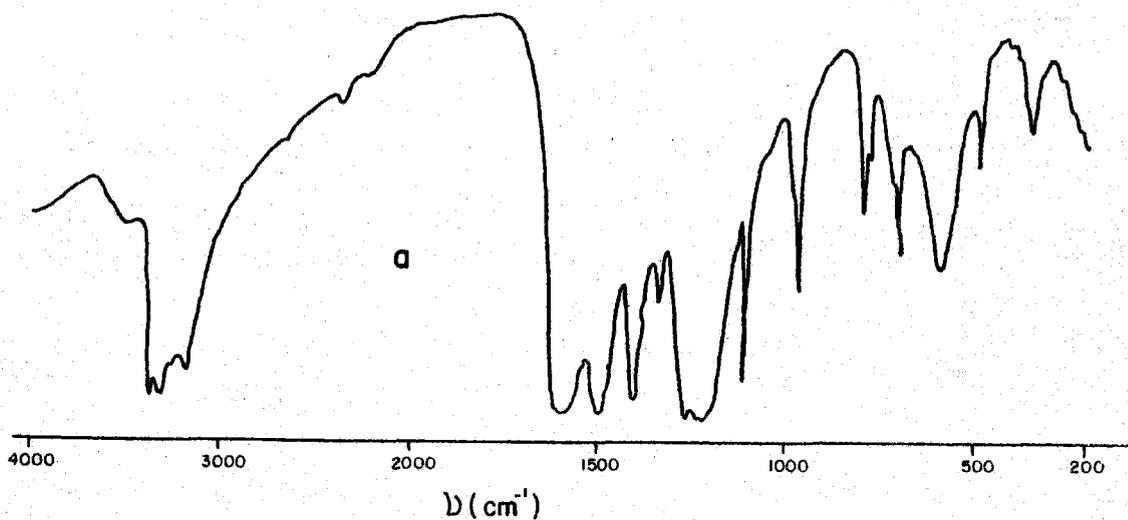


FIGURA 4.53.- $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2(\text{NH}_3)_4$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

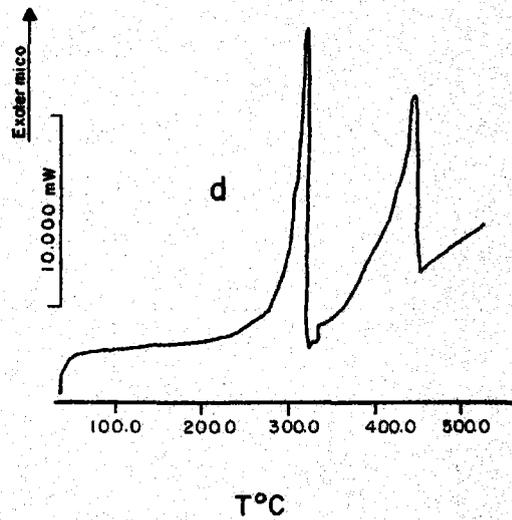
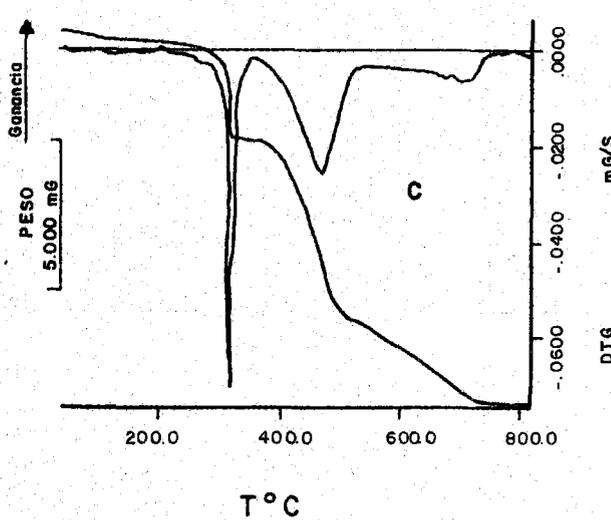
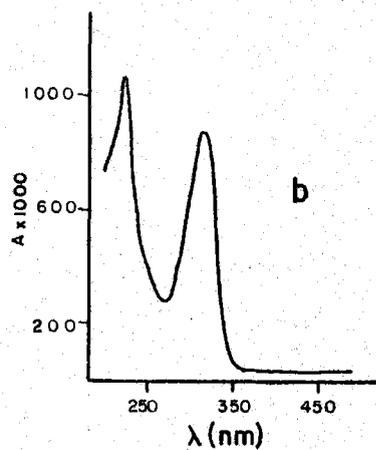
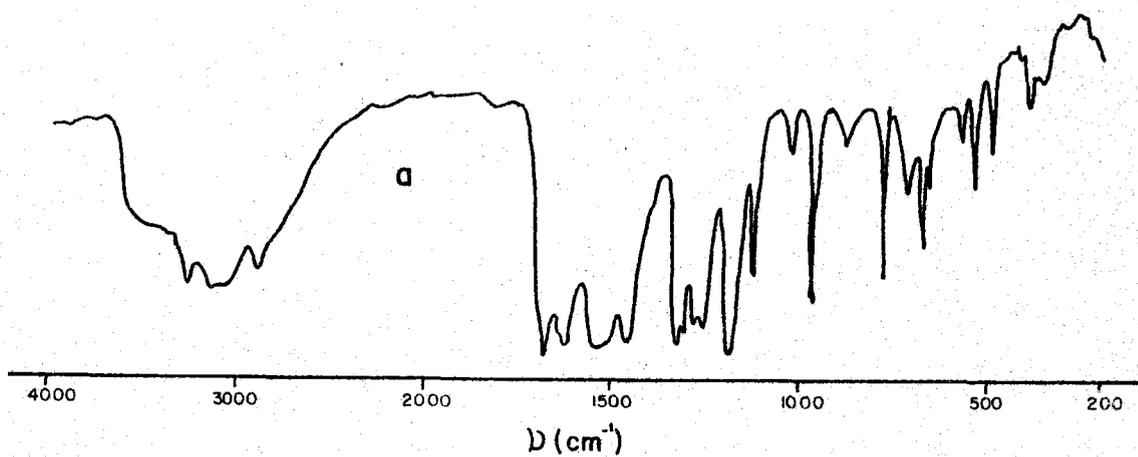


FIGURA 4.54.- $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

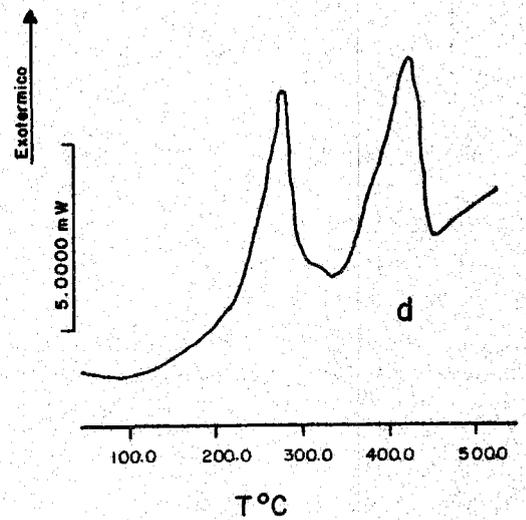
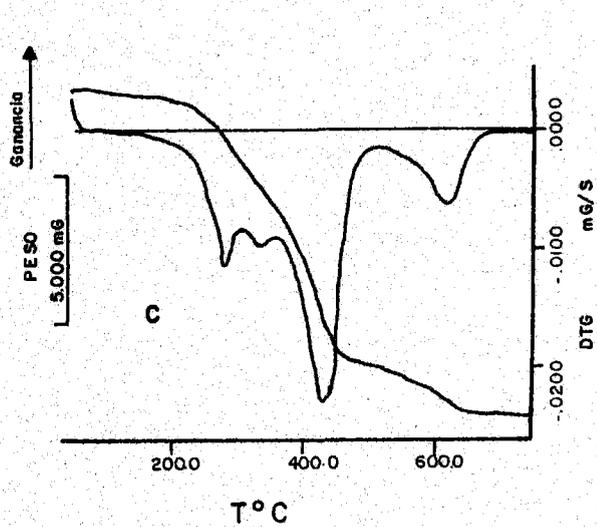
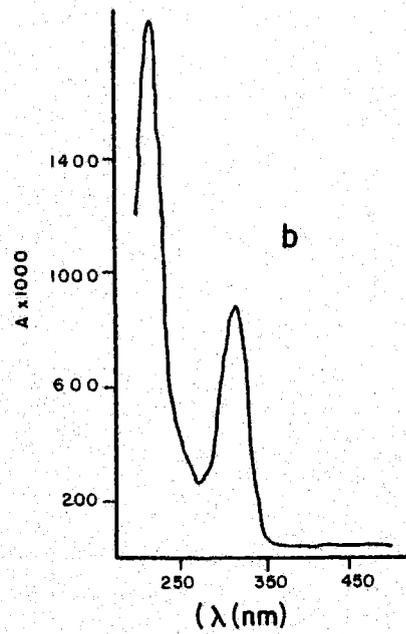
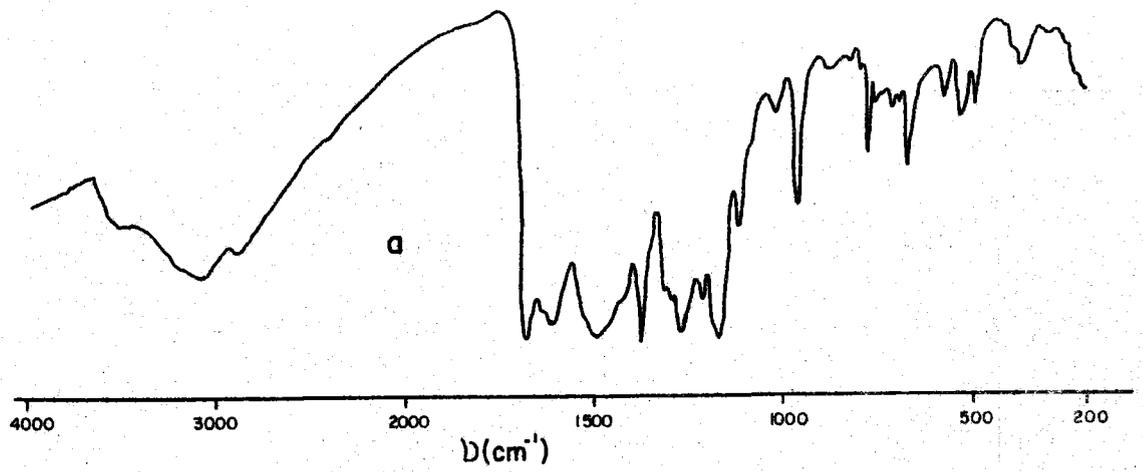


FIGURA 4. 55.- $\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$ a) Espectro I.R.; b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de A.T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

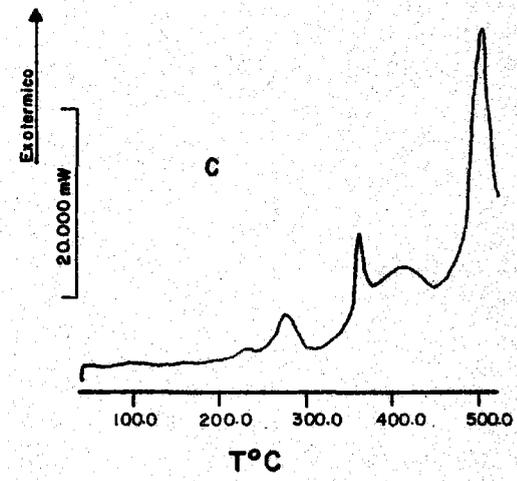
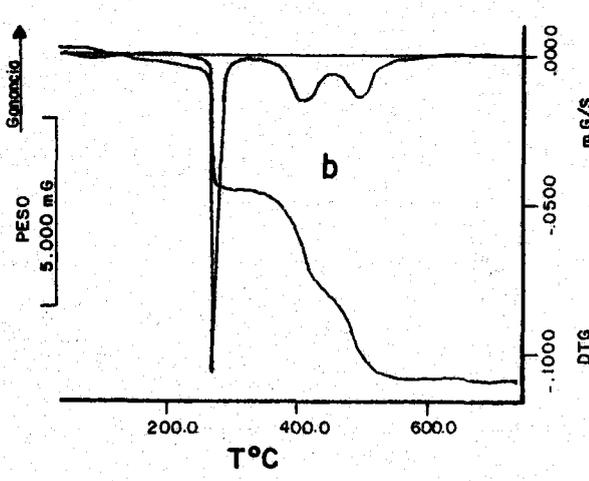
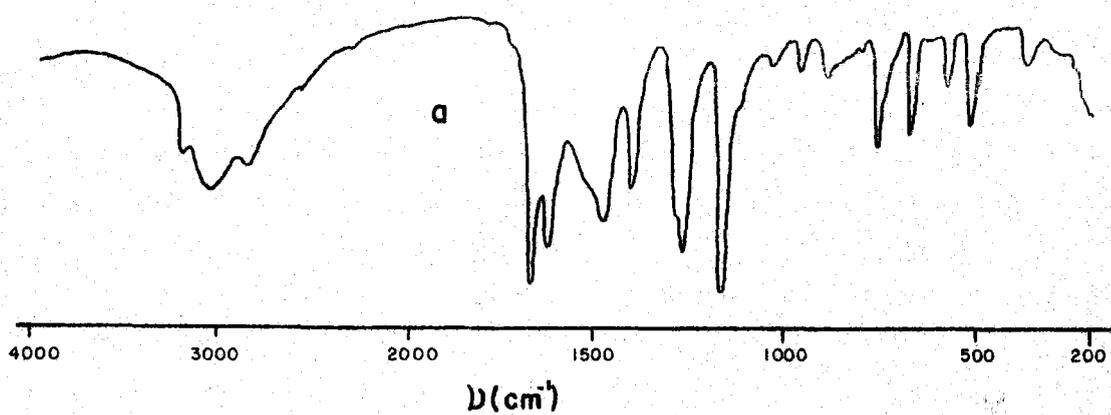


FIGURA 4.56 .- $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

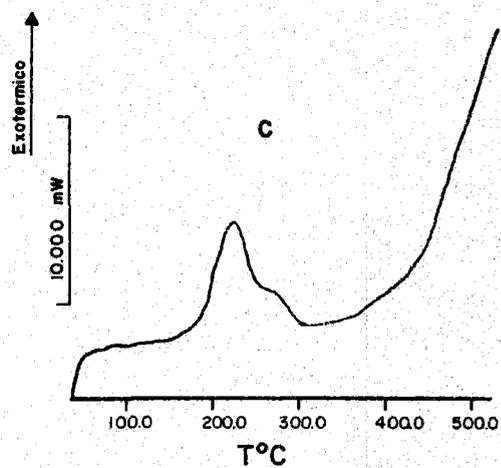
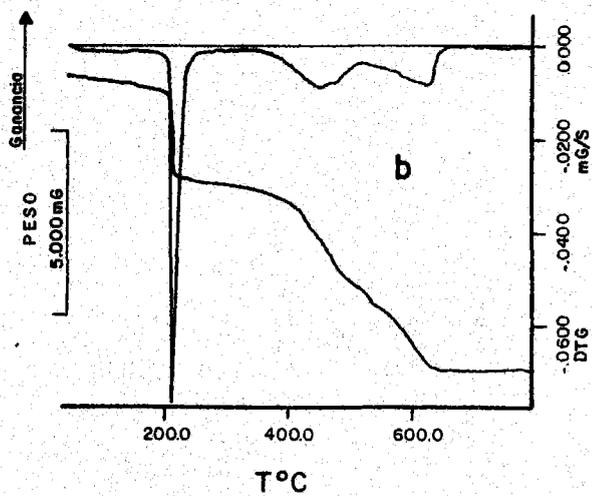
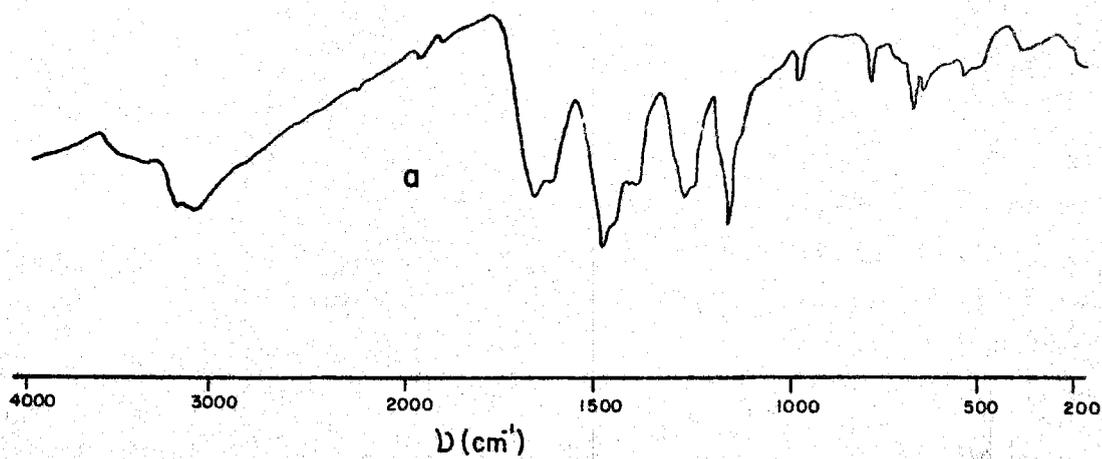


FIGURA 4.57.- Compuesto de $Au^{3+}/TANH$ a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

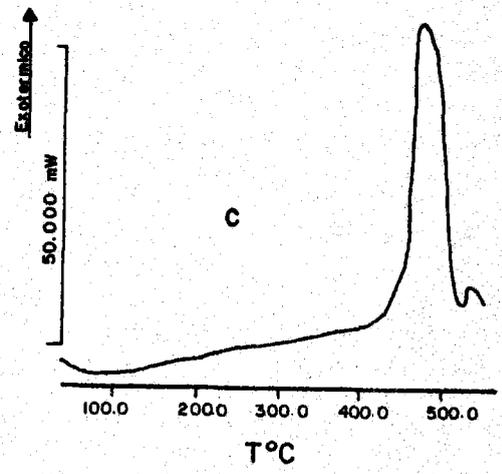
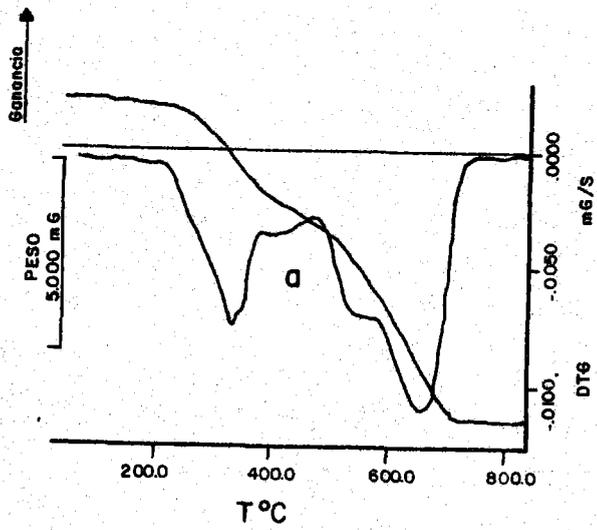
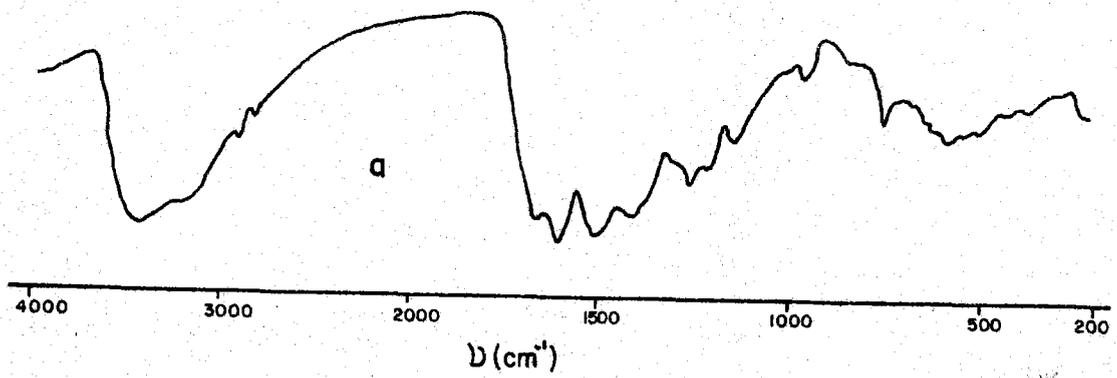


FIGURA 4. 58.-Compuesto de Pt/TANHa) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

SOLIDOS DE TXH

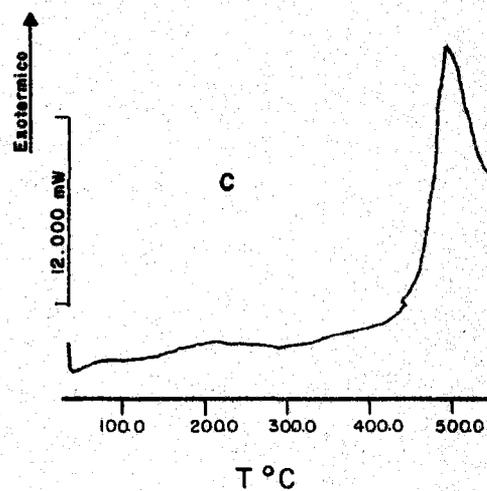
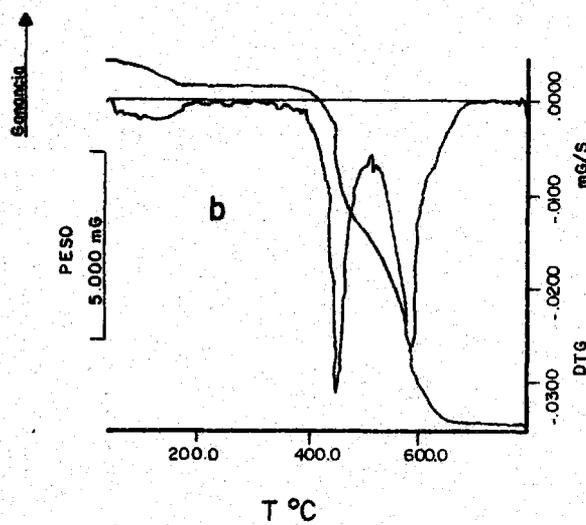
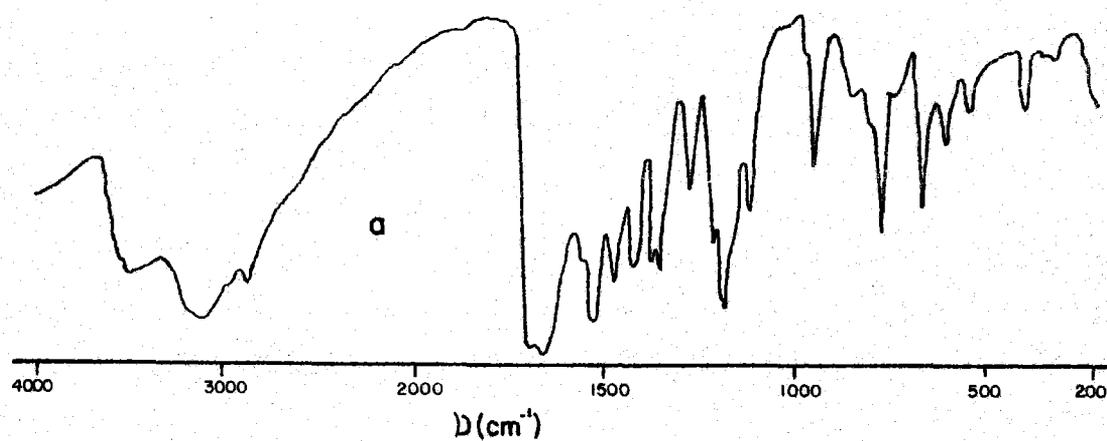


FIGURA 4.59.- $\text{Ag}_3(\text{TX}^-)$ (TX) . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

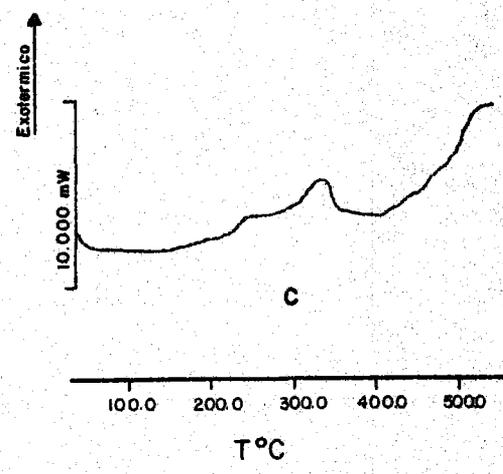
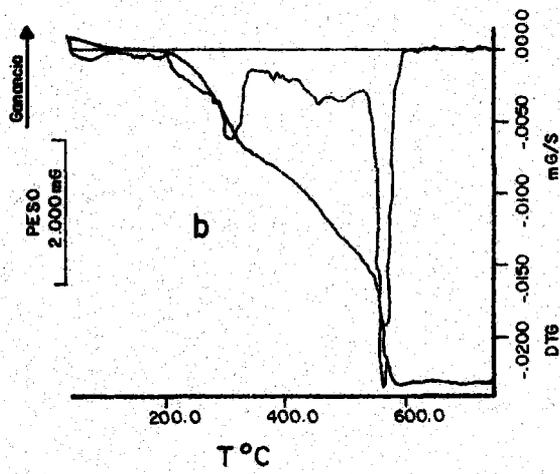
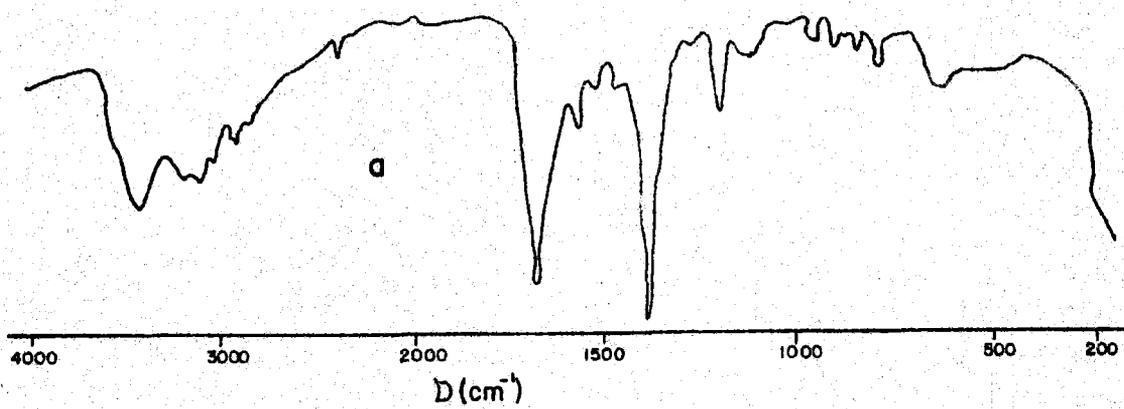


FIGURA 4. 60.- $Ag_3(TXH)(TX)(NO_3)_2$ a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

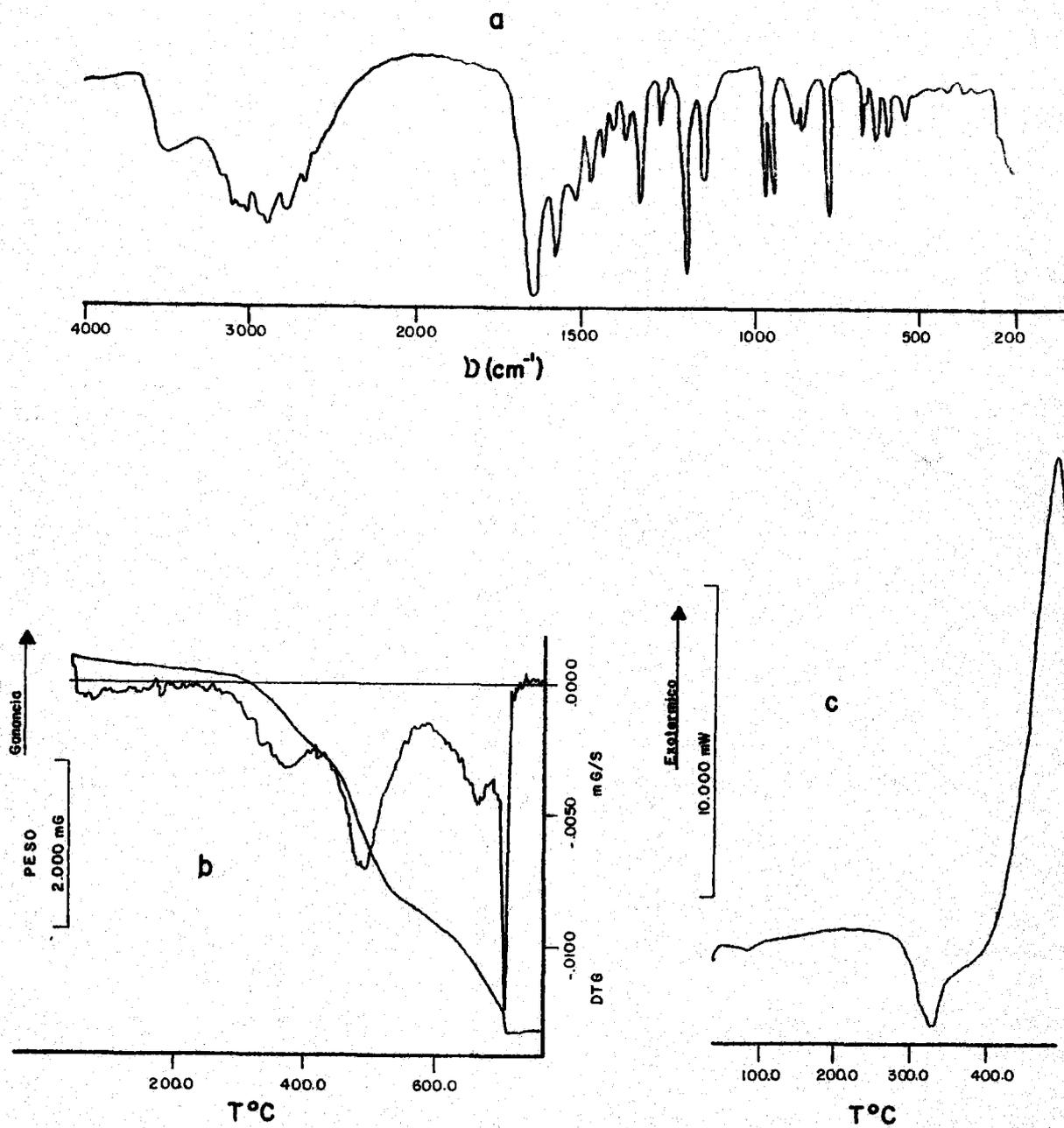
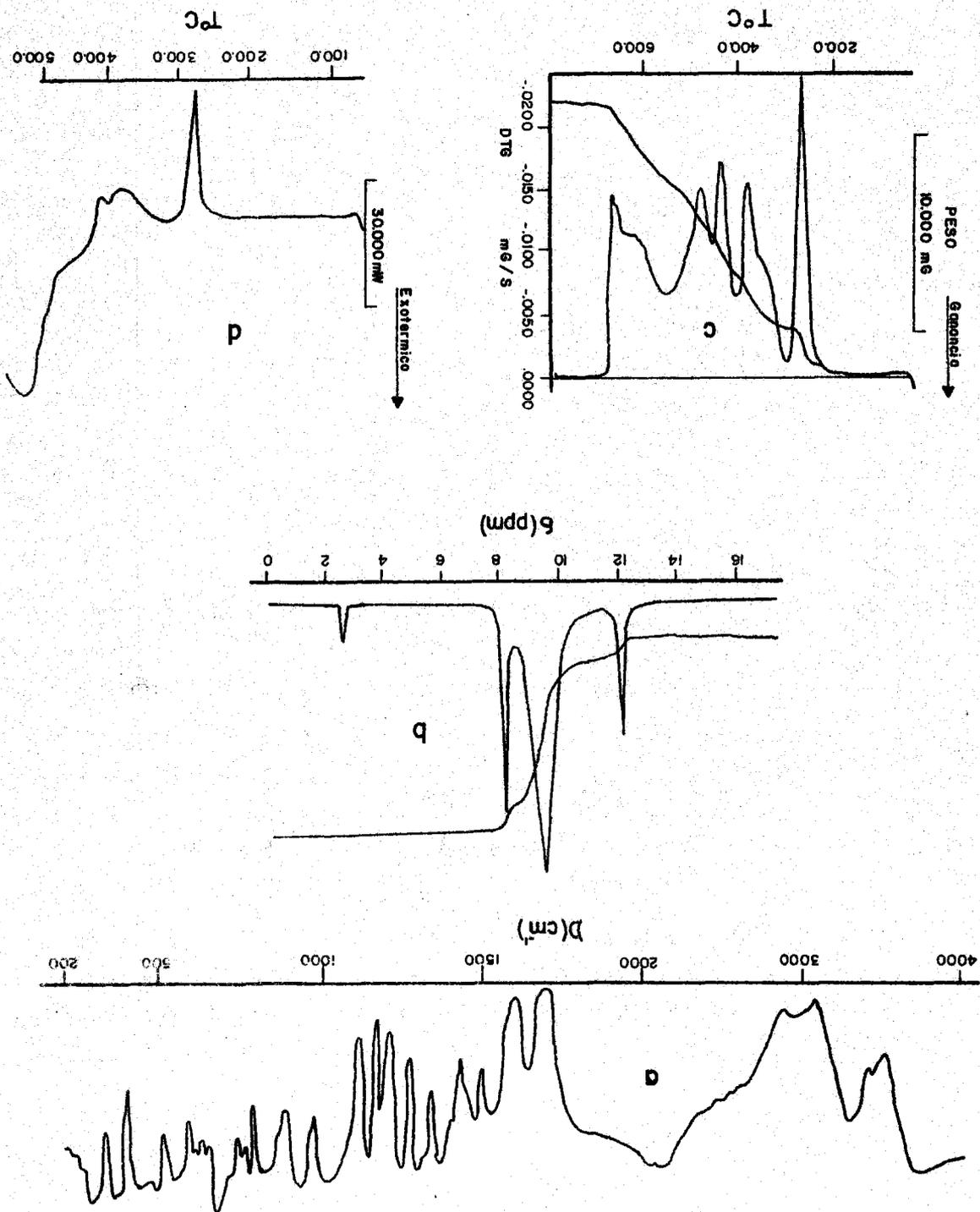


FIGURA 4.61.- Cd (TX)_2 . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

FIGURA 4.62.- Cd(TXH)₂Cl₂. a) Espectro I.R., b) Espectro de ¹H-RMN, c) Diagrama de A.T.G., c) Diagrama de C.D.S.



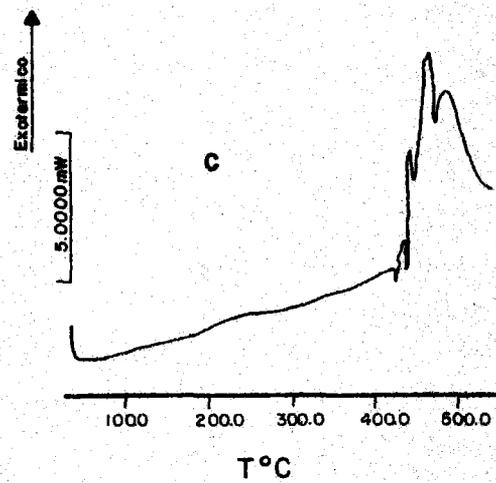
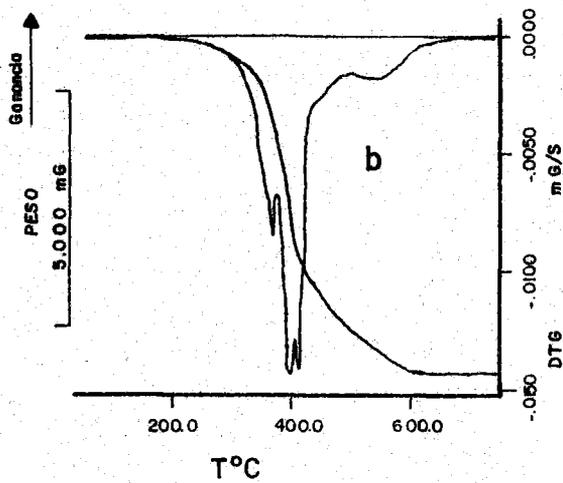
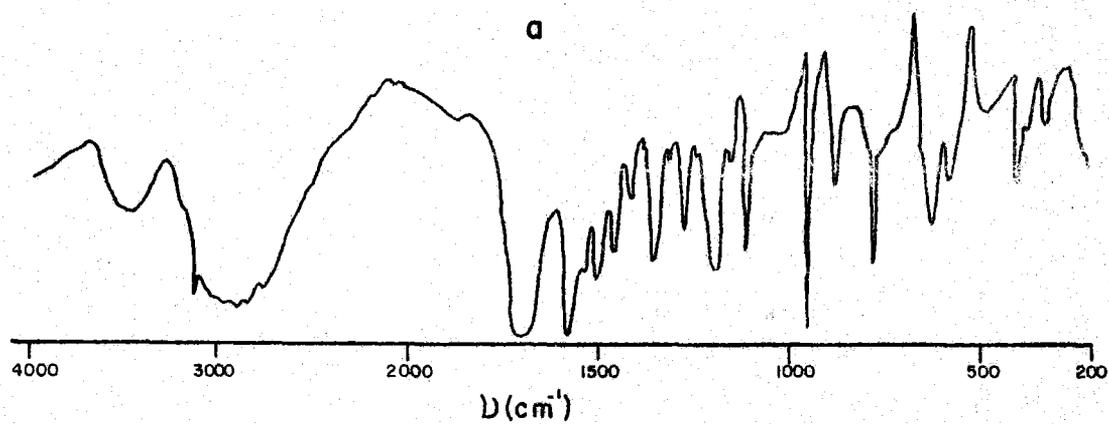


FIGURA 4. 63.- Hg (TXH) Cl₂ . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

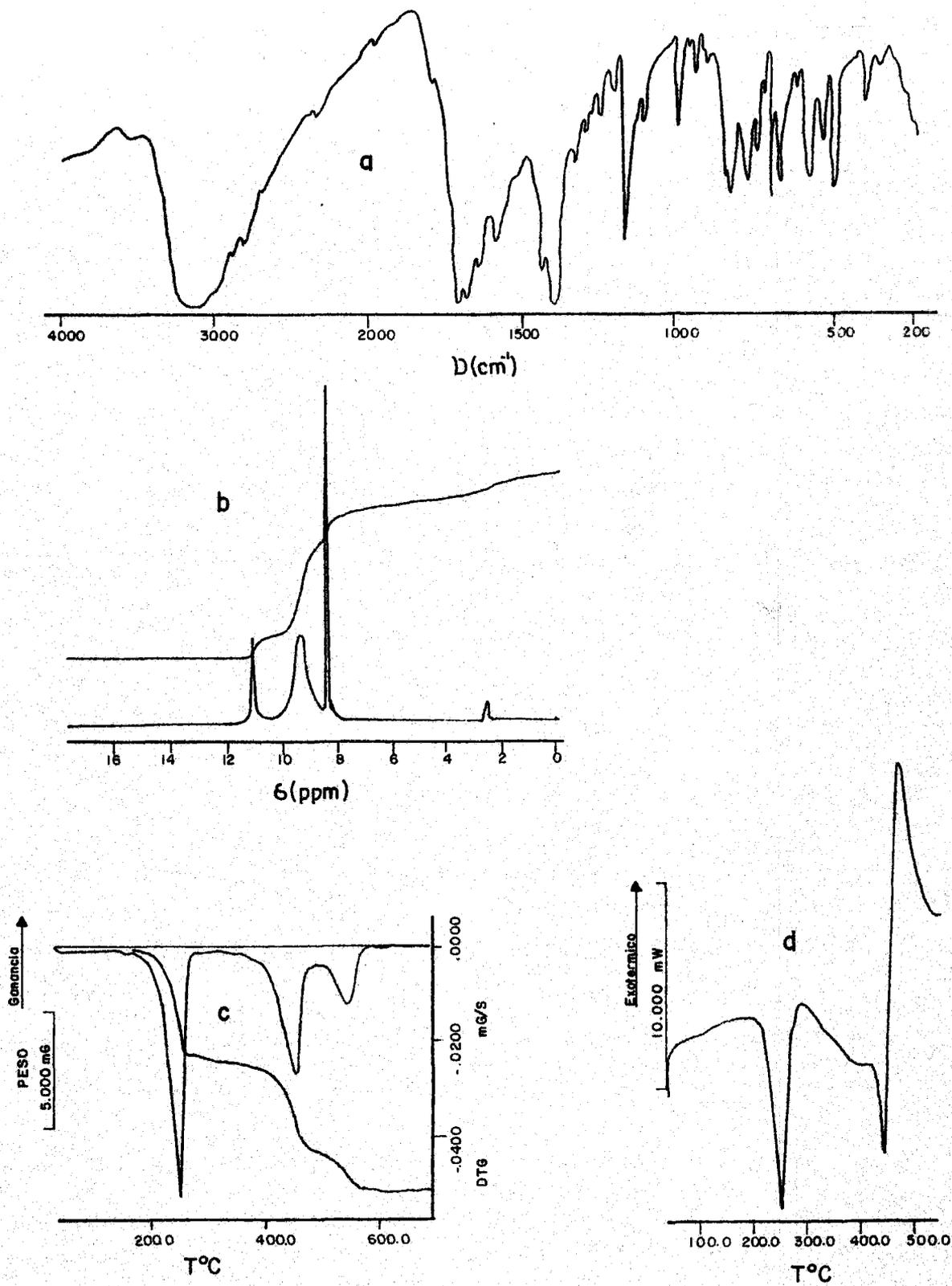


FIGURA 4.64.- $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$. a) Espectro I.R., b) Espectro de ^1H -RMN, c) Diagrama de A.T.G., d) Diagrama de C.D.S.

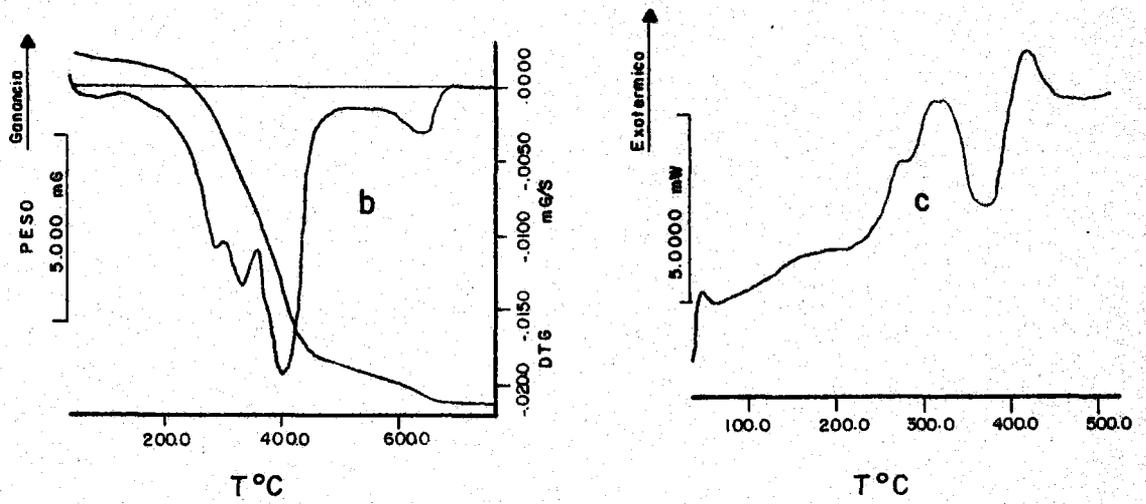
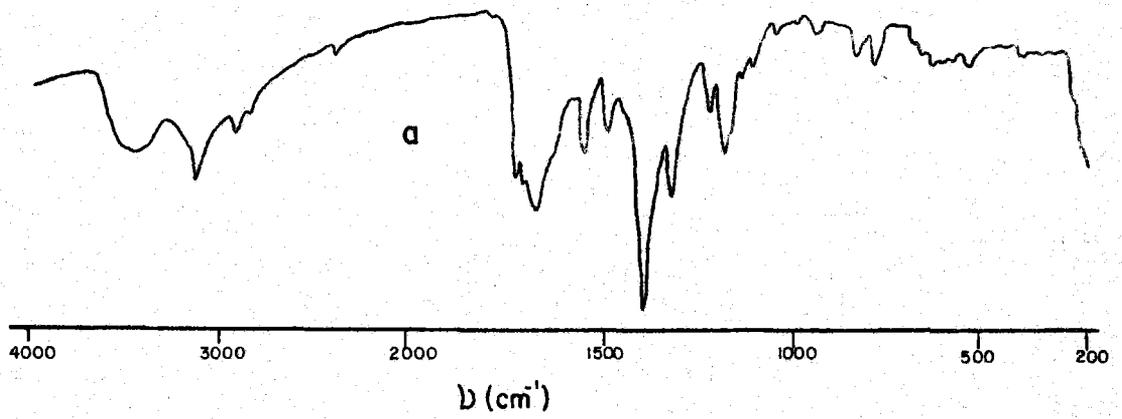


FIGURA 4. 65.- $\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

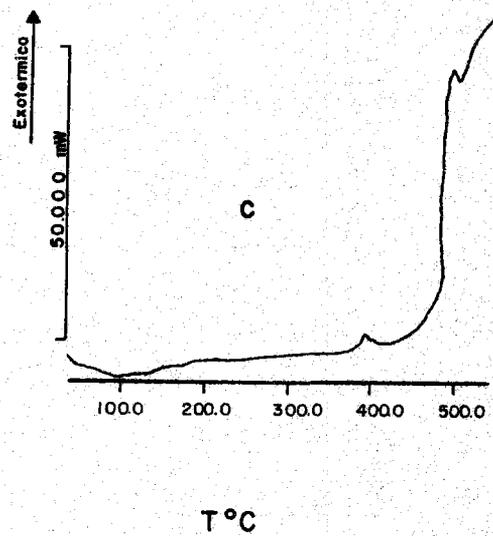
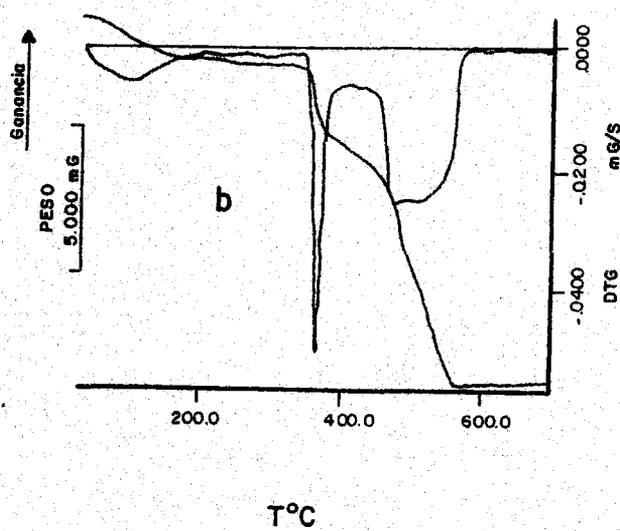
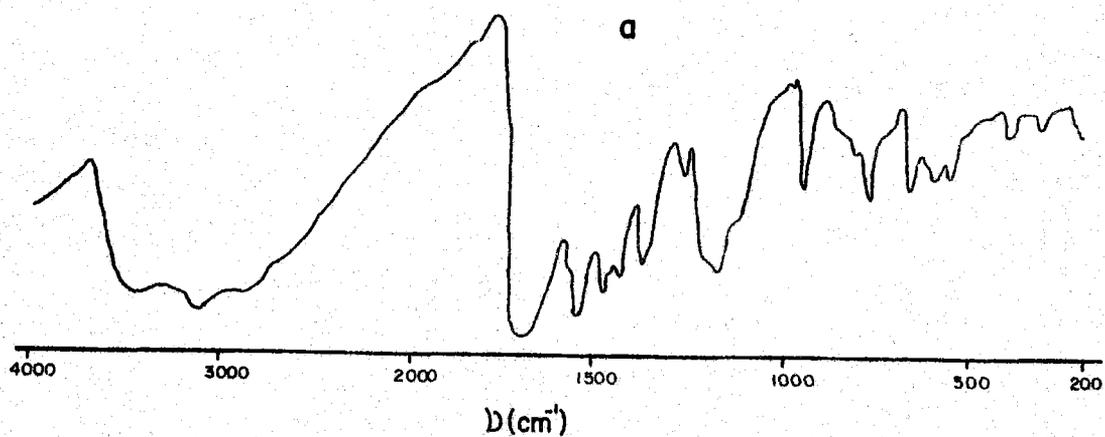


FIGURA 4. 66.- $\text{Pd(TXH)}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

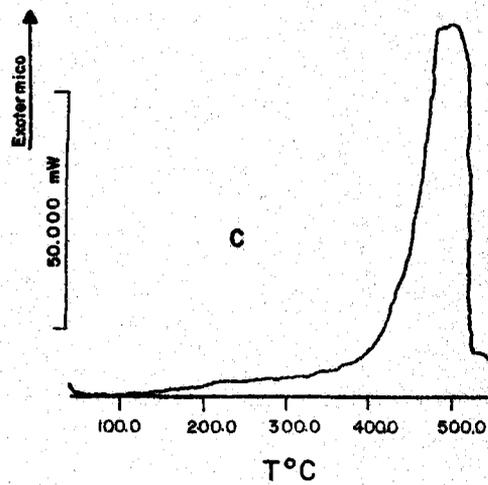
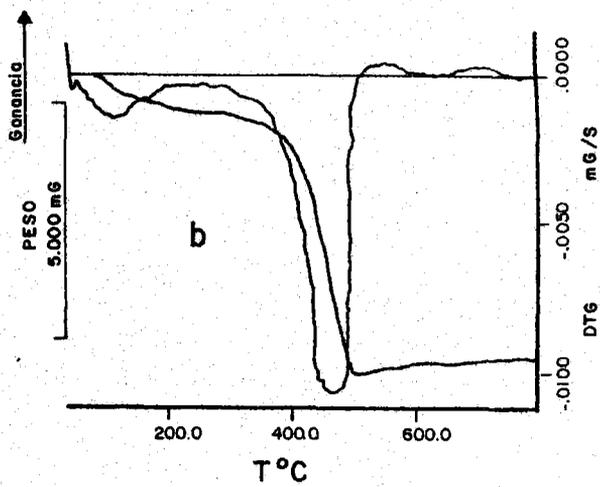
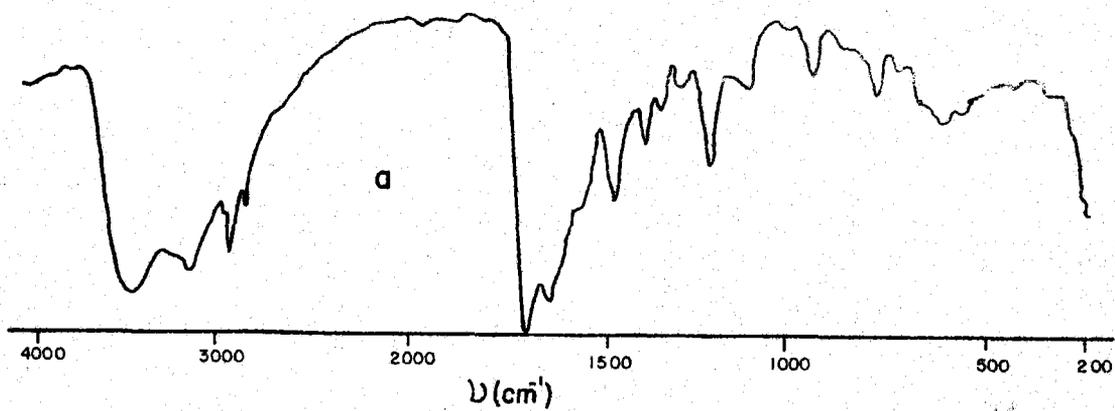


FIGURA 4.67.- $\text{Rh}(\text{TX})_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

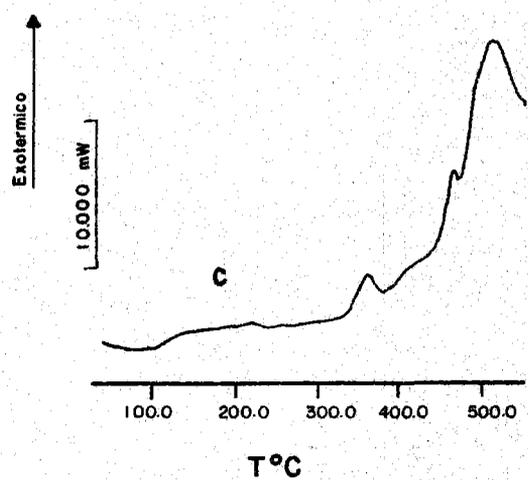
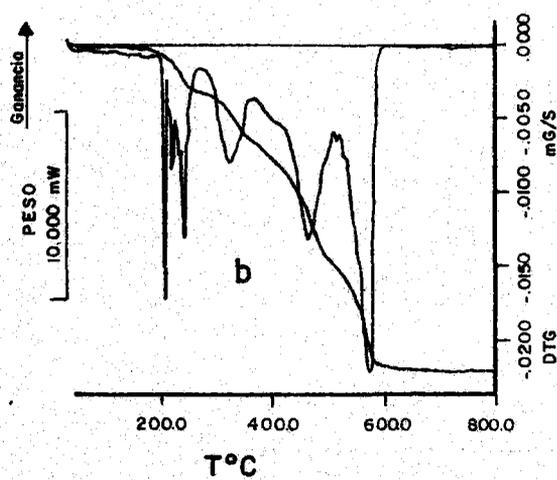
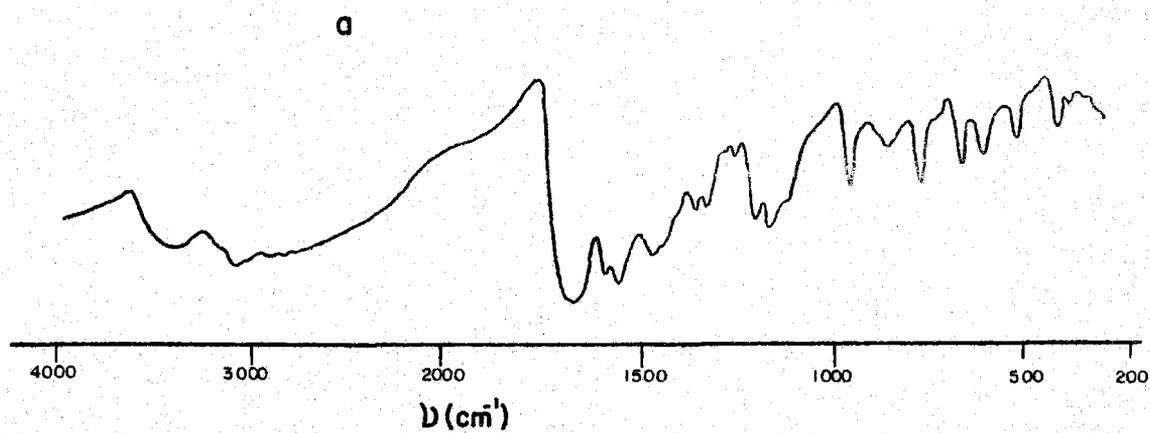


FIGURA 4.68.- Au (TX) Cl_2 . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

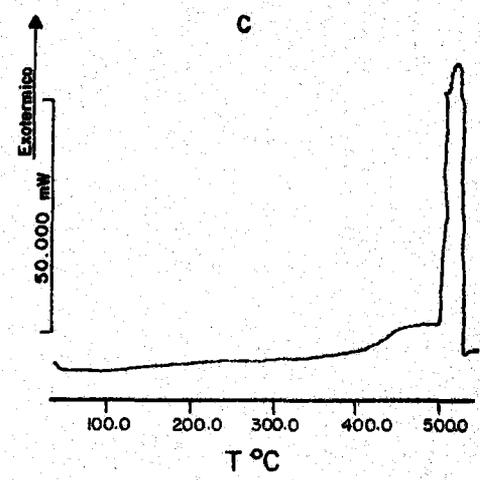
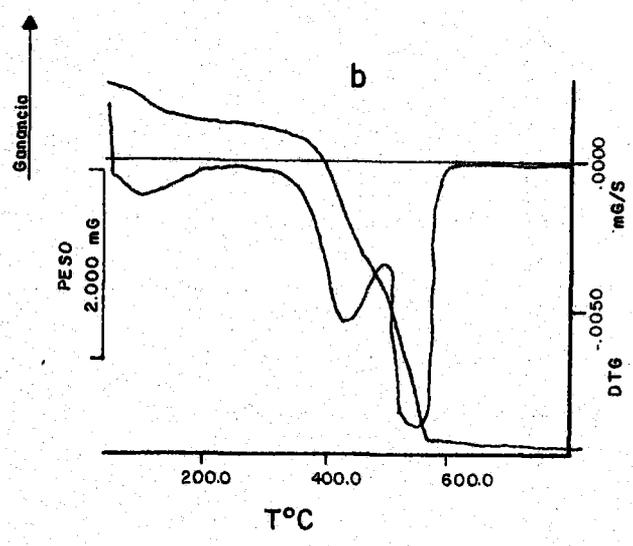
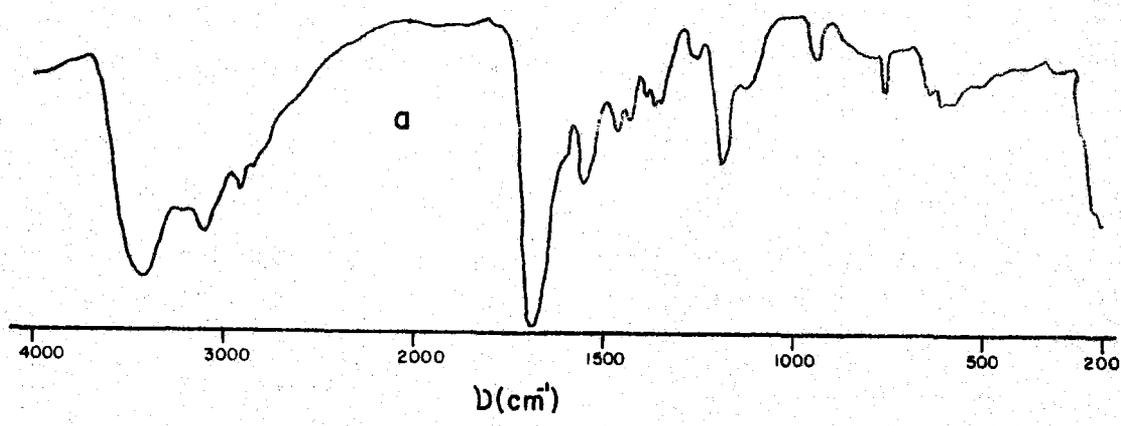


FIGURA 4.69.- $Pt(TX)_2Cl_2 \cdot H_2O$. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de A.T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

En este apartado, se analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo del presente trabajo y que han quedado expuestos en el capítulo anterior de esta memoria.

5.1.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LOS LIGANDOS

Como ya hemos indicado anteriormente, de los tres ligandos utilizados en el presente trabajo, las dos bases pirimidínicas han sido sintetizadas por nosotros, siguiendo los métodos descritos en la bibliografía (126-130) (145), mientras que la 2-tio-xantina fue suministrada por la casa Sigma. Estos tres ligandos fueron caracterizados previamente utilizando las técnicas expuestas en los apartados 4.1.2 a 4.1.5.

5.1.1.- ANALISIS QUIMICO.-

Los datos de análisis químico obtenidos para la 2-tio-xantina han confirmado su elevado grado de pureza.

Por lo que se refiere a las bases pirimidínicas, las correspondientes especificaciones analíticas aparecen recogidas en el apartado 4.1.1, en el que se puede comprobar la buena concordancia existente entre los valores experimentales y los calculados para las respectivas fórmulas moleculares de la 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH) y 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH).

Por otra parte, en el apartado 4.1.1 se recogen los resultados del análisis químico de la sal amónica del TANH y

del clorhidrato de la 2-tio-xantina. El primero de estos compuestos se obtuvo con objeto de mejorar la solubilidad en agua del TANH (que es muy baja) y poder trabajar más fácilmente con él en disolución acuosa, el segundo se aisló al tratar la 2-tio-xantina con HCl.

5.1.2.- ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS.-

En las Figuras 4.1 a 4.5 se han recogido los resultados obtenidos en la caracterización espectroscópica de los tres ligandos utilizados así como, los correspondientes a la sal amónica del TANH y al clorhidrato de la TXH, que serán objeto de discusión en el apartado siguiente.

5.1.2.1.- Espectros en la zona ultravioleta-visible.-

Los espectros uv-visible de las dos bases pirimidínicas presentan las bandas características de los derivados pirimidínicos. La posición de estas bandas y sus correspondientes asignaciones se indican a continuación (128,146-150):

	<u>MTH</u>	<u>TANH</u>	<u>S-TANH</u>
Cromóforo	575 (0,06)	--	542 (0,08) 488 (0,12)
$\pi \rightarrow \pi^*$	340 (22,4)	353 (23,8)	353 (23,8)
	277h (7,2)	246h(4,7)	246h(4,7)
	* 213 (12,8)	* 208 (14,7)	* 208 (14,7)

(*) Con reservas debido a las características técnicas del aparato.
Valores de pH en el registro de las curvas espectrales: 4,7(MTH);
5,0(TANH) y 5,7(S-TANH).

Entre paréntesis valores de coeficiente de extinción por 10^{-3} .

Las bandas sobre 240 y 210 nm, se pueden correlacionar, según Clark y Tinoco (146), con las bandas B_{2u} y B_{1u} de la pirimidina, que aparecen a 242 nm y 210 nm, respectivamente. Por otra parte, la gran intensidad de las bandas que se observan en la zona 340-350 nm, deben enmascarar la banda correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$, banda que de acuerdo con Mason (147) estaría prohibida por las reglas de selección puesto que involucrarían la transición de un electrón no enlazante desde un orbital híbrido sp^2 , en el mismo plano que el del anillo heterocíclico, a un orbital molecular deslocalizado, extendido a uno y otro lado de dicho plano (151).

En lo referente a las curvas espectrales de la 2-tioxantina y su clorhidrato, al ser sus disoluciones acuosas incoloras, no presentan máximos de absorción en la zona del visible. Sin embargo, en la zona del ultravioleta, ambos espectros presentan las bandas correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, cuyas posiciones e intensidades se indican a continuación:

<u>TXH</u>	<u>(THX₂) Cl</u>
283 (19,8)	282 (20,6)
228 (13,6)	229 (14,4)

ambas bandas se corresponden, de acuerdo con la bibliografía (146)(147)(152), con transiciones $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ y $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ del benceno.

Por otra parte, se han estudiado las variaciones que experimentan las curvas espectrales de las disoluciones acuosas de MTH, TANH y TXH en función del pH (Figuras 4.12 a 4.14).

En el caso de la curva espectral de la MTH (Figura 4.12), se puede observar que para valores de pH comprendidos

entre 1,8 y 12,1 las diferentes curvas espectrales presentan las siguientes características:

- a) La presencia de un punto isobéptico a 312 nm.
- b) La aparición de un ligero efecto hipercrómico, al aumentar el pH, en la banda centrada a 340 nm.
- c) La existencia de un efecto hipocrómico, al aumentar el pH, en la banda de 277 nm.

Por otra parte, y aunque no ha sido recogida en la presente Memoria la gráfica correspondiente a la variación que experimenta con el pH la curva espectral del MTH en la zona del visible, hay que indicar que se produce un desplazamiento hipsocrómico de la banda correspondiente al grupo cromóforo, a medida que aumenta el pH. Dicha banda pasa a 540 nm para valores de pH iguales a 12.1.

La presencia del punto isobéptico a 312 nm, sugiere la coexistencia de dos formas de equilibrio, una molecular y otra disociada.

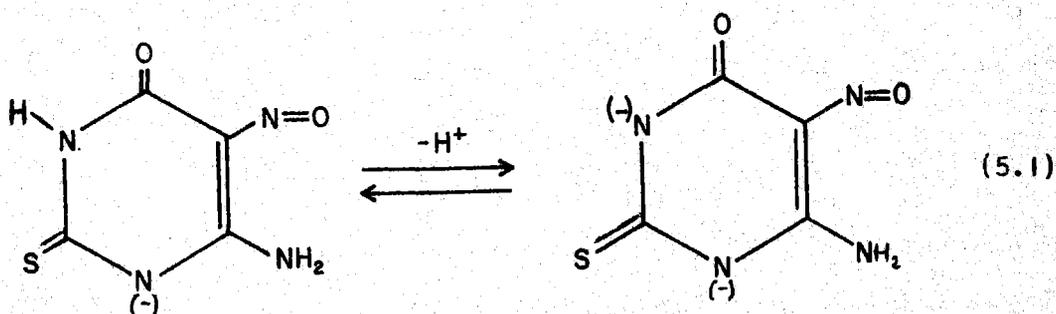
El estudio del efecto del pH sobre la curva espectral de los derivados TANH y MTH pone de manifiesto un comportamiento marcadamente diferente de dichos compuestos. Cuando se trabaja a valores de pH comprendidos entre 4,8 y 1,7 pueden observarse las siguientes particularidades en las curvas espectrales del TANH:

- a) Aparición de un punto isobéptico a 232 nm, que sugiere, la coexistencia en el medio de dos formas, una disociada y otra molecular.

- b) Un efecto hipsocrómico de las bandas centradas a 353 nm que pasa, para valores de pH iguales a 1,7, a 342 nm. Asociado a este efecto hipsocrómico va ligado un ligero efecto hipercrómico.
- c) Un aumento, en un caso, y respectivamente, una disminución en otro de la intensidad de las bandas a 246 nm (en forma de hombro) y 208 nm, al disminuir el pH.

Los resultados indicados en los apartados b y c, se ha podido comprobar que están en perfecto acuerdo con los indicados por Clark y Tinoco al estudiar la variación de la curva espectral del uracilo con el pH (146).

Para valores de pH comprendidos entre 5,7 y 10,2, las curvas espectrales de la TANH presentan como hecho más característico, la constancia de intensidad de todas sus bandas. Para valores de pH superiores a 10,2, se observa un ligero desplazamiento batocrómico de la banda centrada a 353 nm que pasa a 355 nm y la aparición de un punto isobéptico a 247 nm que indicaría la presencia de un equilibrio entre las formas:

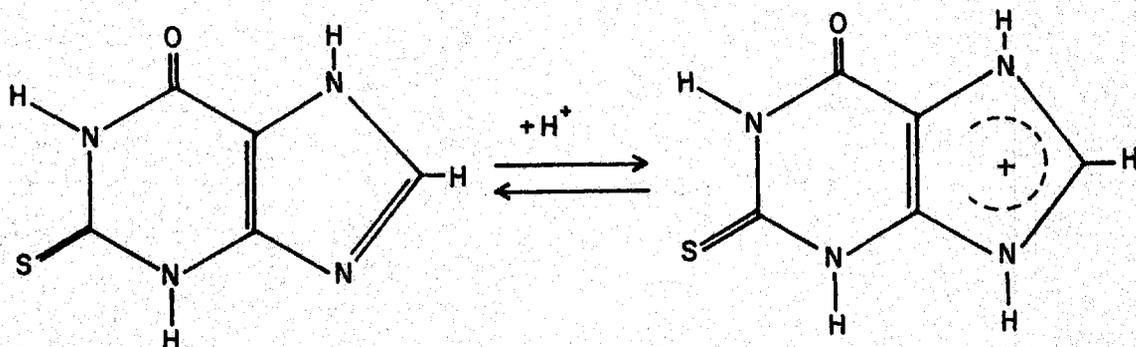


Estos resultados permiten, por otra parte, la asignación de la banda de 353 nm a la forma monoaniónica del TANH, y están en pleno acuerdo con los datos obtenidos a partir de medidas potenciométricas (véase el apartado 4.1.5.).

Finalmente, al estudiar la variación de la curva espectral de la sal amónica del TANH con el pH, se ha podido comprobar, la total coincidencia con los resultados obtenidos para el TANH, como cabría esperar, a la vista de las características ácidas del TANH.

En lo que respecta a la curva espectral de la 2-tioxantina los estudios en función del pH, han puesto de manifiesto los siguientes hechos:

- a) La aparición de un punto isobéptico a 238 nm, cuando se opera para valores de pH comprendidos entre 5,2 y 1,7. Esto sugiere la coexistencia en dichas condiciones de dos formas, una molecular y otra protonada, como se indica en el siguiente esquema:

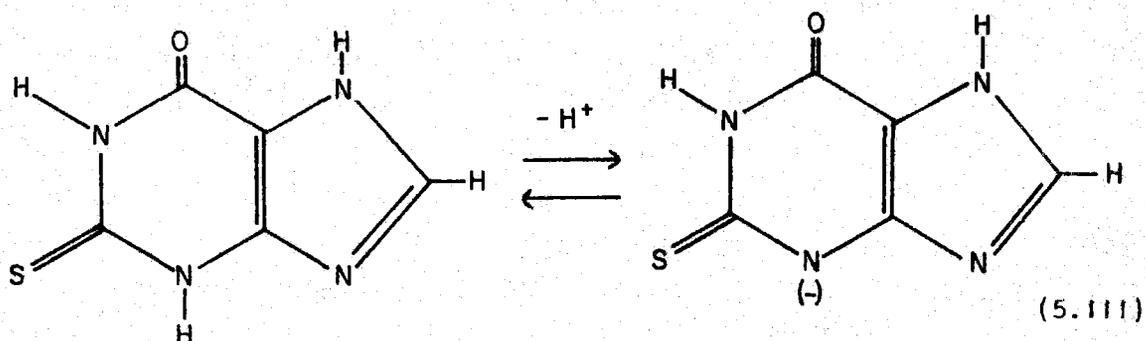


(5.11)

este resultado, concuerda plenamente con el encontrado por Colacio y col (153)(154) al estudiar la variación con el pH de la 1,3,8-trimetilxantina.

- b) Para valores de pH comprendidos entre 5,6 y 9,7, las curvas espectrales de la 2-tioxantina (Figura 4.14), presentan un nuevo punto isobéptico a

225 nm que sugiere según Izatt y col (155) la coexistencia de las dos siguientes formas en equilibrio:



Este proceso de ionización indica que el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno en posición tres es el que se pierde en primer lugar, hecho que han puesto de manifiesto también otros autores como Liechtenberg (156) y Lister (152) quienes han indicado que cuando en una purina el átomo de nitrógeno está unido a hidrógeno, es este último el que presenta mayor carácter ácido. Este hecho ha sido también confirmado en el caso de la xantina, mediante los estudios de R-X realizados sobre el xantinato sódico, que han puesto de manifiesto la ausencia del átomo de hidrógeno sobre el N₃ (157). No obstante, diversos autores como Cavaliere (158), Pfleiderer (159) e Izatt (62) han indicado que, como consecuencia de la disociación, la distribución de carga en el anillo pirimidínico de las especies iónicas no se conoce perfectamente, y, por lo tanto, podrían darse diferentes formas iónicas resonantes, en las que la carga negativa estaría o bien sobre el átomo de oxígeno unido al carbono en posición seis, o repartida entre los átomos de azufre u oxígeno unidos a C₂ y C₆, y, en todo caso, menos favorecida sobre el N₁.

No obstante, Bergman y col (160) utilizando la técnica de resonancia magnética de protón y basándose en los desplazamientos producidos en la señal correspondiente al hidrógeno unido al C_8 , para los aniones de diversas xantinas, han indicado que la primera ionización de la xantina tendría lugar por pérdida del hidrógeno unido al N_7 . Cabe destacar aquí, que en las investigaciones llevadas a cabo en nuestro Departamento hemos podido observar, asimismo, el diferente comportamiento frente a la disociación de los átomos de hidrógeno unidos a N_3 y N_7 , al estudiar algunos derivados de la xantina que presentaban bloqueadas las posiciones N_1 , N_3 y N_7 por grupos metilos (153).

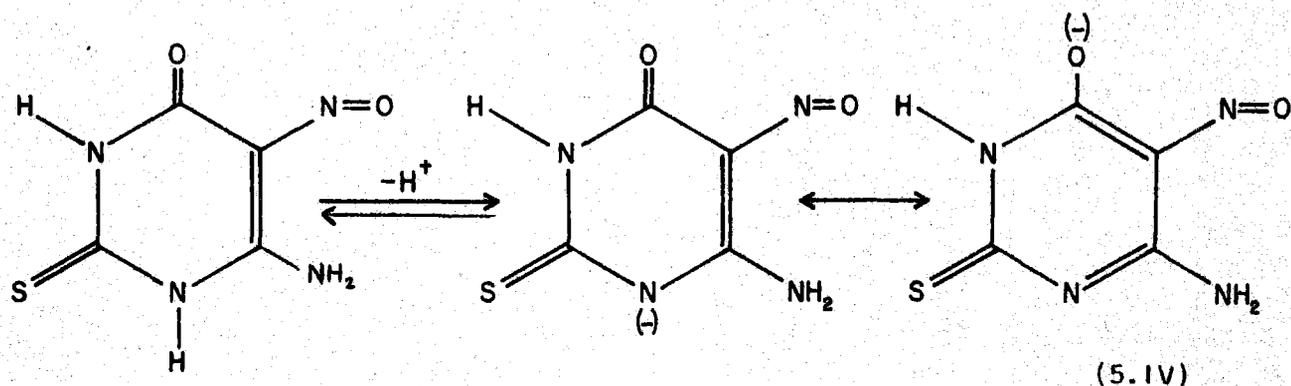
- c) Para valores de pH comprendidos entre 9,7 y 12,5, las curvas espectrales de la 2-tioxantina insinúan un nuevo punto isobéptico a 252 nm, que podría corresponder a la coexistencia de dos formas aniónicas en equilibrio, la segunda de ellas se formaría por pérdida del protón unido a N_7 . Esto estaría de acuerdo, como se verá más adelante, con los resultados obtenidos, al estudiar el diagrama de formas en equilibrio para la 2-tioxantina.
- d) Finalmente, al estudiar la variación de la curva espectral del TXH con el pH se observa también un ligero desplazamiento hipsocrómico, asociado con un efecto hipocrómico de la banda centrada a 283 nm.

5.1.2.2.- Espectros infrarrojos de los ligandos.-

En la bibliografía disponible hemos encontrado algunas referencias acerca de los espectros infrarrojos de los compuestos MTH y TANH. Así, por ejemplo, Nakashima (161-162) ha indicado las posiciones de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión ν (C=O) para el caso de la MTH y ν (N-H), ν (C=O), ν (N=O), y ν (C=S) para la TANH.

A partir de estos datos y de otros encontrados en la bibliografía para diferentes derivados de pirimidina y purina (128)(153)(163-170) se ha procedido a la asignación de las bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los derivados MTH, TANH, S-TANH, TXH y (TXH₂) Cl (Fig. 4.1 a 4.5).

De los datos de la Tabla 5.1 merecen un comentario especial las asignaciones efectuadas para la sal amónica del TANH. En el S-TANH, como consecuencia de la desprotonación ocurrida en el TANH, la carga negativa, podría deslocalizarse sobre diferentes átomos de dicha molécula; ahora bien, la mayor probabilidad la tendría la forma tautómera en la que la carga negativa estuviera soportada sobre el átomo más electronegativo (en este caso, el átomo de oxígeno).



El espectro infrarrojo de la S-TANH confirma plenamente lo anteriormente expuesto, ya que presenta con respecto al espectro I.R. de la TANH la desaparición de la banda corres-

TABLA 5.1

BANDAS DE ABSORCION EN EL INFRARROJO (en cm^{-1}) MAS CARACTERISTICAS DE LOS DIFERENTES LIGANDOS ESTUDIADOS

Compuesto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{S-CH}_3)$
MTH	-	3170 3010 2880	1680	1635	1560	1500	-	-	680
TANH	-	3200 3050 2860	1685	1640	-	1490	-	1170	-
S-TANH	-	3290a 3160 3070	-	1630	-	1495	1255	1170	-
TXH	3595 3445	3090 3000 2940 2890	1680	b	1575	-	-	1160	-
$(\text{TXH}_2)^+\text{Cl}^-$	-	3065 2970 2830	1685	1635	1595	-	-	1160	-

pendiente a ν (C=O) y la aparición de una banda asignable a ν (C-O) a 1255 cm^{-1} .

En lo que respecta al clorhidrato del TXH, su espectro I.R. muestra en la zona comprendida entre $3100\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ una fuerte y ancha banda en la que están englobadas las distintas bandas debidas a la vibración ν (N-H), lo que de acuerdo con Battistuzzi (171) sería indicativo de protonación.

Los desplazamientos hacia mayor número de onda que se producen en las bandas correspondientes a ν (C=O), ν (C=C) y ν (C=N), también son característicos de un proceso de protonación (que como hemos indicado anteriormente tiene lugar en N_9), ya que como consecuencia del mismo se produce un aumento en la densidad electrónica de los átomos de carbono adyacentes al átomo de nitrógeno que sufre dicha protonación (172-173).

Por otra parte, hay que indicar que los bajos números de onda a los que aparecen algunas de las señales correspondientes a ν (N-H) en los dos derivados pirimidínicos, sugieren una posible interacción por puentes de hidrógeno entre el oxígeno del grupo 5-nitroso y uno de los átomos de hidrógeno del grupo 4-amino.

Finalmente, y como complemento a estos estudios espectroscópicos, se han obtenido, en la zona de $650\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, los espectros I.R. de los cinco compuestos (MTH, TANH, S-TANH, TXH y $(\text{TXH}_2)\text{Cl}$), dispersados en polietileno de pureza espectroscópica (Figura 5.1), con el fin de disponer de suficiente información a la hora de caracterizar los compuestos de coordinación que se describen en esta Memoria.

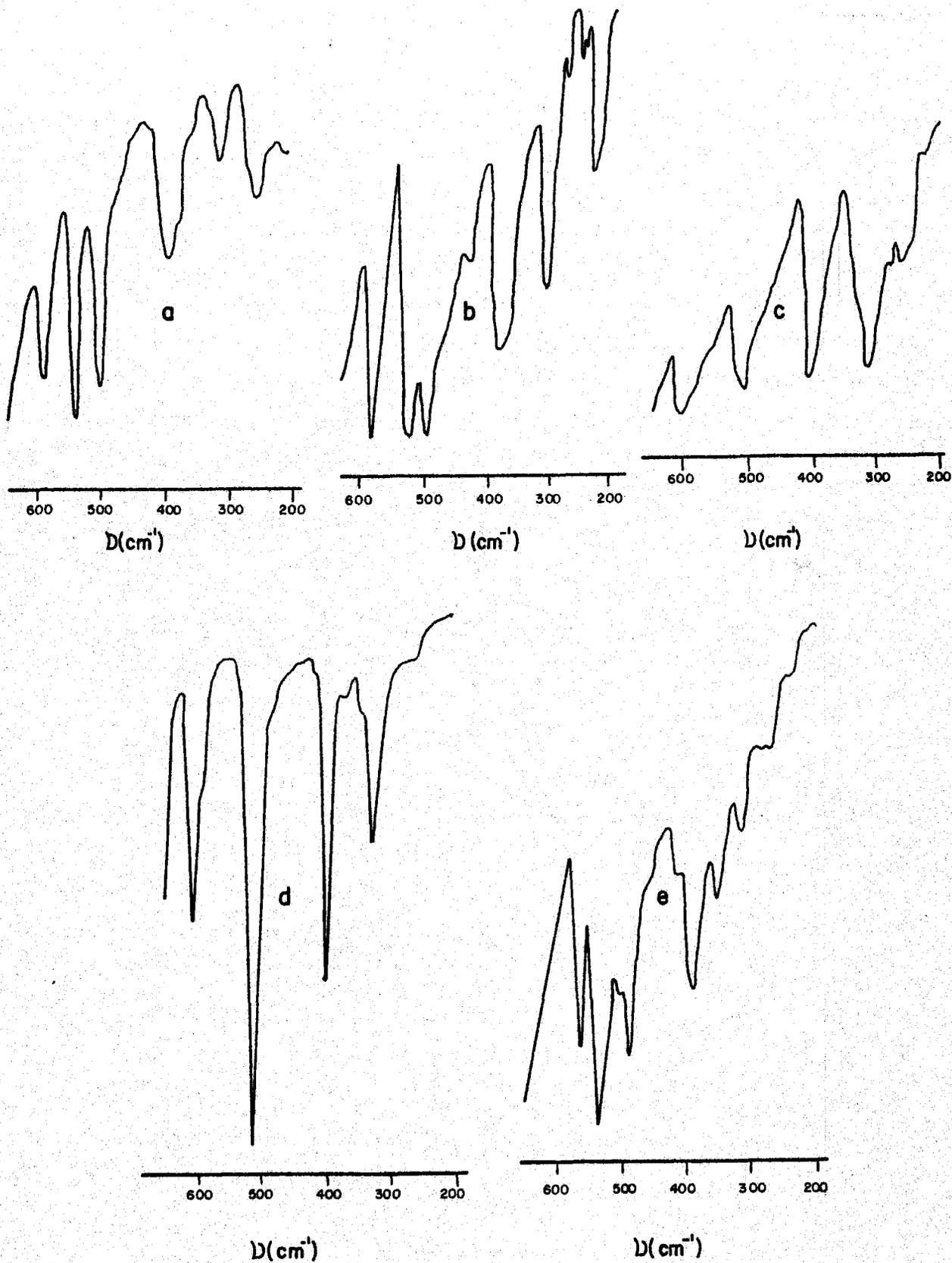


FIGURA 5.1.- Espectro I.R., en polietileno, de a) STANH, b) TANH, c) (TXH)Cl, d) TXH, e) FTH.

5.1.2.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones es una técnica muy útil a la hora de determinar la posición o posiciones por las cuales, ligandos de las características del MTH, TANH o TXH, se unen a un ion metálico, ya que como resultado de la coordinación se van a producir, en muchos casos, modificaciones apreciables en los espectros de resonancia magnética de protón de dichas bases.

Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de las citadas bases (excepto el correspondiente al TANH que no ha podido registrarse debido a su gran insolubilidad en los diferentes disolventes empleados), aparecen recogidos en las Figuras 4.1 a 4.5. A partir de estos espectros y teniendo en cuenta la información bibliográfica de resonancia magnética de protón disponible para diferentes derivados pirimidínicos y purínicos (128)(153)(174-180), se han realizado las asignaciones que aparecen en la Tabla 5.2.

TABLA 5.2

DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS (δ , ppm) PARA LOS DIFERENTES LIGANDOS ESTUDIADOS

Compuesto	$\text{N}_1\text{-H}$	S-CH_3	$\text{N}_3\text{-H}$	$\text{C}_4\text{-NH}_2$	$\text{N}_7\text{-H}$	$\text{C}_8\text{-H}$
MTH	12,75	2,60	--	9,10 11,30	--	--
TXH	12,40(2H)	--	a	--	b	8,10
$(\text{TXH}_2^+)\text{Cl}^-$	10,40	--	c	--	c	9,00

- a) Englobada en la señal del $\text{N}_1\text{-H}$
- b) No se observa
- c) Promediadas con la $\text{N}_1\text{-H}$ y el agua presente

Los resultados obtenidos para el MTH, están en buena concordancia con los de Rodríguez Melgarejo (128), en lo que respecta a las posiciones de las diferentes señales (12,7; 11,3 y 9,1 ppm). Sin embargo, por lo que se refiere a las asignaciones, creemos que no hay que descartar la posibilidad de la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares, entre los átomos de hidrógeno del grupo amino y el oxígeno del grupo 5-nitroso, lo que daría lugar a la no equivalencia de los hidrógenos de dicho grupo, lo que se manifestaría por el desplazamiento de la señal del que se encuentra formando dicho enlace de hidrógeno hacia campo más bajo (11,3 ppm).

En el caso del espectro de ^1H -RMN de la 2-tioxantina, los resultados encontrados están en buen acuerdo con los dados por Lichtenberg y col (181) quienes sólo reseñan la señal correspondiente al $\text{C}_8\text{-H}$ (8,04 ppm), que es la más sensible a los cambios estructurales que puedan producirse en el anillo imidazólico. Asimismo, nuestros datos coinciden razonablemente bien, con los de Twanmoh y col (175) que detectan las señales de los hidrógenos $\text{C}_8\text{-H}$ y $\text{N}_1\text{-H}$ a 8,05 y 12,20 ppm, respectivamente.

Por otra parte, al comparar los resultados propios para la TXH con los obtenidos en nuestro Departamento (154) para el caso de la xantina, se ha observado un desplazamiento hacia campo más bajo de las señales correspondientes a $\text{N}_1\text{-H}$, $\text{N}_3\text{-H}$ y $\text{C}_8\text{-H}$. La magnitud del desplazamiento, para el caso de la señal correspondiente al $\text{C}_8\text{-H}$, en nuestro caso, resultó ser de 0,20 ppm, que está en perfecta concordancia con el valor de 0,19 ppm dado por Lichtenberg y col (181). Estos desplazamientos hacia campo más bajo se deben al mayor efecto desapantallante del grupo $\text{C}=\text{S}$ frente al grupo $\text{C}=\text{O}$.

Finalmente, en el caso del clorhidrato de la 2-tioxantina los resultados obtenidos están de acuerdo con lo que cabría esperar

como consecuencia del desapantallamiento que sufre el H unido al C₈ debido al proceso de protonación en N₉. Por otra parte, el que sólo se observe, además de la señal anterior, una nueva señal a 10,4 ppm, podría justificarse en base a un proceso de intercambio de los hidrógenos unidos a nitrógeno con el agua que acompaña al disolvente.

5.2.- ESTUDIOS TERMICOS

Los diagramas de ATG, DTG y COS de los derivados MTH, TANH, S-TANH, TXH y (TXH₂)Cl aparecen reproducidos en las Figuras 4.1 a 4.5 y serán discutidos a continuación.

5.2.1.- MTH.-

Las curvas de ATG de la 4-amino-1,6-dihidro-2-metilto-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, realizado en una atmósfera dinámica de aire puro, muestra que esta base pirimidínica es estable térmicamente hasta 220°C; en este punto se inicia una fuerte pérdida de peso que paulatinamente se va haciendo más suave hasta los 700°C. A esta temperatura desaparece de forma completa la muestra puesta inicialmente en el crisol.

El diagrama de COS de la MTH presenta un fuerte efecto exotérmico a 244,2°C, en el que se desprenden 153 KJ.mol⁻¹ y corresponde a la pirólisis parcial de la MTH. Por encima de 250°C se observan nuevos efectos exotérmicos, no resueltos, debido a las características técnicas del equipo empleado.

Por otra parte, hemos registrado el diagrama de ATG de la MTH en una atmósfera dinámica de nitrógeno; los resultados obtenidos se recogen en el Apéndice de esta Memoria, (A-1). La diferencia más notable entre los diagramas de ATG

de la MTH realizados en aire y en H_2 , es que en este último caso, como era de esperar, la descomposición térmica de la MTH finaliza a temperaturas superiores ($\approx 850^\circ C$), hecho que puede tener gran importancia a la hora de interpretar los diagramas de ATG, de los diferentes complejos del MTH.

5.2.2.- TANH.-

Los diagramas de ATG, DTG y CDS de la TANH se han reproducido en la Figura 4.2.

El diagrama de ATG del TANH es muy similar, en su forma, al del MTH, presentando una fuerte pérdida de peso a partir de $250^\circ C$, que se suaviza a continuación, y, termina con la eliminación total de la muestra a $670^\circ C$.

La fuerte pérdida de peso de la muestra a $250^\circ C$, se corresponde, en el diagrama de CDS, con el efecto exotérmico centrado a $251,4^\circ C$, en el que se liberan 162 KJ.mol^{-1} . La similitud entre las energías de descomposición y las temperaturas a las que aparecen los efectos exotérmicos señalados para el MTH y TANH sugieren un proceso de descomposición térmica análogo para ambos.

Cuando se registra el diagrama de ATG del TANH en una atmósfera dinámica de nitrógeno, los resultados a que se llega (véase Apéndice A-2) son semejantes, en cuanto a la forma de los diagramas, si bien, en este caso, la descomposición no se completa hasta los $800^\circ C$, aproximadamente.

5.2.3.- S-TANH.-

En la Figura 4.4 aparecen representados los diagramas de ATG, DTG y CDS de la sal amónica de la TANH, y en el apéndice (diagrama A-3) se recogen las mismas curvas pero registradas en un atmósfera dinámica de nitrógeno (100 ml.min^{-1}). La semejanza entre los diagramas de ATG en aire y N_2 es manifiesta, presentando ambos un efecto intenso de pérdida de peso sobre 220°C , para posteriormente proseguir la pérdida de peso de una forma más suave hasta la total eliminación de la muestra, hecho que ocurre a 700°C en aire y 750°C en nitrógeno.

El diagrama de CDS de la S-TANH presenta a $232,7^\circ\text{C}$ un intenso efecto exotérmico, al cual va asociado una energía de 103 KJ.mol^{-1} , notablemente inferior a la encontrada en los diagramas de CDS del MTH y TANH, lo que unido a la menor proporción de pérdida de peso que se produce en el primer efecto del diagrama de ATG sugiere que, en este caso, el proceso de descomposición pirolítica del S-TANH parece transcurrir por una vía diferente a la que lo hacen el MTH y TANH.

5.2.4.- TXH.-

En la Figura 4.3 aparecen recogidos los diagramas de ATG y DTG de la 2-tioxantina registrados en atmósfera de aire. Dichos diagramas indican que la descomposición térmica de la TXH transcurre en tres etapas (picos del DTG a 420°C , 470°C y 660°C , respectivamente). La primera de dichas etapas se inicia a 355°C , y la última finaliza a 725°C , con la total eliminación de la muestra. Cuando se registra dicho diagrama en N_2 (véase Apéndice A-4), la temperatura a la que finaliza el proceso de descomposición térmica del TXH es superior a 850°C .

El diagrama de CDS del TXH, a diferencia de los tres casos anteriores, presenta un fuerte efecto endotérmico centrado a 401,6°C, que se ha asignado a la fusión de la muestra. Solapado con este efecto, aparece un intenso efecto exotérmico, debido al inicio del proceso de descomposición pirolítica de la TXH.

A partir del área del efecto endotérmico centrado a 401,6°C, se ha calculado la entalpía de fusión que resultó ser 58 KJ.mol⁻¹, valor excesivamente alto, debido al solapamiento, de dicho efecto con el exotérmico reseñado anteriormente y centrado a 490°C.

Asimismo, tanto en el diagrama de ATG como en el de CDS de la TXH, se observa que para temperaturas comprendidas entre 40 y 120°C aparece un ligero efecto de pérdida de peso (2,5%), y un efecto endotérmico de ($\Delta H = 18,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$), respectivamente. Ambos efectos se han asignado a la presencia de una cierta cantidad de agua en el TXH.

Al someter la muestra de TXH a un calentamiento a 110°C, en estufa, durante 1 semana, se produce la deshidratación del compuesto y un cambio en la coloración de la sustancia que pasa de color amarillento a rosa. Al registrar el diagrama de ATG de este compuesto (véase Apéndice A-4) se observa la desaparición del efecto de pérdida de peso inicial que presentaba la TXH, lo que indica que el producto comercial suministrado por la casa Sigma, contiene un 2,5% de su peso en agua.

5.2.5.- (TXH₂)Cl.-

El diagrama de ATG del clorhidrato de la 2-tioxantina indica que el mismo es estable térmicamente hasta 200°C. A esta temperatura, se inicia un efecto de pérdida de peso en el que

se elimina el 17,8% de la muestra original, valor que coincide plenamente con el calculado teóricamente, para la pérdida de una molécula de HCl (17,83%). Este supuesto viene corroborado por el efecto endotérmico, centrado a 237,1°C que se observa en el diagrama de CDS del $(\text{TXH}_2)\text{Cl}$, que debe corresponder a la eliminación del HCl. La energía encontrada para dicho proceso resultó ser de $54,9 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El clorhidrato del TXH una vez perdida la molécula de HCl, se transformaría en el TXH, hecho que puede fácilmente observarse si se comparan los diagramas de ATG y CDS del $(\text{TXH}_2)\text{Cl}$ y TXH para temperaturas superiores a 260°C. Por lo tanto, todo lo indicado en el apartado anterior para el TXH es válido aquí.

Finalmente, hemos de indicar que como complemento al estudio llevado a cabo sobre el $(\text{TXH}_2)\text{Cl}$, se ha registrado su diagrama de ATG, en atmósfera dinámica de nitrógeno ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Dicho diagrama aparece reproducido, junto a los anteriores en el **apéndice** de esta Memoria (diagrama A-5).

5.3.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LOS LIGANDOS MTH Y TANH

Los estudios polarográficos llevados a cabo sobre los ligandos pirimidínicos MTH y TANH han estado encaminados a determinar exclusivamente los valores de sus respectivos potenciales de semionda ($E_{1/2}$) y el número de electrones que intervienen en el proceso de reducción de cada uno de ellos, ya que ambas magnitudes nos van a ser de gran utilidad a la hora de determinar las constantes de estabilidad de los complejos que forman dichas bases pirimidínicas.

Con este fin, se registraron los polarogramas del MTH y TANH a diferentes valores de pH, reproduciéndose en la

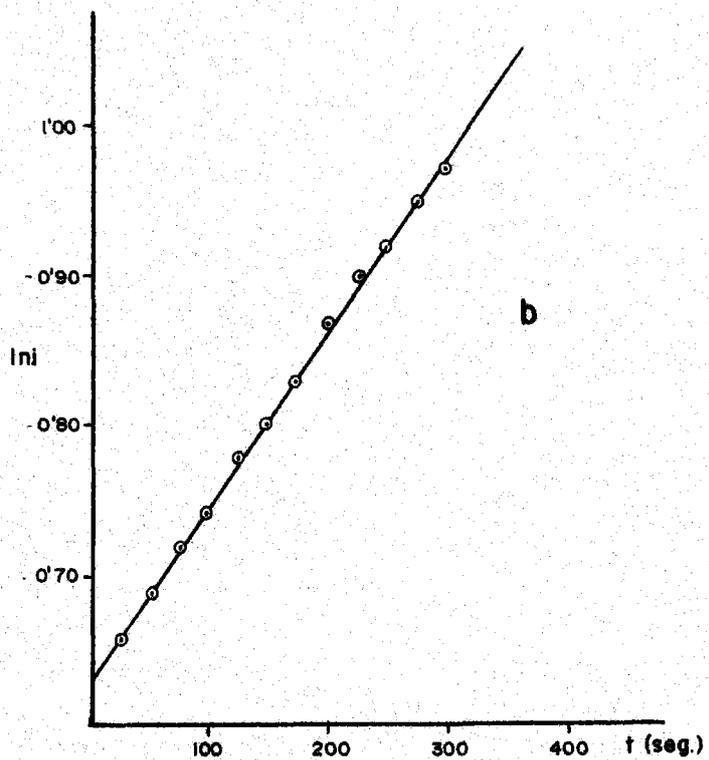
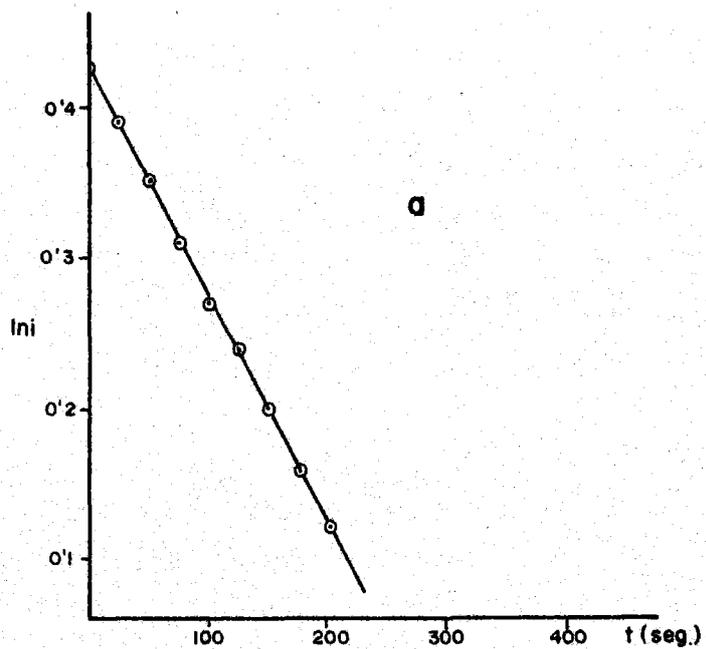


FIGURA 5.7.- Variación del I_{ni} con el tiempo de los derivados pirimidínicos a) MTH, b) TAMH.

Figura 4.6 los correspondientes a $\text{pH} = 3,6$. Los potenciales de semionda determinados, por el método de las tres tangentes, resultaron ser: $E_{1/2}(\text{MTH}) = + 54\text{mV}$ y $E_{1/2}(\text{TANH}) = + 74\text{mV}$.

Para determinar el número de electrones que intervienen en los procesos de reducción de ambas bases, se realizaron sendas microcolumbimetrías. Los resultados obtenidos se han recogido en la Figura 5.7. A partir de las pendientes de cada una de las rectas que aparecen en dicha Figura se han obtenido los siguientes valores:

$$n(\text{MTH}) = 1,20 \approx 1 \text{ electrón}$$

$$n(\text{TANH}) = 1,19 \approx 1 \text{ electrón}$$

5.4.- CARACTER ACIDO-BASE DE LOS LIGANDOS MTH, TANH Y TXH

Para determinar los valores de las constantes de disociación ácida de los compuestos MTH, TANH y TXH, se han aplicado los métodos potenciométricos de Bjerrum (132) y Robinson (133) a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas de los respectivos ligandos. Los valores de K_1 obtenidos, mediante el método de Bjerrum, cuando se opera a $I=0,1\text{M}$ y a temperatura variable, se han recogido en la Tabla 4.5, mientras que los calculados por el método de Robinson, figuran en la Tabla 4.9. Ambas series de valores presentan una excelente concordancia.

El examen de los datos recogidos en las Tablas 4.5 y 4.9 pone de manifiesto que los valores de K_1 para la MTH oscilan entre $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ (15°C) y $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C), mientras que los de K_2 varían entre $3,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ (15°C) y $9,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C). Estos valores de las constantes K_1 y K_2 sugieren que la MTH se comporta como un ácido dibásico muy débil, de una fortaleza análoga a la que presenta el 6-amino-2-bencilio-5-nitroso-6-oxo-3,4-dihidro-pirimidina (162).

En el caso del TANH, los valores de K_i , oscilan para K_1 entre $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (25°C) y $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C) y para K_2 entre $0,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ (25°C) y $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C). En este caso, el valor determinado para K_1 por nosotros, es ligeramente superior al encontrado por Nakashima y col (161) espectrofotométricamente ($\text{p}K_1 = 4,6$) y del orden de los que presentan los ácidos 1-metil-violúrico (183) y 1,3-dimetil-violúrico (184).

Finalmente, los valores de K_i , obtenidos para la TXH oscilan entre: $K_1 = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (25°C) y $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C); $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ (25°C) y $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C). En este caso, los valores determinados para K_1 son inferiores a los que presenta la xantina (62)(153), como cabría esperar, ya que, la presencia del grupo C=S en posición dos, desapantalla el átomo de hidrógeno unido al N₃, como ha sido puesto de manifiesto al discutir el espectro de resonancia magnética de protón del TXH.

5.4.1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS VALORES DE K_i

A partir de las constantes de disociación ácida, K_1 y K_2 , determinadas a diferentes temperaturas, es posible establecer la relación cuantitativa que existe entre dichas K_i y la temperatura, así como calcular las funciones termodinámicas ligadas a los procesos de disociación. Con este fin, se han representado en la Figura 5.2, los datos de las Tablas 4.2 a 4.4 en la forma $-\log K_i$ vs $1/T$. Las diferentes rectas que aparecen en dicha gráfica se han ajustado siguiendo el método de mínimos cuadrados y, a partir de los valores de la pendiente y ordenada en el origen, de cada una de ellas, se han calculado los correspondientes valores de entalpía (ΔH^*) y entropía (ΔS^*) de disociación; dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 5.3.

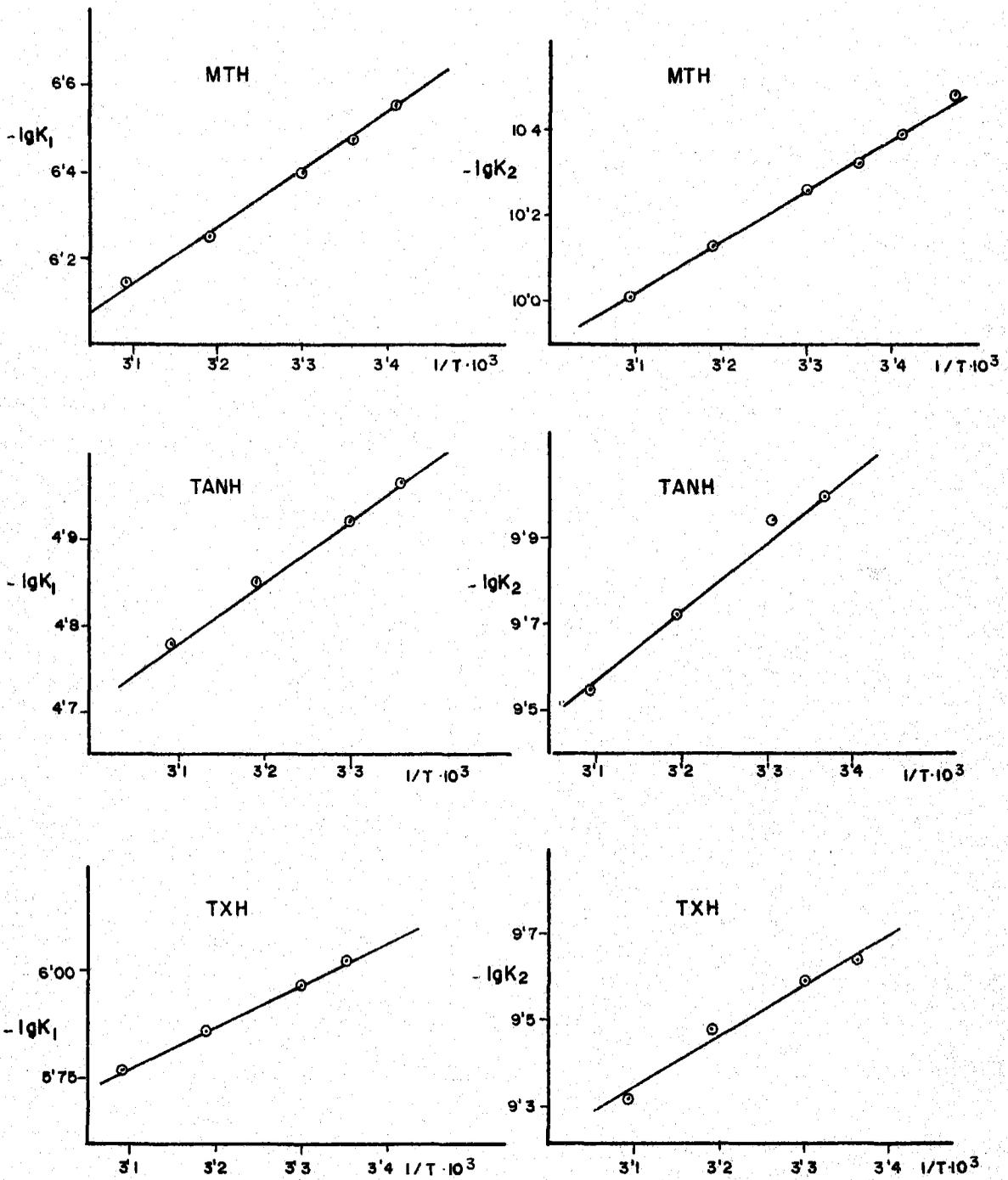


FIGURA 5.2.- Variación del $-\lg K_1$ del MTH, TANH y TXH, frente a $1/T$ ($I = 0,1M$ en $NaNO_3$).

TABLA 5.3

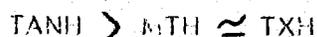
ENTALPIAS Y ENTROPIAS APARENTES DE DISOCIACION ACIDA
PARA MTH, TANH Y TXH

Compuesto	ΔH_1	ΔH_2	ΔS_1	ΔS_2
	(Kj . mol ⁻¹)		(j.K ⁻¹ . mol ⁻¹)	
MTH	22,1	23,1	- 49,5	- 119,3
TANH	12,5	37,6	- 52,0	- 65,9
TXH	18,4	22,4	- 53,2	- 108,8

Los valores de la Tabla 5.3 indican que los procesos de disociación de MTH, TANH y TXH transcurren en régimen endotérmico como cabría esperar para la disociación de un ácido débil. Los valores de ΔH_1 obtenidos para MTH y TANH son algo superiores a los encontrados por Moreno Carretero y col (185) al estudiar el proceso de disociación ácido del 6-amino-3-metil-5-nitroso-uracilo, mientras que el correspondiente a ΔH_1 determinado para la 2-tioxantina, es muy parecido a los obtenidos por Colacio y col (154) al estudiar los procesos de disociación ácida de la xantina ($\Delta H_1 = 20,5 \text{ Kj.mol}^{-1}$); 1,3,8-trimetil-xantina ($21,5 \text{ Kj.mol}^{-1}$) y 3,8-dimetilxantina ($15,6 \text{ Kj.mol}^{-1}$).

Por otra parte, como los valores de ΔH_1 están directamente relacionados con la fortaleza ácida de los diferentes ligandos estudiados, el TANH que, de los tres ligandos empleados, es el más ácido, presenta, como cabría esperar, el menor valor de ΔH_1 .

En lo que respecta a los valores de ΔH_2 , son mayores que los correspondientes a ΔH_1 y aumentan en el sentido:



A partir de la Tabla 5.3 se puede establecer que los procesos de disociación reseñados transcurren en régimen exoentrópico, lo cual es un hecho común que se presenta en compuestos análogos a los aquí estudiados, (155) y puede justificarse si se tiene en cuenta que en cada uno de ellos influyen principalmente, dos factores: En primer lugar, el aumento de entropía que produce la disociación en sí, y, en segundo lugar, la disminución de entropía, producida por el aumento de orden introducido en el sistema al solvatar los iones procedentes de la disociación. Hay que tener en cuenta que, de los dos iones, el anión al ser mucho más grande, es menos polarizante y, por lo tanto, su poder de solvatación será menor que el correspondiente al protón H^+ (186).

El examen de los valores de ΔS_1 reunidos en la Tabla 5.3 pone de manifiesto que en los tres casos considerados predomina el segundo de los efectos indicados. Esta observación viene corroborada por el comportamiento del sistema durante la segunda disociación, en la que se produce un anión dinegativo y un segundo protón, los cuales retendrán, a su vez, nuevas moléculas de disolvente, dando lugar a un descenso de los grados de libertad del mismo.

Algunos autores, basándose en los valores de ΔH y ΔS para el primer proceso de disociación de diferentes purinas, han intentado relacionar éstos con las posiciones de desprotonación (155). En nuestro caso, el valor de ΔS_1 calculado para la 2-tioxantina es muy parecido a los de la xantina ($-74,8 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) y teobromina ($-67,9 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), donde la primera disociación, se debe a la pérdida de un átomo de hidrógeno unido a un átomo

de nitrógeno del anillo pirimidínico, por lo que podríamos indicar de acuerdo con Christensen (155) que la 2-tioxantina se comporta en disolución como un ácido débil, perdiendo en su primera disociación el átomo de hidrógeno unido a N_3 ; esto, estaría totalmente de acuerdo con los resultados obtenidos a partir del espectro de resonancia magnética de protón de la 2-tioxantina.

Por otra parte, los valores encontrados para ΔS_1 en los derivados MTH ($-49,5 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) y TAMH ($-52,0 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) son prácticamente iguales a los de la TXH. Esto permitiría extrapolar las consideraciones anteriores al caso de estos dos derivados pirimidínicos.

En lo que respecta al valor de ΔS_2 encontrado para la 2-tioxantina ($-108,8 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), es muy parecido a los valores de ΔS_1 para la 3,8-dimetilxantina ($-117,2 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) y 1,3,6-trimetilxantina ($-104,7 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), donde la disociación tiene lugar por pérdida del hidrógeno unido al N_7 del anillo imidazólico; esto, sugiere que la segunda disociación de la 2-tioxantina, se debe a la pérdida del átomo de hidrógeno unido a N_7 , lo que estaría de acuerdo con lo indicado por Cavalieri y col (158).

5.4.2.- INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA SOBRE LOS VALORES DE K_i .-

Con objeto de poner de manifiesto la influencia que ejerce la fuerza iónica del medio sobre los procesos de disociación ácida de los tres ligandos estudiados, se registraron las curvas potenciométricas de disoluciones acuosas de los diferentes ligandos a diferentes temperaturas y valores de fuerza iónica. En el caso de la MTH, se utilizó disolución acuosa de concentraciones perfectamente conocidas ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) y en las que se varió la fuerza iónica entre 0,01M y 0,5M, así como la temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2 y aparecen representados en la Figura 4.5.

A partir de dichos datos se calcularon los valores del pK_1 que se recogen en la Tabla 5.4.

TABLA 5.4

INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA Y TEMPERATURA SOBRE EL VALOR DEL pK_1 PARA LA MTH.

Temperatura (°C) Fuerza iónica (mol.l ⁻¹)	pK_1			
	25	30	40	50
0,01	6,5	6,4	6,4	6,3
0,02	6,5	6,4	6,4	6,3
0,10	6,5	6,4	6,4	6,3
0,20	6,5	6,4	6,4	6,4
0,30	6,5	6,4	6,5	6,4
0,40	6,5	6,5	6,5	6,4
0,50	6,7	6,7	6,5	6,6

Los resultados recogidos en la Tabla 5.4 indican que el efecto de la fuerza iónica (I) sobre el pK_1 de la MTH, sólo es apreciable cuando aquélla alcanza valores elevados (del orden de 0,4 a 0,5M).

Con objeto de determinar el valor de la constante termodinámica de disociación K_1 de la MTH a fuerza iónica cero, se han representado los valores del $-\lg K_1$ del MTH frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica. Dicha representación, (Figura 5.3).

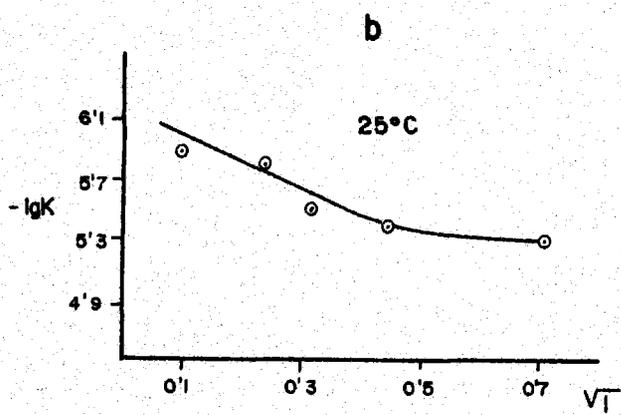
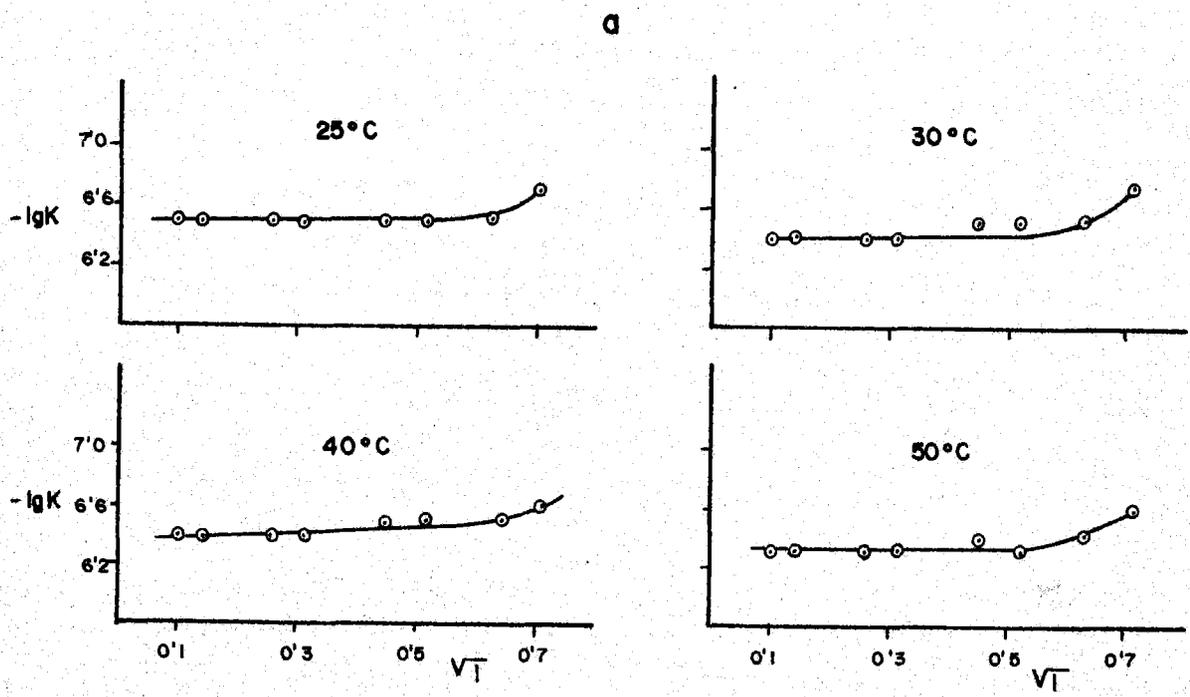


FIGURA 5.3.- Variación del $-\lg K_i$ con la fuerza iónica de los derivados pirimidínicos a) MTH, b) TANH.

conduce, en todos los casos a una línea recta, que extrapolada a fuerza iónica cero, permite obtener los valores de pK_1 (y a partir de éstos los de ΔG°) que se recogen en la Tabla 5.5.

TABLA 5.5

VALORES DEL pK_1 Y ΔG° PARA EL MTH A FUERZA IÓNICA = 0

Temperatura (°C)	pK_1	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)
25	6,5	37,1
30	6,4	37,0
40	6,4	38,2
50	6,3	38,8

Una vez determinados los valores de ΔG° , se procedió a calcular los de ΔH° y ΔS° , para lo cual se representó ΔG° vs T (Figura 5.4). De la pendiente y ordenada de la recta que resulta de dicha representación, se obtuvieron ΔS° y ΔH° , respectivamente, cuyos valores resultaron ser: $\Delta H^\circ = 14,2 \text{ Kj.mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 76,3 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Al estudiar la influencia que ejerce la fuerza iónica sobre la primera constante de disociación del TANH, se obtuvieron los resultados que se reseñan en la Tabla 4.3. En este caso, la influencia de la fuerza iónica se estudió para un solo valor de la temperatura (25°C). Los resultados de la Tabla 4.3 se han representado en la Figura 4.10. A partir de cada una de las curvas de la Figura 4.10 se determinaron los valores de K_1 para la TANH, a cada una de las fuerzas iónicas empleadas. Los resultados obtenidos se han representado en la Tabla 5.6.

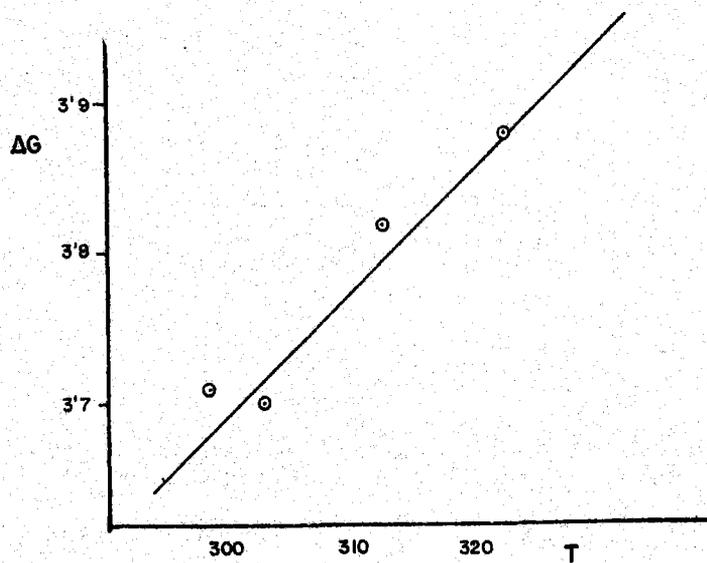


FIGURA 5.4.- Variación del incremento de energía libre con la temperatura del NiTiH.

TABLA 5.6

VALORES DE pK_1 Y ΔG° PARA EL TANH A $I=0$

Temperatura	pK_1	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)
25°C	6,1	34,8

Una vez conocidos los valores de K_1 y K_2 para cada uno de los ligandos estudiados, se pueden realizar con ellos, una serie de estudios teóricos encaminados a justificar algunos de los hechos observados experimentalmente.

Un primer paso en esta dirección consiste en la construcción de los diagramas de distribución de las distintas especies que pueden presentar los diferentes ligandos en función del pH de la disolución. Para ello, se ha operado según se describe en la bibliografía (187)(188), obteniendo los diagramas de distribución que aparecen en las Figuras 5.5 y 5.6.

Del diagrama de distribución para la MTH (Figura 5.5a) se desprende que la especie molecular de la MTH está presente en el intervalo de pH comprendido entre 1 y 8. También puede observarse que para valores de pH comprendidos entre 4,5 y 8, coexisten las formas MTH y MT^- , esto justificaría la existencia del punto isobéctico a 312 nm que aparecía al registrar, en medio ácido, la curva espectral de la MTH a diferentes valores de pH. Para valores de pH comprendidos entre 8 y 12 el diagrama de distribución de la Figura 5.5a indica la coexistencia en el medio de dos formas aniónicas MT^- y MT^{2-} , la última de las cuales, a pH=12 se encontraría presente en un 97%.

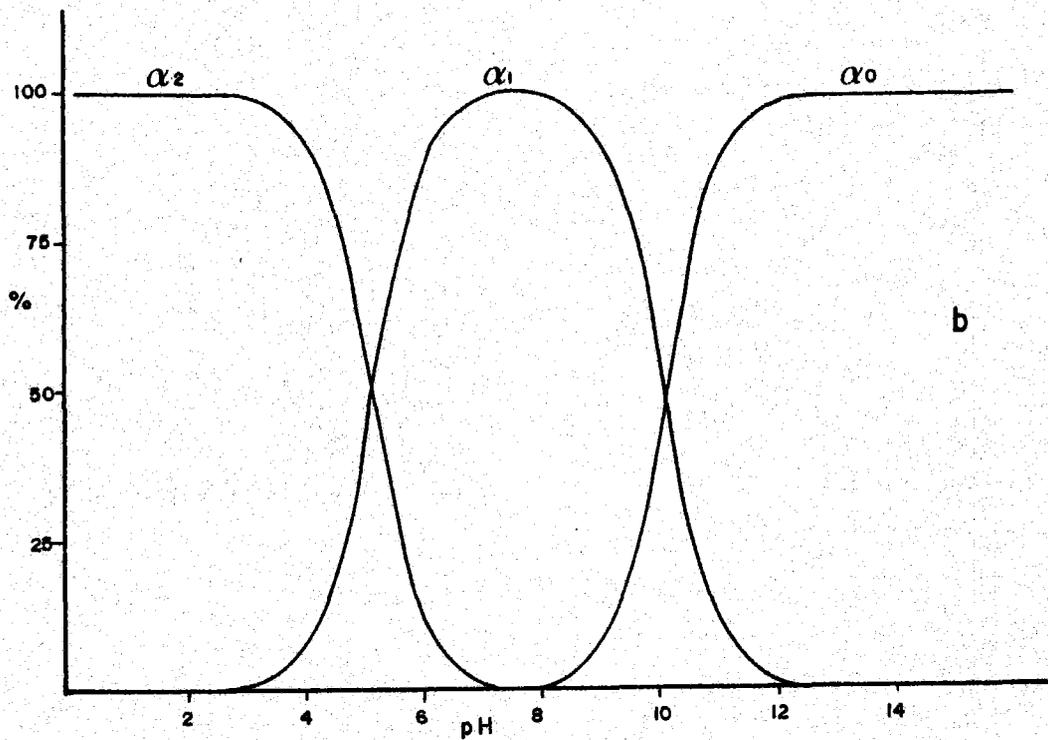
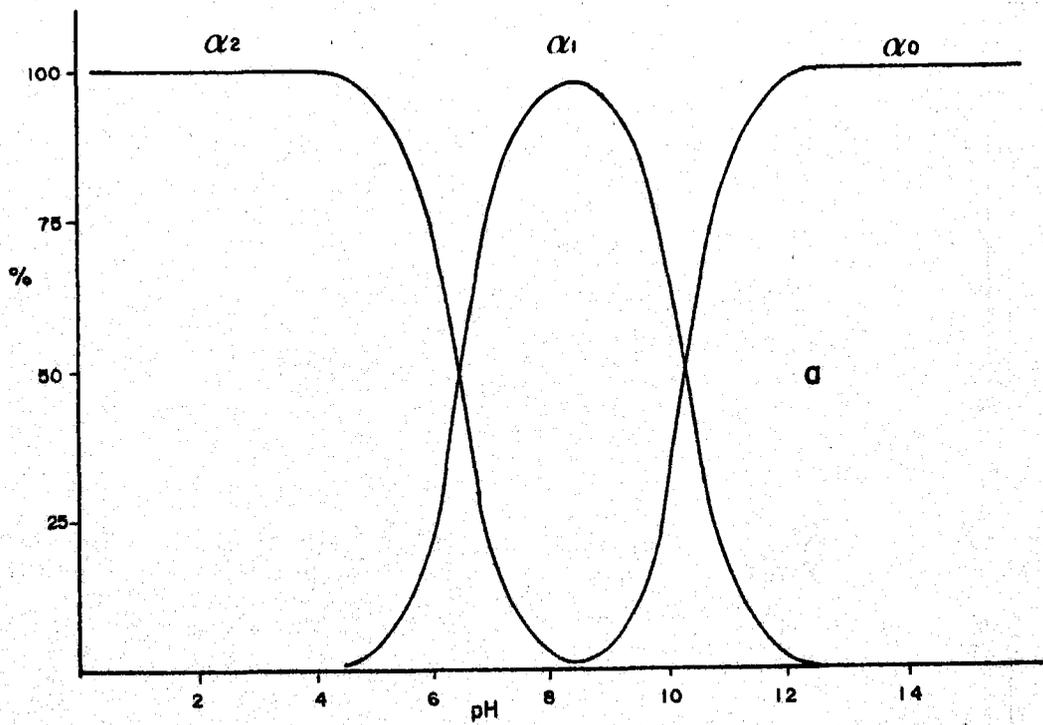


FIGURA 5.5.- Diagrama de distribución de las diferentes especies en equilibrio de los derivados pirimidínicos en función del pH. a) MTH; b) TANH.

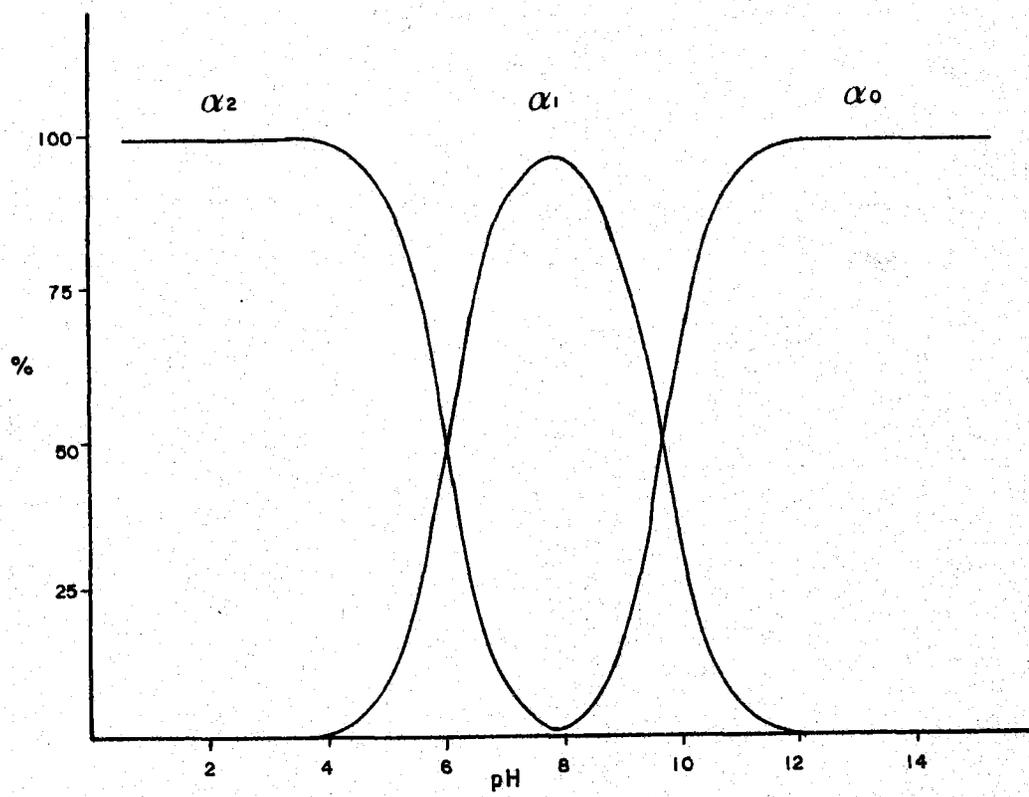


FIGURA 5.6.- Diagrama de distribución de las diferentes especies en equilibrio en función del pH de la 2-tioxantina.

Los diagramas de distribución para los dos ligandos restantes: TANH y TXH, también están en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos al estudiar la variación con el pH de las curvas espectrales de ambos ligandos (véase apartado 5.1.2.1).

Con los valores de α_i se puede conocer los porcentajes que existen, de cada una de las especies de los ligandos, en disolución acuosa de un determinado pH y, por tanto, si registramos el espectro ultravioleta de una disolución de cualquiera de los ligandos a dos valores de pH en los que coexistan dos especies: molecular y aniónica o dos especies aniónicas, podríamos resolver el espectro para cada una de ellas.

5.4.3.- CALCULO DE K_1 A PARTIR DE MEDIDAS ESPECTROFOTOMETRICAS

Como complemento al estudio potenciométrico anterior, se han determinado, mediante el método espectrofotométrico de Pease-Williams (134) los valores de las constantes de disociación de los tres ligandos. Las longitudes de onda utilizadas, en cada caso, fueron 340 nm(MTH), 242 nm(TANH) y 262 nm(TXH). A partir de los puntos de inflexión de las curvas representadas en la Figura 4.15 se obtuvieron los valores de K_1 que se dan a continuación:

MTH	$3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$
TANH	$3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
TXH	$1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

Los valores de K_1 encontrados por nosotros para el ligando TANH están en perfecto acuerdo con los determinados espectrofotométricamente por Nakashima (161).

5.5.- ESTUDIOS DE LAS INTERACCIONES METAL-LIGANDO EN DISOLUCION

De acuerdo con lo indicado en el apartado 4.2, los estudios llevados a cabo en disolución sobre las interacciones metal-pirimidina y metal-purina, se han centrado en dos aspectos concretos:

- a) Determinación de la relación estequiométrica metal-ligando.
- b) Cálculo de las constantes de estabilidad.

Para abordar el estudio del primero de los aspectos considerados se ha seguido, fundamentalmente, el método espectrofotométrico de Yoe-Jones; los resultados obtenidos se indicaron en el apartado 4.2.1.

El cálculo de las constantes de estabilidad de los diferentes complejos presentes en medio acuoso se ha realizado a partir de medidas potenciométricas y polarográficas.

5.5.1.- CALCULO POTENCIOMETRICO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Operando según se describe en el apartado 3.2.2, se obtuvieron los resultados indicados en las Tablas 4.10 a 4.17, que aparecen representados en las Figuras 4.18 a 4.25, a partir de las cuales se obtuvieron los valores de las constantes de estabilidad que se recogen en las Tablas 5.7 a 5.9.

A continuación, pasamos a discutir los resultados que se incluyen en dichas tablas.

TABLA 5.7

VARIACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS
DETECTADOS EN LOS SISTEMAS M^{n+}/MTH A 25°C Y FUERZA IÓNICA
VARIABLE ($NaNO_3$)

I (mol.l ⁻¹)	lg K ₁					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
0,01	5,90	-	4,99	6,29	-	-
0,02	5,86	-	4,98	6,28	-	-
0,06	5,78	4,62	4,82	6,11	-	-
0,10	5,80	4,59	4,70	5,91	3,90	4,11
0,20	5,72	4,41	4,62	5,87	-	-
0,50	5,44	4,26	4,45	5,53	-	-

TABLA 5.8

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DETECTADOS EN LOS SISTEMAS M^{n+}/MTH A FUERZA IONICA CONSTANTE (0,1M en $NaNO_3$) Y TEMPERATURAS VARIABLES

Temperatura (°C)	log K_1			
	Fe	Co	Ni	Cu
25	5,80	4,59	4,70	5,91
30	5,73	4,51	4,66	5,81
40	5,63	4,36	4,60	5,67

TABLA 5.9

VARIACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DETECTADOS EN LOS SISTEMAS M^{n+}/TXH A FUERZA IONICA VARIABLE Y TEMPERATURAS VARIABLES

Temperatura (°C)	I (mol.l ⁻¹)	log K_1	
		Zn	Cd
25	0,05	3,91	4,18
	0,10	3,89	4,10
	0,20	3,68	4,02
30	0,10	3,87	4,04
40	0,10	3,83	3,90

5.5.1.1.- Influencia de la fuerza iónica en los valores de las constantes de estabilidad de los complejos.-

Como puede observarse en las Tablas 5.7 y 5.9, los valores de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+}/MTH y M^{n+}/TXH decrecen, en todos los casos, a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, como evidencian las Figuras 5.8 y 5.9.

Este comportamiento estaría de acuerdo con lo indicado por Hückel (189), y otros autores (190)(191), ya que al aumentar la fuerza iónica del medio, lo que hacemos es acrecentar la atmósfera de carga negativa alrededor del catión, lo que, a su vez, se traduciría en una disminución en la tendencia del ion metálico a interaccionar con los ligandos (192).

Por otra parte, y procediendo de un modo análogo al descrito en el apartado 5.4.2, se han calculado los valores de $\log K_1$ por extrapolación a $I=0$ de la representación de $\log K_1$ frente a \sqrt{I} (Figuras 5.8, 5.9 y Tabla 5.10).

TABLA 5.10

CONSTANTES DE ESTABILIDAD TERMODINAMICA DE LOS COMPLEJOS
 M^{n+}/MTH A 25°C

Ión Metálico	$\log K_1$
Fe(II)	5,98
Co(II)	4,81
Ni(II)	5,06
Cu(II)	6,41

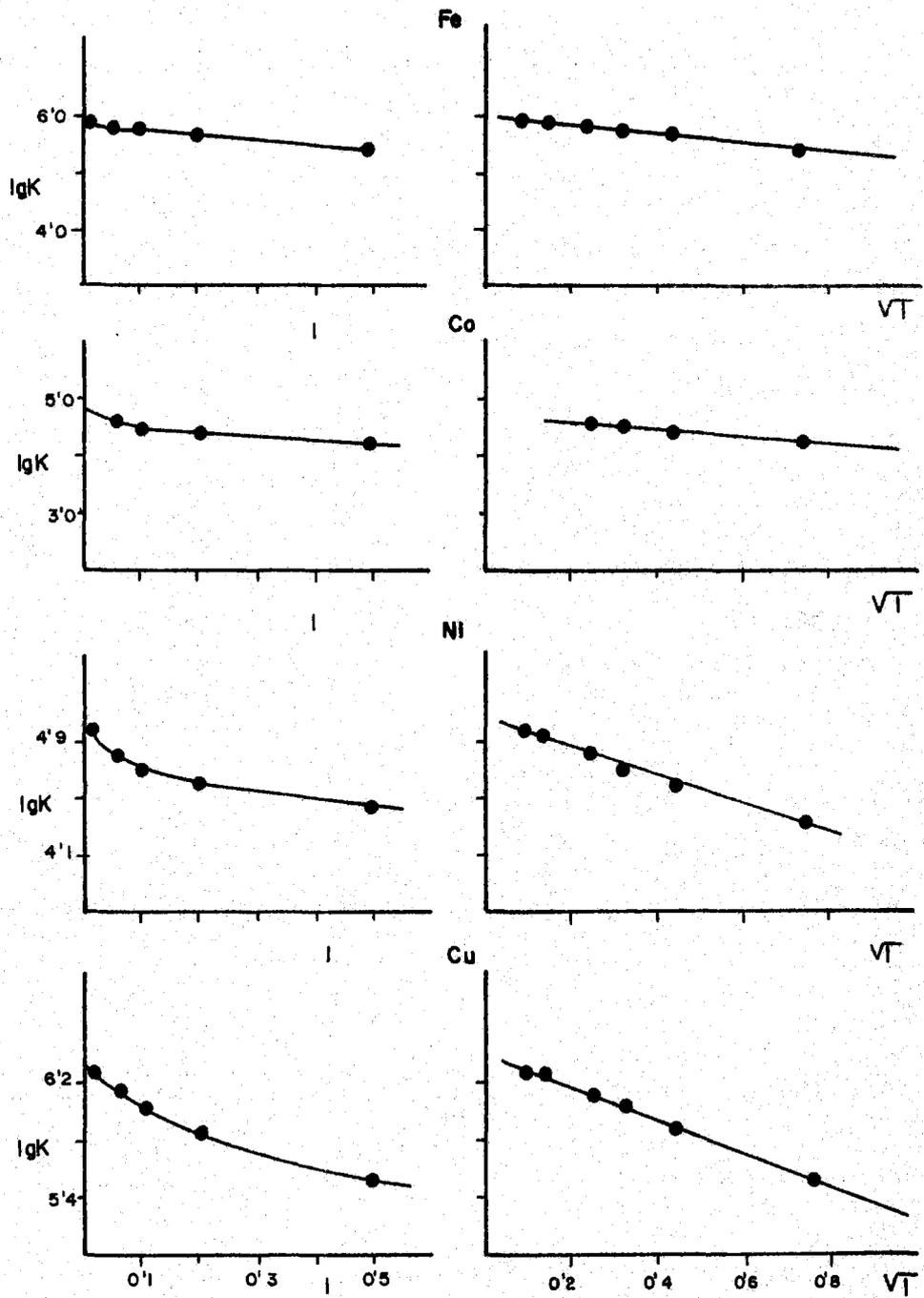


FIGURA 5.8.- Variación del $\lg K_{est}$ en función de I y de \sqrt{I} en el sistema M^{2+}/MTH .

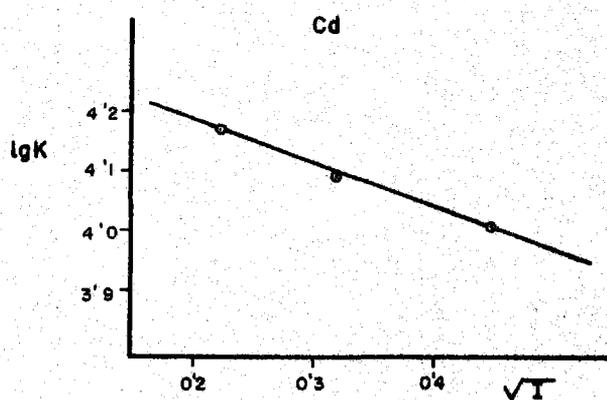
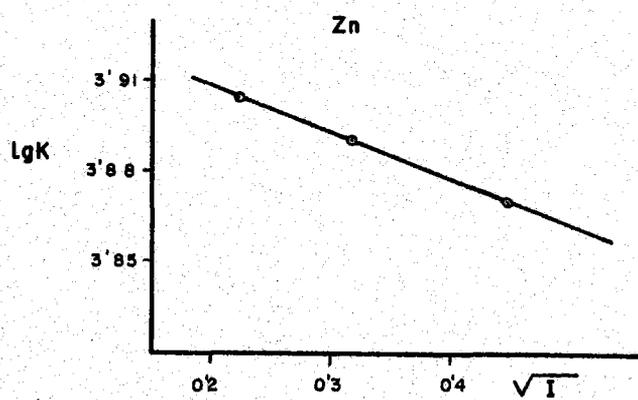
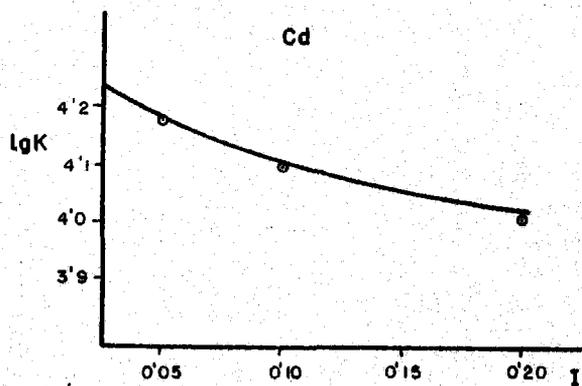
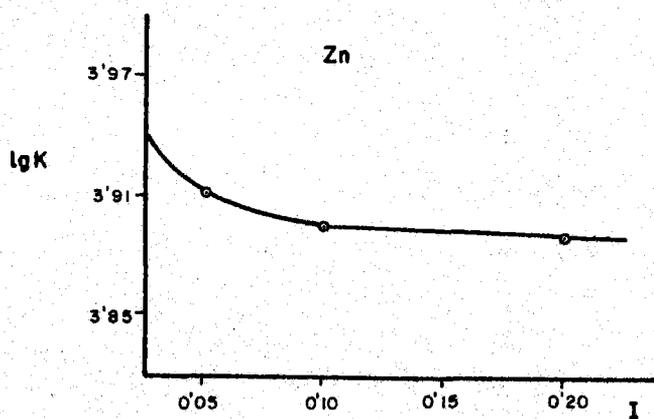


FIGURA 5.9.- Variación del $\lg K_{est}$ en función de I y de \sqrt{I} en el sistema M^{2+}/TXH .

TABLA 5.11

CONSTANTES DE ESTABILIDAD TERMODINAMICA DE LOS COMPLEJOS
 M^{n+}/TXH A 25°C

Ión Metálico	log K_1
Zn(II)	3,94
Cd(II)	4,33

Puede observarse que los valores de K_1 de los distintos complejos metálicos del MTH siguen el mismo orden de la serie de Irving-Williams (193) con la excepción del formado por el Fe(II).

A partir de los valores de K_1 se han calculado los valores de ΔG° asociados a la formación de los complejos antes citados, mediante la expresión $\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K$, obteniendo de esta forma los valores que se indican a continuación:

	<u>Ión Metálico</u>	<u>ΔG° (Kj.mol⁻¹)</u>
MTH	Fe(II)	- 34,1
	Co(II)	- 27,4
	Ni(II)	- 28,8
	Cu(II)	- 36,5
TXH	Zn(II)	- 22,5
	Cd(II)	- 24,7

Como puede observarse, en todos los casos $\Delta G^\circ < 0$, lo que significa que los procesos de complejación son espontáneos, para los compuestos citados.

5.5.1.2.- Influencia de la temperatura en los valores de las constantes de estabilidad de los complejos.-

En las Tablas 5.8 y 5.9 se han recogido los valores de la constante de estabilidad de los complejos identificados en los sistemas M^{n+}/MTH y M^{n+}/TXH a distintas temperaturas. A partir de los mismos y utilizando la relación lineal existente entre $\log K_1$ y T^{-1} (Figuras 5.10 y 5.11) se han calculado los valores de ΔH y ΔS mediante ajuste de los datos experimentales por mínimos cuadrados. Los resultados aparecen en la Tabla 5.12.

TABLA 5.12

ENTALPIA Y ENTROPIA DEL PROCESO DE FORMACION DE COMPLEJOS EN EL SISTEMA M^{n+}/MTH Y M^{n+}/TXH

Ión Metálico	ΔH (Kj.mol ⁻¹)	ΔS (j.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Fe(II)	- 18,9	47,2
Co(II)	- 25,9	0,8
Ni(II)	- 11,2	52,4
Cu(II)	- 26,7	23,3
Zn(II)	- 6,8	51,6
Cd(II)	- 24,0	- 2,1

Los valores de la Tabla 5.1 indican que con la excepción del complejo de Cd(II) con la TXH, la formación del resto de los complejos tiene lugar de forma exotérmica y endoentrópica; lo que sugiere que a bajas temperaturas se favorecerá el proceso de complejación. Asimismo, los valores positivos de ΔS , indican que como consecuencia de la complejación aumenta la entropía del sistema lo que podría ser explicado, suponiendo que los ligandos H₂H y TXH al coordinarse a los diferentes iones metálicos, lo hicieran en forma bis o polidentada.

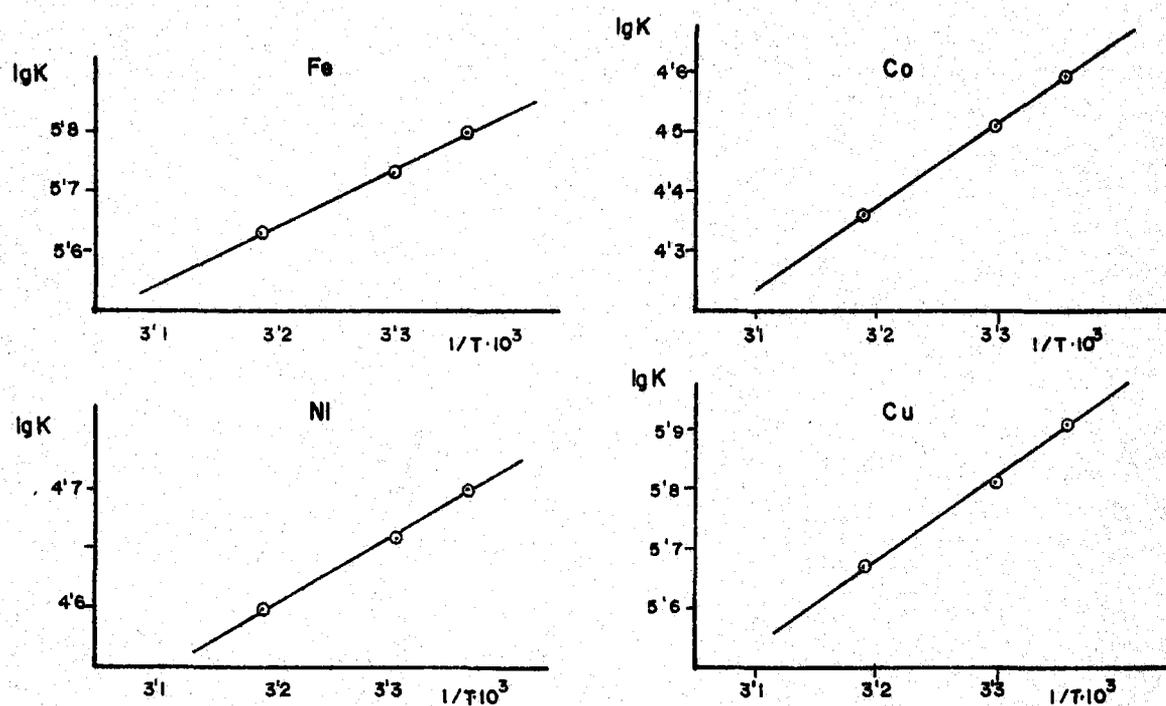


FIGURA 5.10.- Variación del $\lg K_{est}$ en función de $1/T$ en el sistema M^{2+}/H_2H .

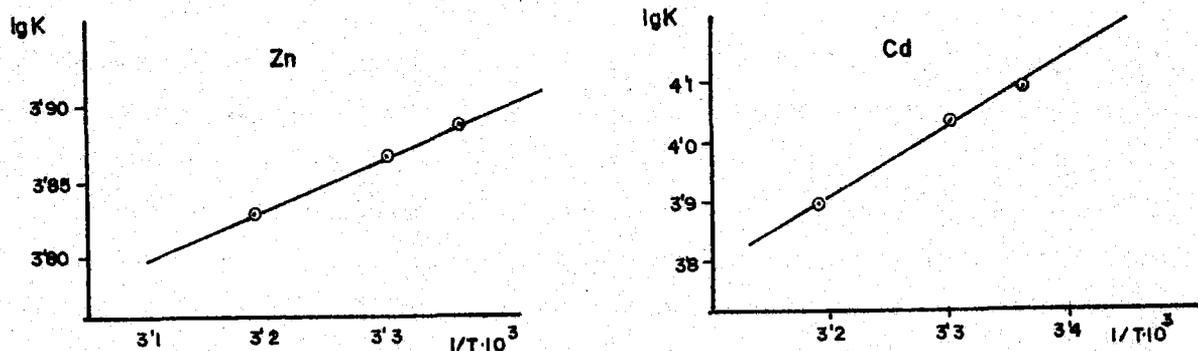


FIGURA 5.11.- Variación del $\lg K_{est}$ en función de $1/T$ en el sistema M^{2+}/TXH .

5.5.2.- CALCULO POLAROGRAFICO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

En las Figuras 4.26 a 4.30 se recogen los polarogramas de los sistemas MTH/M^{2+} (Fe, Co, Ni) y $TATH/M^{2+}$ (Co, Ni), a partir de los cuales y mediante la aplicación del método de Lingane modificado para ligandos electroactivos (*) y por representación de la diferencia de potencial de semionda entre el complejo y el ligando frente al logaritmo de la inversa de la concentración de metal:

$$E_{1/2} = \frac{0,059}{np} \lg K + \frac{0,059}{np} \lg \frac{1}{(M)} \quad \begin{array}{l} n: \text{estequiometría del complejo} \\ p: \text{número de electrones del} \\ \text{proceso de reducción} \end{array}$$

se obtuvieron rectas que fueron ajustadas por mínimos cuadrados de cuyas ordenadas se determinaron las constantes de estabilidad que se indican a continuación:

TABLA 5.13

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DETERMINADAS POLAROGRAFICAMENTE

Sistema	$\lg K_1$	K_1
nTH/Fe ²⁺	4,37	$2,36 \cdot 10^4$
nTH/Co ²⁺	4,62	$2,66 \cdot 10^4$
nTH/Mn ²⁺	4,02	$1,05 \cdot 10^4$
TAMH/Fe ²⁺	3,10	$1,25 \cdot 10^3$
TAMH/Co ²⁺	3,71	$5,13 \cdot 10^3$

Los valores de K_1 están en buen acuerdo con los obtenidos mediante métodos potenciométricos (apartado 5.5.1).

(*) Comunicación personal VILCHEZ QUERO, J.L.

TABLA 5.14

DATOS ANALITICOS CALCULADOS TEORICAMENTE PARA LOS
DIFERENTES COMPLEJOS CON LA BASE MTH (%)

Compuesto	C	H	N	S	M
$\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27,03	2,70	25,23	14,42	12,48
$\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,48	2,67	26,58	10,13	9,32
$\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24,86	3,31	23,20	13,18	12,20
$\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25,56	2,98	23,85	13,63	13,53
$\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19,55	2,93	22,82	10,43	10,36
$\text{Ag}_2(\text{MT}) \text{NO}_3$	12,96	1,08	15,15	6,91	46,63
$\text{Zn}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24,52	3,27	22,89	13,08	13,56
$\text{Cd}(\text{MT}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	19,02	2,22	17,75	10,15	35,64
$\text{Cd}(\text{MTH}) \text{Cl}_2$	16,29	1,63	15,20	8,69	30,51
$\text{Hg}(\text{MTH}) \text{Cl}_2$	13,11	1,31	12,24	6,99	43,84
$\text{Hg}_2(\text{MT}) \text{NO}_3$	9,26	0,77	8,64	4,94	30,95
$\text{Pd}(\text{MTH})_2 \text{Cl}_2$	21,83	2,18	20,37	11,64	19,41
$\text{Au}(\text{MTH}) \text{Cl}_3$	12,28	1,02	11,46	6,55	40,31
$\text{Rh}(\text{MT})_2 \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,04	2,57	20,57	11,76	18,90
$\text{Pt}(\text{MTH})_2 \text{Cl}_4$	16,92	1,69	15,79	9,03	27,51

5.6.- AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS METALICOS DE MTH, TANH Y TXH

5.6.1.- COMPLEJOS DE MTH.-

Se han aislado hasta 15 complejos en fase sólida del MTH con los metales Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(I), Hg(II), Pd(II), Au(III), Rh(III) y Pt(IV), que contienen este ligando en sus formas molecular o iónica. La composición química de estos sólidos derivada de su análisis químico figura en la Tabla 4.18.

A partir de dichos resultados, se han podido establecer las fórmulas empíricas que aparecen recogidas en la Tabla 5.14, que arrojan una composición centesimal en muy buena concordancia con los datos analíticos de la Tabla 4.18.

Estudio descriptivo de los complejos sólidos de MTH con iones metálicos

Complejo de Fe(II).-

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.1.A, se ha obtenido un sólido pulverulento de color azul, para el que se ha propuesto, basándose en los datos de análisis químico, la fórmula empírica $\text{Fe}(\text{MTH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La presencia de agua se ha puesto claramente de manifiesto a partir de los diagramas de ATG y CDG que aparecen en la Figura 4.31. El diagrama de ATG del $\text{Fe}(\text{MTH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ registra una pérdida de peso que se inicia a 45°C y finaliza alrededor de 120°C, en la que se elimina un 4,3% de la muestra inicial; este valor está en buena concordancia con el calculado teóricamente

si se supone la eliminación de una molécula de agua por mol de complejo (4,05%).

En el diagrama de CDS, este proceso de deshidratación viene reflejado por el efecto endotérmico a 100°C. A partir del área del citado efecto se calculó el valor correspondiente de la entalpía de deshidratación que resultó ser $\Delta H_{\text{desH}} = 36,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

El sólido anhidro obtenido por deshidratación del complejo es estable térmicamente hasta 220°C. A esta temperatura se inicia una fuerte pérdida de peso, asociada con un efecto exotérmico a 250°C en el diagrama de CDS, lo que indica el comienzo de la descomposición pirolítica del complejo. Después del citado efecto, la pérdida de peso continúa creciendo al aumentar la temperatura, pero de una forma más pausada, hasta que a los 475°C se estabiliza el peso del crisol. En dicho punto se ha eliminado el 82,3% de la muestra inicial, valor que está en perfecto acuerdo con el calculado teóricamente, si se supone que el residuo final de la pirolisis es Fe_2O_3 (82,02%). Posteriormente, se pudo comprobar este extremo, al registrar el espectro infrarrojo del residuo apareciendo en éste bandas a 535, 455, 370 (hombro) y 310 cm^{-1} características de Fe_2O_3 (194).

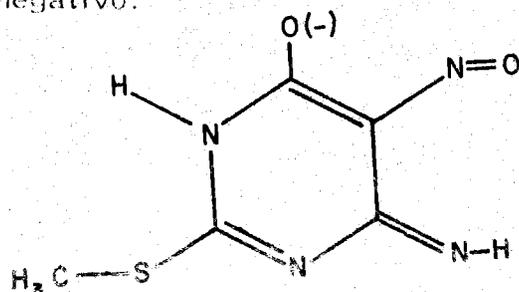
Con objeto de obtener una mayor información acerca del proceso de descomposición térmica del $\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se registró su diagrama de ATG en atmósfera de nitrógeno, (véase apéndice, diagrama A-6). En estas condiciones, el termograma obtenido aunque muy semejante al registrado en presencia de aire, Figura 4.31, presenta un retraso en cuanto a la temperatura de descomposición, que no se completa hasta rebasados los 800°C. Por otra parte, la pérdida de peso final aumenta a 86,0% lo que está de acuerdo con la naturaleza metálica del residuo (pérdida teórica, 87,43%).

Con objeto de obtener información sobre los átomos que utiliza el anión del MTH en su coordinación al Fe(II) se registraron los espectros de absorción uv-visible (técnica de reflectancia difusa) e infrarrojo (KBr y polietileno) del sólido, que se reproducen en la Figura 4.31. El espectro de reflectancia difusa presenta una banda nítida a 540 nm (que aparece a 655 nm cuando se registra el espectro en disolución acuosa). Esta banda se debe al grupo cromóforo del derivado pirimidínico y no a una transición $d \rightarrow d$.

El espectro infrarrojo del $\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.31) presenta como bandas más significativas: 3390 cm^{-1} (ν (O-H)); 3280 cm^{-1} (ν (N-H)); 3160 cm^{-1} (ν (N-H)); 1605 cm^{-1} (ν (C=C)) y 1515 cm^{-1} (ν (C-H)).

Al comparar dichas asignaciones con las efectuadas sobre el espectro I.R. de la MTH libre, se aprecia, en primer lugar, un desplazamiento hacia números de onda mayores de una de las señales correspondientes a ν (N-H), lo que puede justificarse considerando que como consecuencia de la unión del MTH al Fe(II) puede desaparecer el enlace de hidrógeno intramolecular existente entre uno de los hidrógenos del grupo 4-amino y el oxígeno del grupo 5-nitroso.

Por otra parte, destaca la ausencia en el espectro I.R. del $\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de la banda correspondiente a ν (C=O). Esto puede justificarse fácilmente, ya que el MTH al coordinarse al Fe(II) lo hace en forma aniónica, y de entre las posibles formas tautoméricas monoaniónicas del MTH, la más probable, sería aquella en la cual la carga negativa estuviese soportada sobre el átomo más electronegativo:



Este supuesto ha sido confirmado durante los estudios realizados en nuestro laboratorio sobre complejos metálicos con derivados 5-nitroso pirimidínicos (195-200) en donde la coordinación de los ligandos se produce en forma bidentada, a través de los átomos de N y O de los grupos 5-nitroso y 6-óxido, respectivamente.

El examen del conjunto de los datos suministrados por el espectro I.R. del $\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ permite proponer para el mismo, de forma tentativa la constitución: bis (1,4-dihidro-4-imino-2-metilio-5-nitroso-pirimidina-6-óxido)Fe(II).monohidrato.

El espectro de resonancia magnética de protón nos indica que la coordinación del MTH al Fe(II) no tiene lugar a través del átomo de azufre del grupo 2-metilio, ya que la señal correspondiente a dicho grupo aparece a idéntico desplazamiento químico (2,60 ppm) que la de la MTH libre (Figura 4.1).

Por último, las medidas de susceptibilidad magnética, realizadas a 0,8, 1,1 y 1,5 A, pusieron de manifiesto el carácter diamagnético del complejo. Este hecho es muy interesante y permite establecer una posible estructura octaédrica para el citado complejo, en donde las cuatro posiciones ecuatoriales estarían ocupadas por dos aniones MT, unidos de forma bidentada al Fe(II), y las dos posiciones apicales estarían ocupadas por dos átomos dadores de otros aniones MT de la red cristalina.

Complejo de Co(II).-

Según el método descrito en el apartado 3.3.1.1 A, se sintetizó un sólido de color anaranjado y aspecto pulverulento, cuyos datos analíticos han permitido asignarle la fórmula empírica $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en donde el cobalto presentaría estado de oxidación +3.

Las medidas magnéticas, corroboran el supuesto anterior ya que el complejo no presenta carácter paramagnético lo que descarta totalmente la existencia de Co(II). La ausencia de paramagnetismo, permite, por otra parte, postular una posible estructura octaédrica para el complejo aislado.

A fin de obtener información de tipo estructural acerca del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se registraron sus espectros de absorción en las zonas ultravioleta-visible e infrarrojo (figura 4.32). En la zona del visible, el espectro de reflectancia difusa presenta una débil banda de absorción a 530 nm que puede asignarse, de acuerdo con la bibliografía (201), a una transición $1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$ en un complejo octaédrico de Co(III) de bajo spin. Asimismo, presenta otra banda de absorción más intensa a 335 nm que podría asignarse a la segunda transición $1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$ en complejos octaédricos de bajo spin para una configuración d^6 . No obstante, y debido a que el ligando presenta absorción en dicha zona, esta asignación hay que tomarla con precaución.

El espectro infrarrojo del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta con relación al espectro I.R. del MTH libre las siguientes diferencias:

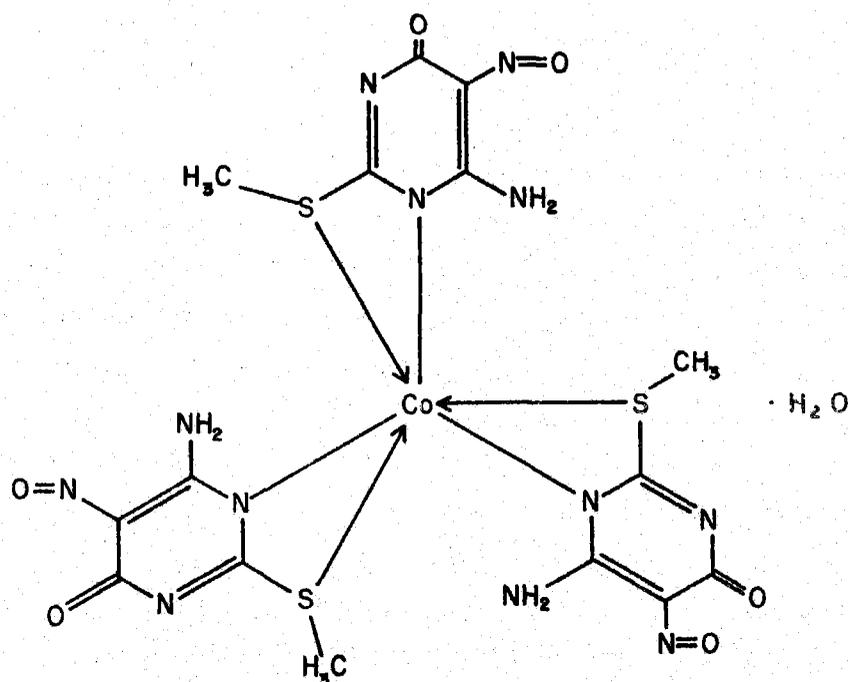
- a) La aparición a 3380 cm^{-1} , de una banda que se ha asignado a la vibración $\nu(\text{O-H})$ de la molécula de agua.
- b) El desplazamiento hacia valores más altos del número de onda de las bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$, que aparecen ahora a 3280 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , y $\nu(\text{C=O})$ (1695 cm^{-1}).
- c) La intensificación de la banda correspondiente a $\nu(\text{C-H})$.

Los desplazamientos hacia mayor número de onda de las bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C=O})$, sugieren que, como consecuencia de la complejación, probablemente disminuyan o desaparezcan las interacciones por enlaces de hidrógeno en las que intervengan dichos grupos.

Por otro lado es de destacar la persistencia en el espectro I.R. del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$. Este hecho, unido a que la coordinación de la MTH al $\text{Co}(\text{III})$ también tiene lugar en forma aniónica, descarta que la unión del MT al $\text{Co}(\text{III})$ tenga lugar en forma semejante a la que se daba en el complejo de $\text{Fe}(\text{II})$, en donde desaparecía la banda correspondiente al grupo carbonilo.

En el espectro de resonancia magnética de protón del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Figura 4.32), se puede observar la presencia de cuatro señales a 2,60, 3,50, 9,20 y 9,50 ppm. De estas cuatro señales, las dos primeras corresponden al grupo 5-CH_3 y agua, respectivamente. Las dos restantes se han asignado a los hidrógenos del grupo 4-amino. El desplazamiento de estas dos bandas respecto a la posición que ocupaban en el espectro $^1\text{H-RMN}$ del MTH libre, sugiere una menor interacción por los enlaces de hidrógeno entre el grupo 4-amino y el 5-nitroso, como consecuencia, probablemente, de la complejación.

Los datos anteriores apoyan la idea de la presencia del grupo amino en el ion MT, lo que implicaría, a su vez, que dicho anión se formaría por pérdida del hidrógeno unido al nitrógeno anular. Esto podría justificar la desaparición en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la señal a 12,70 ppm que aparecía en el de la MTH libre. Una vez desprotonada la molécula de MTH, la posterior deslocalización de la carga negativa, podría concentrar ésta mayoritariamente sobre el N_3 . De acuerdo con lo dicho, la coordinación del MT con el $\text{Co}(\text{III})$ cabe imaginarla de la siguiente forma:



Este tipo de coordinación se ha observado en el complejo que forma el Cobalto (III) con la 4,6-dimetil-2-tio-pirimidina (124). El estudio térmico del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se ha realizado a partir de los diagramas de AFG y CDS que aparecen en la Figura 4.32.

La curva de AFG revela una pérdida de peso de un 3,3% entre 50 y 120°C, que puede asignarse a la deshidratación del complejo (pérdida de peso teórica, 2,85%). El compuesto deshidratado, $\text{Co}(\text{MT})_3$, es estable hasta 260°C. A partir de esta temperatura se producen sucesivamente tres efectos de pérdida de peso, que concluyen a 580°C en que totalizan una pérdida acumulativa del 86,8%. Este valor está de acuerdo con el calculado teóricamente teniendo en cuenta que el residuo sólido de la pirolisis del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está constituido por una espinela de cobalto, como pudo comprobarse por espectroscopía infrarroja.

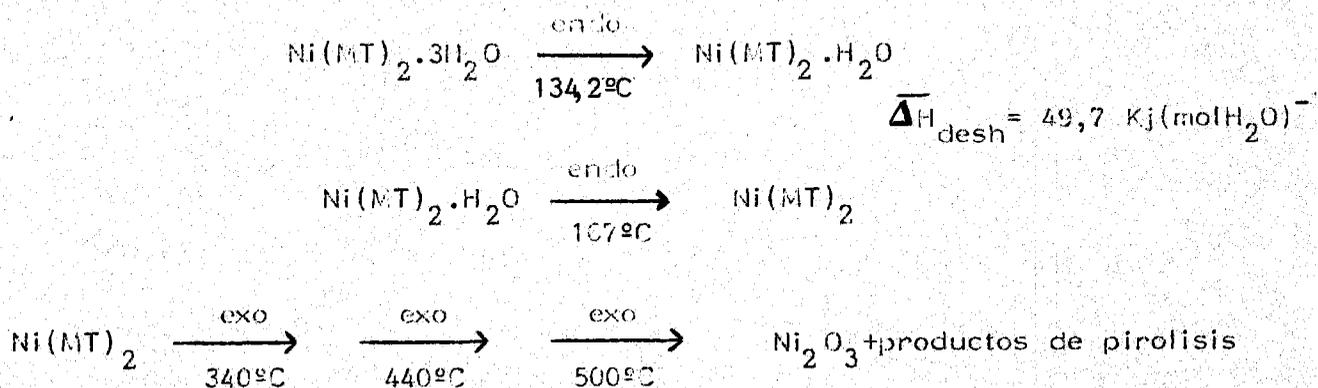
El diagrama de CDS del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta un ancho efecto endotérmico, centrado alrededor de 80°C, que no ha podido integrarse y que por su naturaleza indica que el agua se encuentra muy débilmente retenida. Además de este efecto, dicho diagrama presenta efectos exotérmicos a 290°C, 450°C y 520°C, asignables al proceso de pirolisis del complejo.

Como complemento a este estudio térmico se registró el diagrama de ATG del $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos se consignan en el diagrama A-7 del apéndice. La diferencia fundamental, entre este diagrama y el registrado en aire, es que el producto final de la pirolisis es cobalto metálico mezclado con algo de materia carbonosa.

Complejo de Ni(II).-

Según el método operativo descrito en el apartado 3.3.1.1.A se obtuvo un sólido pulverulento de color verde, cuyos datos de análisis químico permitieron proponer para el mismo, la fórmula empírica $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La existencia de tres moléculas de agua por mol de complejo, ha sido corroborada por los diagramas de ATG y CDS del complejo que se reproducen en la Figura 4.33. El estudio detallado de ambos diagramas ha permitido proponer para el proceso de descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el siguiente esquema:



Los datos termogravimétricos obtenidos a partir del correspondiente diagrama de ATG están de acuerdo con el esquema anteriormente propuesto:

<u>Proceso</u>	<u>Intervalo de T^o</u>	<u>Pérd. peso exp. (%)</u> <u>(acumulada)</u>	<u>Pérd. peso teórica (%)</u> <u>(acumulada)</u>
Deshidratación	100-190°C	11,1	11,18
Pirolisis	240-500°C	82,8	82,84

Como en casos anteriores, también se ha registrado el diagrama de ATG en atmósfera de nitrógeno del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -- (véase apéndice, diagrama A-8), que resultó ser muy similar al de la Figura 4.33, si bien el proceso de descomposición térmica se prolongó más allá de los 650°C, quedando a esta temperatura, un residuo de níquel metálico.

El espectro de reflectancia difusa del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta una banda nítida a 635 nm que podría asignarse, de acuerdo con su posición, a una transición $3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$ en un complejo octaédrico de alto spin, aunque no puede descartarse tampoco que se tratara de una transición $3T_1(P) \leftarrow 3T_1(F)$ en un entorno tetraédrico.

Si se registra el espectro del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en H_2O , se observa (Figura 4.33) la aparición de una banda a 405 nm que puede asignarse a la transición más energética -- $3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$ en un complejo octaédrico de alto spin.

En ninguno de los casos ha podido detectarse la transición $3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$ cuya energía correspondería al valor de Δ_o (201),^{2g} debido a las características técnicas del equipo empleado para el registro de los espectros visibles.

Las medidas de susceptibilidad magnética del compuesto sólido arrojaron los valores $\chi = 8,31 \cdot 10^{-6} \text{ ucs g}^{-1}$ (0,8 A) y $\chi = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ ucs g}^{-1}$ (1,1 A). A partir de estos datos, una vez efectuadas las correspondientes correcciones por diamagnetismo (143)(202), se obtuvo para el momento magnético efectivo del ion Ni(II) 3,24 m.B., resultado que cae dentro del rango de valores

experimentales encontrados para μ_{ef} en complejos octaédricos de Ni(II) y que es inferior a los determinados para el mismo ion en coordinación tetraédrica.

A fin de poner de manifiesto qué átomos del ligando MTM son los que se unen directamente al Ni(II), se registró el espectro de absorción del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la zona del infrarrojo, (Figura 4.33). Dicho espectro presenta a 3450 cm^{-1} y 3390 cm^{-1} dos señales que, por su posición se han asignado a $\nu(\text{O-H})$ de agua. A 3300 cm^{-1} y 3250 cm^{-1} aparecen dos bandas que se han asignado a $\nu(\text{H-H})$. El desplazamiento de estas bandas hacia mayores valores del número de onda podría deberse a las mismas causas expuestas en los dos casos anteriores.

Una atención especial merece la desaparición de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$, lo que puede justificarse, considerando que es la forma imino-fenólica la que se estabiliza en este caso al producirse la desprotonación del MTM análogamente a lo que sucedía en el complejo de Fe(II).

El resto de las bandas más significativas del espectro I.R. del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aparecen a 1630 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$); 1580 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$) y 1510 cm^{-1} ($\nu(\text{N=O})$).

A la vista del conjunto de la información suministrada por las diferentes técnicas aplicadas al estudio del $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -- se puede concluir que el compuesto aislado presenta una estructura octaédrica distorsionada, en la cual, los dos ligandos MT ocuparían las cuatro posiciones ecuatoriales mientras que las apicales estarían ocupadas por sendas moléculas de agua, quedando una tercera molécula fuera de la esfera de coordinación del metal.

Complejos de Cu(II).-

De la reacción del MTH con el Cu(II) en solución acuosa se han podido aislar dos sólidos, uno, de color marrón, y otro de color verde. Basándose en los resultados de su análisis químico se ha podido establecer para dichos complejos las fórmulas $\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{MTH})_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Los resultados obtenidos del estudio espectroscópico y térmico de ambos complejos, se recogen en las Figuras 4.34 y 4.35.

a) Fase de color marrón: $\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.-

Los diagramas de ATG y CDG de este compuesto ponen de manifiesto la equivalencia entre las dos moléculas de agua que presenta el complejo; dichas moléculas se eliminan a 127°C , necesitando para ello una energía de $33,8 \text{ KJ}(\text{molH}_2\text{O})^{-1}$. La pérdida de peso experimental encontrada para este proceso de deshidratación (7,4%), está en buena concordancia con la calculada experimentalmente (7,66%).

El complejo deshidratado presenta un corto intervalo de estabilidad térmica, ya que comienza a descomponer pirroliticamente a 235°C y finaliza alrededor de los 725°C . A esta temperatura, la pérdida acumulada de peso representa el 83,1% de la muestra inicial, y está de acuerdo con la formación del CuO como producto final de la pirolisis (pérdida teórica 83,07%). Cuando el diagrama de ATG se registra en nitrógeno, (véase apéndice, diagrama A-9) los resultados a los que se llega son semejantes, a los obtenidos en corriente de aire puro, con la excepción de que el producto final de la pirolisis es Cu metal con algunos restos carbonosos.

En lo que respecta al espectro infrarrojo del $\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es del todo análogo al que presentaba el anterior complejo de Ni(II), y muestra como más significativas las bandas siguientes:

<u>Posición (cm⁻¹)</u>	<u>Asignación</u>
3440	ν (O-H)
3340	ν (N-H)
3200	ν (N-H)
1625	ν (C=C)
1545	ν (C=N)
1485	ν (N=O)

En la zona baja del espectro (registrado en polietileno), la superposición de las bandas de absorción del ligando impide asignar con claridad las bandas debidas a uniones nitrógeno-metal y oxígeno-metal.

Destacan en las asignaciones anteriores, la desaparición de la banda correspondiente a ν (C=O) y el desplazamiento hacia menores valores del número de onda de la banda correspondiente a ν (N=O); ambos hechos, sugieren que la coordinación del anión MT al ion Cu(II), tiene lugar de una forma semejante a como ocurría en el caso del complejo de Ni(II).

A la vista de su composición química cabría esperar tres posibles geométricas para el $\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: tetraédrica, planocuadrada u octaédrica; en las dos primeras de las cuales, las moléculas de agua no ocuparían posiciones en la esfera de coordinación del metal. Para decidimos por alguna de estas tres posibilidades, podemos utilizar las informaciones suministradas por los diagramas de análisis térmico y las proporcionadas por las medidas de susceptibilidad magnética.

Los diagramas de análisis térmico han puesto de manifiesto que la eliminación de ambas moléculas de agua es simultánea y que dicho proceso se verifica a temperaturas próximas a 130°C. Ambos hechos estarían de acuerdo con una posible geometría octaédrica para el complejo donde las dos moléculas de agua ocuparían

las dos posiciones apicales de un octaedro distorsionado.

Por otra parte, el valor determinado para el momento magnético del ion Cu(II) en el complejo, (1,82 MB), estaría de acuerdo con una geometría octaédrica distorsionada.

Según cuanto acaba de exponerse, los resultados obtenidos en el estudio del $\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ están de acuerdo con la fórmula: Bis(1,4-dihidro-4-imino-2-acetil-5-nitroso-pirimidina-6-óxido)diacuo cobre (II), composición análoga a la que presentan los complejos de Cu(II) con los derivados 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metil-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (203)(204).

b) Fase de color verde: $\text{Cu}(\text{MTH})_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En esta fase para que se cumpla la neutralidad de carga la coordinación del MTH al Cu(II) debe establecerse en forma molecular. Esto ha podido ser puesto de manifiesto a partir del espectro infrarrojo del $\text{Cu}(\text{MTH})_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reproducido en la Figura 4.35. En dicho espectro lo primero que llama la atención es la presencia de dos nuevas bandas a 2410 cm^{-1} (débil) y 1380 cm^{-1} (intensa) debidas a la presencia de iones nitrato (205). Por otra parte, se observa a 3450 cm^{-1} una banda que puede asignarse al $\nu(\text{O-H})$ de agua.

A 3180 , 3030 y 2830 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$, las cuales, a diferencia de lo observado en los casos anteriores, no modifican su posición respecto a la que presentaban en el espectro I.R. del MTH libre, lo que viene a confirmar el carácter molecular de la unión del MTH con el ion Cu(II).

Por otra parte, la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{N=O})$, aparece desplazada 20 cm^{-1} hacia menores

valores del número de onda con respecto a la posición que ocupaba dicha banda en el espectro I.R. del MTH libre, lo que parece indicar que el grupo nitroso se halla directamente involucrado en la coordinación al ion Cu(II).

También merece destacarse el desplazamiento hacia mayor número de onda de la banda correspondiente a ν (C=O) que pasa a 1735 cm^{-1} , en el espectro del complejo. Este hecho no ha podido ser justificado.

En la zona baja del espectro, no han podido detectarse bandas que puedan ser asignadas a vibraciones de tensión nitrógeno-metal u oxígeno-metal.

A la vista de este conjunto de resultados, cabría proponer para el $\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en una primera tentativa, una posible estructura bipiramidal trigonal en donde las tres moléculas de agua ocuparían las posiciones ecuatoriales y los dos ligandos MTH, se hallarían N-enlazados en posiciones apicales.

El examen de los termogramas del $\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -- (Figura 4.35) pone de manifiesto que el compuesto se deshidrata en el intervalo de temperaturas 40-125°C, sufriendo una pérdida de peso del 8,6% en buen acuerdo con la pérdida teórica correspondiente a la eliminación de tres moléculas de agua (8,80%). La entalpía de deshidratación, calculada a partir del efecto endotérmico centrado a 107°C en la curva de C.D.S., resultó ser $52,1 \text{ KJ}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$, valor que sugiere que las moléculas de agua están fuertemente retenidas.

Una vez deshidratado el sólido se descompone rápidamente haciéndolo, en primer lugar, los grupos nitrato entre 150 y 230°C, en cuyo intervalo la pérdida de peso acumulada alcanza el 25,9% de la muestra original (pérdida de peso teórica, 29,01%). Este proceso queda de manifiesto en la curva de C.D.S. por el

efecto exotérmico centrado a 190°C. La descomposición pirolítica de los ligandos, que se inicia a continuación, se revela en la misma curva por sendos efectos exotérmicos a 290 y 406°C, terminando a 750°C, temperatura donde la pérdida experimental de peso alcanza el 85,4% de la muestra original. Este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (87,04%) en el supuesto de que el residuo estuviese constituido por CuO, extremo éste que viene apoyado por la presencia en su espectro de I.R. de bandas a 570, 520 y 475 cm^{-1} .

Cuando se registra el diagrama de ATG del $\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en nitrógeno (véase apéndice, diagrama A-10), los resultados a los que se llega son muy similares, pero con la diferencia de que se obtiene cobre metálico como producto final de la pirólisis.

Complejo de Ag(I).-

De acuerdo con el método expuesto en el apartado 3.3.1.1.A se obtuvo un sólido de color verde para el que se ha propuesto la fórmula empírica $\text{Ag}_2(\text{MT})\text{NO}_3$ basada en los resultados del análisis químico (Tabla 4.18).

La estequiometría del complejo nos llamó poderosamente la atención por lo que se procedió a determinar nuevamente el contenido en Ag, por el método de Volhard y mediante análisis termogravimétrico del sólido. En ambos casos, los resultados obtenidos nos indicaban un contenido en Ag del orden del 45%, mientras que para compuestos de fórmulas tipo $\text{Ag}(\text{MT})$ ó $\text{Ag}(\text{MTH})\text{NO}_3^-$, era 36,88% y 30,32%, respectivamente. Con objeto de comprobar si el elevado porcentaje de Ag era, o no, debido a un fenómeno de coprecipitación de AgNO_3 , se procedió a lavar cuidadosamente el precipitado, antes de repetir los análisis, que no obstante proporcionaron los mismos valores para el contenido en Ag (del orden del 45%).

La presencia de iones nitrato se pone en evidencia en el termograma de C.D.S. (Figura 4.36) por el efecto exotérmico que aparece a 180°C parcialmente solapado con el de pirolisis del ligando, y en el espectro I.R. del complejo por la presencia de las bandas a 2410 y 1380 cm^{-1} .

El espectro I.R. del $\text{Ag}_2(\text{MT})\text{NO}_3$ presenta dos bandas a 3240 y 3040 cm^{-1} que pueden asignarse a la vibración $\nu(\text{N-H})$. Se observa, sin embargo, respecto al I.R. del MTH la ausencia de la banda correspondiente a una vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$, lo que vendría en apoyo del carácter iónico del ligando MTH en el complejo de plata. Asimismo, se advierte la desaparición de la banda correspondiente al grupo carbonilo constituyendo este hecho un indicio del comportamiento imino-fenólico del ligando MTH.

Según esto y para justificar la fórmula propuesta para el complejo, se podría proponer una estructura en la que al anión MT interaccionara con los iones $\text{Ag}(\text{I})$ a través de los átomos de oxígeno y azufre de los grupos 6-óxido y 2-metiltio, respectivamente, estando la carga positiva del ion $\text{Ag}(\text{I})$ unido al azufre neutralizada por el anión nitrato. Ahora bien, debido a la baja solubilidad de este compuesto, no cabría descartar la posibilidad de polimerización.

Los diagramas de ATG y CDS del $\text{Ag}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$ se han recogido en la Figura 4.36; el diagrama de ATG, presenta un fuerte efecto de pérdida de peso a 170°C, seguido de una pérdida de peso más suave que finaliza a 610°C. A dicha temperatura, el residuo sólido que queda en el crisol (45,4%) está constituido por plata metálica y su peso porcentual concuerda bien con el valor determinado teóricamente (46,64%).

En el diagrama de DSC se puede observar que para temperaturas superiores a 130°C se inicia un efecto exotérmico con máximo a 200°C debido al inicio de la descomposición pirólítica del ligando y, probablemente, la eliminación de los iones nitrato.

Complejo de Zn(II).-

Según se ha descrito en el apartado 3.3.1.1.A la reacción en medio acuoso entre el Zn(II) y la MTU, permitió obtener una fase sólida esponjosa de color anaranjado cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.18), permitieron establecer para el mismo, la composición $Zn(MT)_2 \cdot 3H_2O$, totalmente análoga a la encontrada para el complejo que forma el 6-amino-3-metil-5-nitroso-uracilo con el Zn(II) (185).

Las tres moléculas de agua del complejo son equivalentes como se deduce del único efecto endotérmico centrado a 160°C, que aparece en el diagrama de DSC de la Figura 4.37 ($\Delta H_{desh.} = 45,0 \text{ KJ}(\text{mol } H_2O)^{-1}$) y que se corresponde con el efecto de pérdida de peso del diagrama de ATG, de la figura anterior que alcanza un 11,0% (pérdida teórica para la eliminación de las tres moléculas de agua: 11,03%).

Una vez deshidratado el complejo, éste permanece estable térmicamente en un corto intervalo de temperatura (180-210°C). Por encima de esta última temperatura, comienza la degradación pirólítica del producto, responsable de los efectos exotérmicos centrados a 250°C, 430°C y 540°C.

El diagrama de ATG muestra que este proceso de descomposición finaliza a 800°C; a esta temperatura, la pérdida de peso acumulada experimental alcanza el 83,5% del peso de la muestra original (pérdida acumulada de peso calculada teóricamente para ZnO: 83,38%).

La naturaleza del residuo, se puso de manifiesto a partir de su espectro infrarrojo, (banda ancha a 465 cm^{-1}) lo que está de acuerdo con los resultados indicados en la bibliografía (194(206)).

Por otra parte, y en este caso en particular, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de este complejo, va a aportar una valiosa información a la hora de establecer qué átomos del MT se hallan directamente unidos al ion metálico. Dicho espectro que aparece en la Figura 4.37 presenta las siguientes señales: 2,40 ppm (S-CH_3), 3,30 ppm (H_2O), 6,60 ppm ($\text{C}_4\text{-NH}$) y 10,0 ppm ($\text{C}_4\text{-NH}$).

Lo primero que llama la atención es la desaparición de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido al nitrógeno anular (N_1) que aparecía a 12,75 ppm, lo que indica que la desprotonación del ligando ocurre por pérdida del átomo de hidrógeno unido a N_1 . Por otra parte, se mantienen las señales correspondientes al grupo 4-amino, aunque desplazadas hacia campo más alto. El hecho de la persistencia de ambas señales, sugiere que se mantienen los enlaces de hidrógeno causantes de la diferenciación de ambos átomos de hidrógeno.

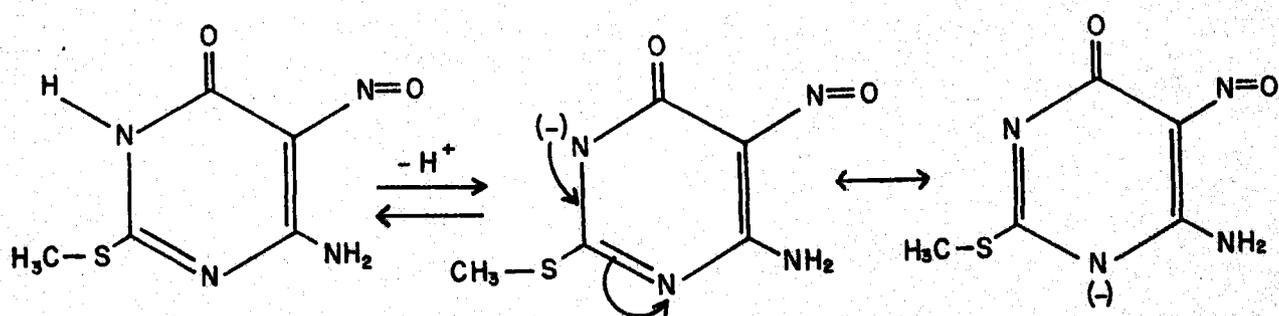
Por otra parte, se observa también un desplazamiento hacia campo más alto (0,2 ppm), de la señal correspondiente al grupo S-CH_3 , lo que sugiere que dicho grupo participa en la coordinación al ion Zn(II) .

El espectro infrarrojo del $\text{Zn(MT)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apoya los resultados obtenidos por $^1\text{H-RMN}$, como se deduce del análisis de las bandas a 3480 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$), 3260 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$), 3040 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$), 1635 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$), 1570 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$) y 1515 cm^{-1} (N=O) que se observan en el mismo.

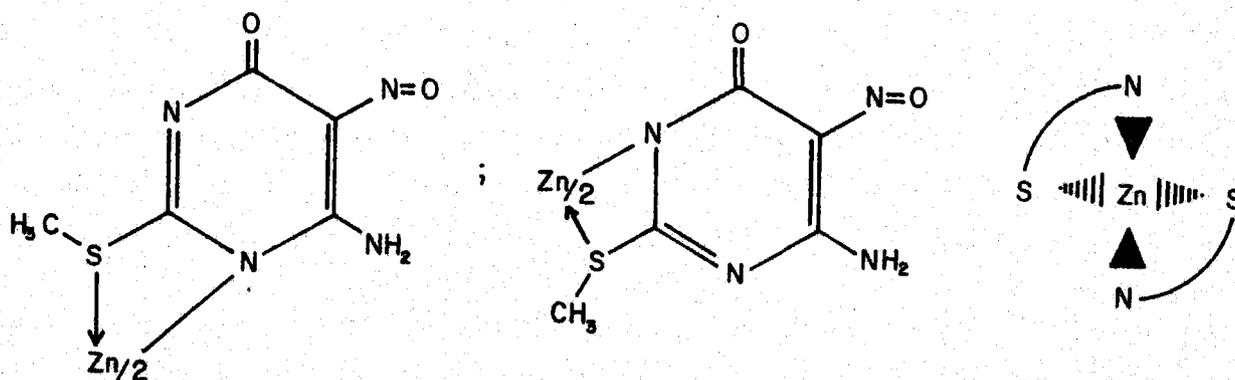
La banda intensa a 3480 cm^{-1} corresponde a las moléculas de agua (probablemente de cristalización) que presenta el complejo. Por otra parte, las dos bandas asignadas a $\nu(\text{N-H})$ corresponderían al grupo amina primaria, grupo que como hemos visto, permanece como tal en el complejo aislado.

El desplazamiento acusado (45 cm^{-1}) hacia menores valores del número de onda de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$, podría justificarse teniendo en cuenta la posibilidad de interacción por enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua que presenta el complejo.

Según cuanto acaba de exponerse, a partir de los datos espectroscópicos ($^1\text{H-RMR}$ e i. s.) cabría proponer para el complejo aislado una estructura tetraédrica distorsionada, en donde la unión de los ligandos al ion Zn(II) tendría lugar en forma bidentada utilizando el átomo de azufre del grupo 2-metiltio y un átomo de nitrógeno anular. Ahora bien, este átomo de nitrógeno podría ser el que ocupa la posición uno o el N_3 ya que, como consecuencia del proceso de desprotonación del MTH, la carga negativa podría localizarse tanto en uno como otro átomo según se indica en el esquema.



Como consecuencia, la estructura que proponemos para este complejo, sería la que se indica a continuación:



El diagrama de ATG del $Zn(MT)_2 \cdot 3H_2O$ realizado en atmósfera de nitrógeno (diagrama A-11 del apéndice) parece confirmar la anterior estructura, ya que cualitativamente es muy parecido al obtenido en atmósfera de aire. Puede observarse, sin embargo, que como en los casos precedentes el proceso de descomposición térmica finaliza a temperatura algo superior (850°C) que cuando se trabaja en atmósfera de nitrógeno.

La pirolisis del complejo en atmósfera de nitrógeno produce un residuo que suponemos constituido por ZnS, a diferencia de lo que sucedía en atmósfera (oxidante) de aire en la que al descomponerse el complejo dejaba un resto de ZnO. Que el residuo esté formado por ZnS viene apoyado, indirectamente, por la concordancia entre la pérdida experimental de peso acumulativa (80,6%) y la calculada teóricamente a partir de la fórmula del complejo en el supuesto de que el resto sólido estuviese constituido por ZnS (80,1%). Por otra parte, la presencia de las bandas a 390 y 300 cm^{-1} en el espectro I.R. del residuo, confirman la naturaleza del mismo (194)(206).

Complejos de Cd(II).-

De acuerdo con los métodos de síntesis descritos en los apartados 3.3.1.1.A y 3.3.1.1.D, se obtuvieron dos sólidos

de colores rojizo y marrón claro, respectivamente, a los que pudo asignárseles las fórmulas: $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ y $\text{Cd}_2(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, basándose en los resultados de su análisis químico.

Fase sólida de color rojizo: $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$

En este complejo, la coordinación del ligando MTH se establece en forma molecular. Este supuesto viene apoyado por la presencia en el espectro I.R. (Figura 4.39) del complejo, de las tres bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$ que presentaba el espectro I.R. del ligando libre, si bien aquí aparecen desplazadas hacia números de onda más elevados (3420, 3310 y 3170 cm^{-1}) hecho que puede justificarse de una forma análoga a como se ha indicado en casos anteriores. El resto de las bandas más significativas del espectro I.R. del $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ aparecen a los siguientes valores del número de onda:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
1630 cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$
1555 cm^{-1}	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1510 cm^{-1}	$\nu(\text{H-O})$

Por otra parte, al registrar el espectro del $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ dispersado en polietileno (Figura 5.12) puede observarse, si se compara con el de la MTH registrado en idénticas condiciones (Figura 5.1), que presenta dos nuevas bandas de absorción a 225 cm^{-1} y 210 cm^{-1} que por su posición podrían asignarse a $\nu(\text{Cd-Cl})$ en complejos del tipo MLX_2 (206) con estructura octaédrica polimérica y ligandos L y halógeno puentes.

Si tenemos en cuenta el espectro infrarrojo del $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ y su composición, vemos que cabrían dos posibilidades estructurales para dicho complejo: a) una estructura tetraédrica, en donde el ligando MTH actuaría como bidentado o b) una estruc-

tura octaédrica polimérica con ligandos cloro puente y MTH bidentados. De las dos, los resultados de infrarrojo, unidos a la baja solubilidad del producto, que no permitió registrar su espectro de $^1\text{H-RMN}$, parecen indicar que la segunda de estas dos opciones es la más probable.

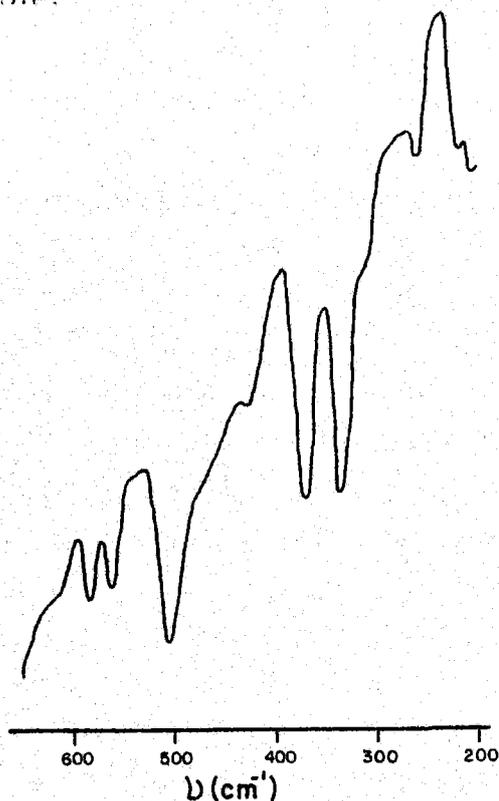


FIGURA 5.12.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$

Ahora bien, en este caso al actuar el MTH como ligando bidentado podría unirse de dos maneras diferentes: por mediación del átomo de azufre del grupo 2-metiltio y el N_3 , o bien por los átomos de oxígeno y nitrógeno de los grupos 6-oxo y 5-nitroso, respectivamente. Para decidir cual de estas dos posibilidades es la que más se ajusta a la realidad se procedió a registrar los diagramas de ATG del citado complejo en atmósfera de aire puro (Figura 4.39) y nitrógeno (diagrama A-12 del apéndice).

El diagrama de ATG del $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ en atmósfera de aire, muestra que dicho complejo es térmicamente estable hasta 170°C , temperatura a la que se inicia su descomposición con una fuerte pérdida de peso, que está asociado en el diagrama de DSC a un efecto endotérmico, seguido de otro exotérmico. Estos efectos se han asignado al proceso de deshalogenación y posterior combustión parcial de los ligandos. A partir del área del efecto endotérmico se calculó la energía necesaria para el proceso de deshalogenación, encontrándose para la misma el valor de $55,3 \text{ KJ}(\text{at g Cl})^{-1}$.

Transcurrido este primer efecto, la curva de ATG (Figura 4.39) revela a continuación una pérdida paulatina de peso, que concluye a $T = 700^\circ\text{C}$. A esta temperatura, el peso del residuo constituye el 28,2% de la muestra original, valor bastante diferente del que cabía esperar teniendo en cuenta que, cuando se trabaja en aire, el producto final de la pirolisis, está constituido por CdO (34,85%). La diferencia entre ambos valores puede justificarse fácilmente, si se tienen en cuenta otros trabajos de análisis térmico llevados a cabo en este Departamento con complejos análogos al aquí estudiado, en los que ha podido observarse que en diferentes cloro complejos en los que intervienen además diferentes purinas como ligandos (154) se produce una parcial volatilización de CdCl_2 (208).

En atmósfera de nitrógeno el proceso de termolisis transcurre más lentamente que al aire presentando un efecto de pérdida de peso a $T > 700^\circ\text{C}$ que no se completa incluso a 850°C , temperatura máxima del registro. El hecho diferencial más destacado consiste en la deposición en la zona fría del horno de CdS , que en atmósfera de nitrógeno se volatiliza a 980°C (209). Este hecho sugiere que el MTH se une al $\text{Cd}(\text{II})$ a través de los átomos de S y N, de las posiciones 2 y 3, respectivamente.

Fase sólida de color marrón claro $\text{Cd}(\text{MT}^-)\text{H}_2\text{O}$

De acuerdo con el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.1.0 y operando en medio amoniacal concentrado se aisló un sólido esponjoso de color marrón claro al que, en base a los resultados de su análisis químico, se le pudo asignar la fórmula empírica $\text{Cd}(\text{MT}^-)\text{H}_2\text{O}$.

Lo más significativo de este compuesto es, sin duda, que el ligando MTH, debe actuar como un dianión. Este hecho no es sorprendente ya que en las condiciones en las que se ha aislado el sólido (disolución concentrada de NH_3) el 97% del ligando MTH se encuentra en forma dianiónica (MT^-) como se comentó en el apartado 5.4.2 al estudiar la distribución de formas iónicas en equilibrio del MTH en función del pH. El proceso de formación de esta especie dianiónica, se recoge en el esquema 5.1.

El comportamiento como dianión del ligando MTH en el complejo $\text{Cd}(\text{MT}^-)\text{H}_2\text{O}$ queda de manifiesto en los espectros de resonancia magnética de protón y absorción en el infrarrojo de dicho compuesto.

Si se compara el espectro de $^1\text{H-NMR}$ del complejo (Figura 4.38), en el que aparecen como más características las señales a 2,40 ppm ($-\text{S}-\text{CH}_3$), 3,40 ppm (H_2O) y 10,30 ppm ($=\text{N}_4-\text{H}$) -- con el espectro de la MTH libre, se observa la desaparición de dos **señales** asignables al hidrógeno unido al nitrógeno anular y a uno de los hidrógenos del grupo amino, que debe haberse transformado en imino, como se indica en el esquema 5.1. Por otra parte, el desplazamiento hacia campo alto de la señal correspondiente al grupo 2-metiltio sugiere que dicho grupo puede intervenir en la coordinación del MT^- al $\text{Cd}(\text{II})$.

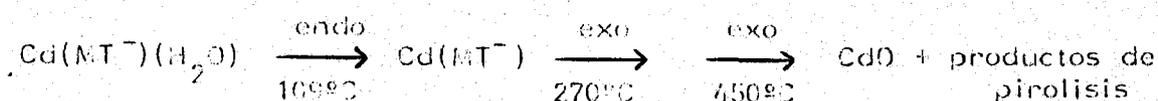
Por lo que se refiere al espectro infrarrojo, cabe destacar como más significativo, la desaparición de dos de las

bandas asignadas a ν (N-H) presentes en el espectro de la MTH libre, así como la desaparición de la banda correspondiente al grupo carbonilo, lo cual estaría de acuerdo con la suposición hecha anteriormente sobre la forma dianiónica del MTH. Entre las restantes bandas del espectro I.R. del $\text{Cd}(\text{MT}^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ destacan como más significativas, las siguientes:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3250 cm^{-1} (ancha)	ν (O-H)
3140 cm^{-1}	ν (N-H)
1565 cm^{-1}	ν (C=C) + ν (C=N)
1500 cm^{-1}	ν (H=O)

Los diagramas de ATG y CDS del $\text{Cd}(\text{MT}^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ponen de manifiesto la presencia de agua en el complejo, y suministran una valiosa información acerca de la naturaleza del residuo.

Un estudio detallado de ambos diagramas, ha permitido proponer el siguiente mecanismo de degradación pirolítica:



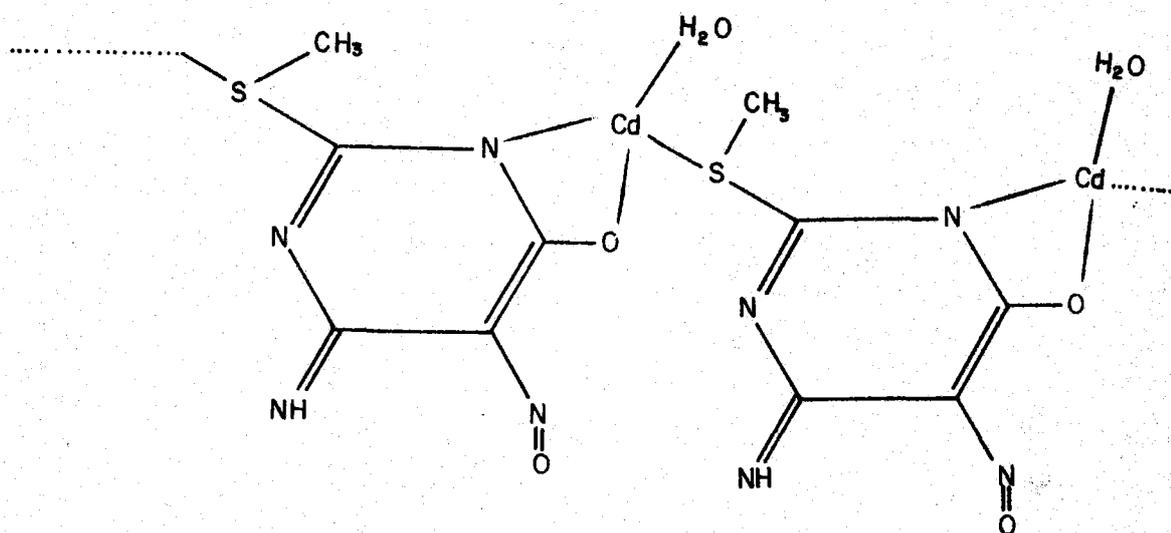
<u>Proceso</u>	<u>Pérdida de peso (%)</u> (acumulada)		<u>ΔH</u> ($\text{Kj}(\text{molH}_2\text{O})^{-1}$)
	<u>Exp.</u>	<u>Teórica</u>	
Deshidratación	5,1	5,71	22,7
Residuo	59,8	59,30	

La naturaleza del residuo se puso de manifiesto a partir de su espectro infrarrojo.

En atmósfera de nitrógeno, el proceso de deshidratación transcurre entre 39 y 129°C (apéndice, diagrama A-13) con una pérdida de peso de 5,7%, en muy buen acuerdo con la calculada teóricamente. Una vez deshidratado, la descomposición ulterior del complejo en atmósfera de nitrógeno se produce mucho más lentamente que al aire, terminando hacia los 800°C, quedando en el crisol un residuo del 26,6%. Este valor se aparta notablemente del calculado considerando que el residuo estuviese constituido por CdO (40,7%), CdS (45,66%) o incluso cadmio metálico (35,64%).

Para justificar estas diferencias tan acusadas entre estos valores, hay que admitir que se ha producido una volatilización apreciable del CdS procedente de la pirolisis del complejo, lo que vendría en apoyo de la suposición que se hizo a la hora de interpretar el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del $\text{Cd}(\text{MT}^-)(\text{H}_2\text{O})$, en el sentido de que el grupo 2-metiltilio del MT^- estaba implicado en la unión al Cd(II).

A la vista de cuanto se acaba de exponer acerca de los resultados obtenidos en la caracterización del $\text{Cd}(\text{MT}^-)(\text{H}_2\text{O})$ - cabría proponer para el mismo, una estructura polimérica, del tipo que se indica a continuación, en donde cada ion Cd(II) estaría tetracoordinado a dos átomos de oxígeno (grupo 6-óxido y molécula de agua), un átomo de nitrógeno (N_1) y un átomo de azufre de un anión MT^- vecinal. Este tipo de estructura estaría de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos.



Posible estructura del $\text{Cd}(\text{MT}^-)\text{H}_2\text{O}$

Complejo de Mercurio(II)

Según se ha descrito en el apartado 3.3.1.1.A la reacción en medio acuoso entre el HgCl_2 y la MTH, permitió obtener un sólido de color amarillo pardo y aspecto pulverulento, cuyos datos analíticos (Tabla 4.18), han permitido asignarle la fórmula simplificada $\text{Hg}(\text{MTH})\text{Cl}_2$.

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Hg}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ (Figura 4.40) pone de manifiesto que la coordinación del MTH al ion $\text{Hg}(\text{II})$ tiene lugar en forma molecular ya que presenta las mismas señales que presentaba el espectro de ^1H -RMN de la MTH libre, es decir:

<u>S-Cl₃</u>	<u>C₄-NH₂</u>	<u>H₁-H</u>
2,60 ppm	9,05 ppm 11,05 ppm	11,80 ppm

La permanencia a 2,60 ppm de la señal correspondiente al grupo 2-metililo, sugiere la no participación de dicho grupo en la coordinación.

Ahora bien, si dicho grupo no participa en la coordinación, las posibilidades de coordinación del MTH al Hg(II) quedan prácticamente reducidas a dos:

- a) Unión a través del N₃ (monodentado).
- b) Unión a través de los grupos 5-nitroso y 6-oxo (bidentado).

de estas dos posibilidades, el espectro de ¹H-RMN parece apoyar la segunda, ya que como consecuencia de la complejación, se produce un desplazamiento hacia campo más alto de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno unidos a N₁ y al que formaba enlace de hidrógeno con el grupo 5-nitroso, permaneciendo la señal del segundo hidrógeno del grupo amino en la misma posición que ocupaba en el espectro de ¹H-RMN de la MTH libre. Este desplazamiento hacia campo alto estaría plenamente de acuerdo con una coordinación del MTH al Hg(II) en forma bidentada.

La suposición anterior viene apoyada por el espectro infrarrojo del Hg(MTH)Cl₂, (Figura 4.40) el cual presenta las siguientes bandas:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3580 cm^{-1}	--
3520 cm^{-1}	--
3370 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
3210 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
3176 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
1605 cm^{-1}	$\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$
1525 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N})$
1485 cm^{-1}	$\nu(\text{N=O})$
310 cm^{-1}	$\nu(\text{Hg-Cl})$

Las dos bandas que aparecen a 3580 cm^{-1} y 3520 cm^{-1} no han podido ser asignadas, pero hay que hacer notar que se han observado también en complejos del tipo $\text{Hg} \cdot \text{L} \cdot \text{Cl}_2$ (donde L= teofilina, teobromina y cafeína) (154) en los que los ligandos L actúan en forma molecular.

Por otra parte, el desplazamiento acusado hacia menor número de onda, de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$, unido también al desplazamiento experimentado en la banda correspondiente a $\nu(\text{N=O})$, estaría de acuerdo con la coordinación en forma bidentada de la MTH al ion Hg(II) , lo que daría lugar a un debilitamiento de los enlaces $\text{C}_6=\text{O}$ y $\text{C}_5-\text{N=O}$, y por lo tanto, al desplazamiento de las correspondientes vibraciones de tensión hacia menores valores de $\bar{\nu}$.

En la zona baja del espectro infrarrojo del Hg(MTH)Cl_2 aparece una nueva banda a 310 cm^{-1} que por su posición y de acuerdo con la bibliografía (206) puede asignarse a $\nu(\text{Hg-Cl})$. Con objeto de confirmar esta asignación y debido a los problemas de absorción que presenta el trabajar a bajos valores de $\bar{\nu}$ con KBr, se procedió a registrar el espectro infrarrojo del Hg(MTH)Cl_2 dispersándolo en polietileno de pureza espectroscópica (Figura

5.13); en dicho espectro, se puede observar la presencia de una banda a 325 cm^{-1} que no aparecía en el espectro de la MTH y que se ha asignado a $\nu(\text{Hg-Cl})$.



FIGURA 5.13.- Espectro I.R. en polietileno del complejo Hg(MTH)Cl_2

El estudio de la estabilidad térmica del Hg(MTH)Cl_2 se ha realizado a partir de los diagramas de ATG y CDS reproducidos en la Figura 4.40.

El diagrama de ATG indica que el complejo empieza a perder peso a partir de 175°C, observándose cuatro máximos en el diagrama de DTG a 185°C, 300°C, 420°C y 560°C. Después de este último efecto, se produce la eliminación total de la muestra puesta inicialmente en el crisol.

Complejo de Hg(I)

Según se ha descrito en el apartado 3.3.1.1.C al reaccionar en medio HNO_3 , el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ con la MTII, se aísla un sólido de color **marrón** claro y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico, han permitido establecer para el mismo la fórmula $\text{Hg}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$, análoga a la que presenta el complejo que forma la xantina y la teofilina con el ion Hg(I) (154).

Poca ha sido la información que hemos podido obtener sobre este compuesto, ya que su gran insolubilidad no ha permitido obtener el correspondiente diagrama de ^1H -RMN. Por otra parte, dadas las características que presentan los compuestos de mercurio, tampoco los diagramas de análisis térmico nos han suministrado demasiada información.

Ahora bien, en el espectro infrarrojo del $\text{Hg}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$ - (Figura 4.41) se pueden observar dos hechos significativos:

- a) La aparición de una banda intensa a 1385 cm^{-1} que puede asignarse, de acuerdo con la bibliografía, a $\nu(\text{N=O})$ de iones nitrato (205).
- b) La desaparición de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$ que estaría de acuerdo con una posible actuación del ligando MT en forma imino-fenólica.

Los diagramas de ATG y CDS (Figura 4.41) revelan, por otra parte que este compuesto empieza a descomponerse a 170°C (efectos exotérmicos a 275°C y 440°C) completándose ésta a 600°C con la total eliminación de la muestra.

Cuando el diagrama de ATG se registra en nitrógeno (véase apéndice, diagrama A-15), se obtienen resultados análogos.

Complejo de Pd(II)

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.3.1.1.B se aisló un sólido de color rojo ladrillo, cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.18) han permitido proponer para el mismo la siguiente fórmula: $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$. Este compuesto es diamagnético, lo que hace que se pueda establecer para el mismo una estructura planocuadrada.

Por otra parte, el espectro infrarrojo (Figura 4.42) del $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$ indica que el complejo aislado es el trans dicloro bis(4-amino-1,6-dihidro-2-metilto-5-nitroso-6-oxo-pirimidina) paladio(II) ya que en la zona baja del espectro presenta una única banda a 350 cm^{-1} (Figura 5.14) que, de acuerdo con la bibliografía (209-211) puede asignarse a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$. El resto de las bandas

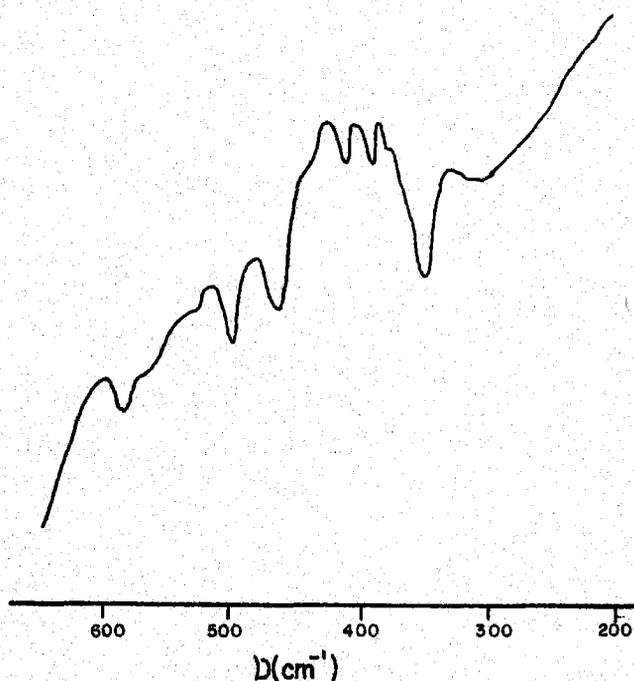


FIGURA 5.14.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$

más significativas de su espectro I.R. aparecen a los siguientes valores del número de onda:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3380 cm^{-1}	$\nu(\text{H-H})$
3270 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
3190 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
1695 cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$
1620 cm^{-1}	$\nu(\text{C=C})$
1520 cm^{-1}	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{N=O})$

A partir de estas asignaciones se puede establecer en una primera tentativa, el átomo dador que utiliza el MTH en su coordinación al Pd(II). Así, en el espectro I.R. del $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$ se observa que las bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{N=O})$, permanecen prácticamente en las mismas posiciones que ocupaban en el espectro I.R. de la MTH libre, lo que descarta la posibilidad de que la coordinación tenga lugar a través de cualquiera de estos dos grupos.

Quedarían, como posibles átomos dadores, por tanto, los átomos de S y N de las posiciones dos y tres respectivamente. Ahora bien, estos dos átomos no podrían actuar simultáneamente como dadores, ya que en dicho caso la geometría del complejo sería octaédrica y el Pd(II) presentaría un μ ef equivalente a 2 electrones desapareados. Debido a esto, nosotros nos inclinamos, dado el mayor carácter de ácido blando del ion Pd(II) por una coordinación a través del átomo de azufre del grupo 2-metiltio.

Por otro lado, el espectro $^1\text{H-RMN}$ del $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$ presenta las siguientes señales: 2,50 ppm (S-CH_3) 9,20 y 9,60 ppm ($\text{C}_4\text{-NH}_2$) y 10,20 ppm ($\text{N}_2\text{-H}$) lo que nos pone de manifiesto que la coordinación del MTH al ion Pd(II) tiene lugar en forma molecular ya que presenta las mismas señales que presentaba el espectro $^1\text{H-RMN}$ de la MTH libre.

El desplazamiento hacia campo más alto (0,1 ppm) de la señal correspondiente a los hidrógenos unidos al grupo S-CH₃ sugiere que dicho grupo participa en la coordinación al ion Pd(II).

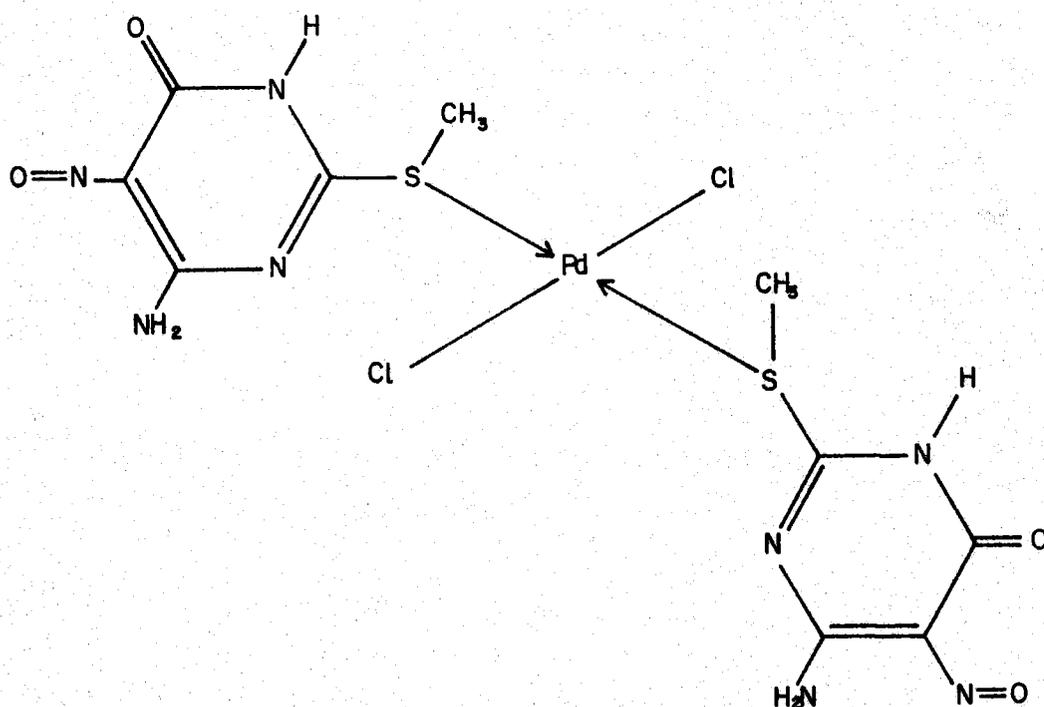
El estudio de la estabilidad térmica del Pd(MTH)₂Cl₂ se ha realizado a partir de los diagramas de ATG y CDS de la Figura 4.42. El diagrama de ATG indica que el Pd(MTH)₂Cl₂ es estable térmicamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 35°C-260°C. A esta última temperatura se inicia su descomposición pirolítica que finaliza a 475°C, quedando en el crisol portamuestras un residuo constituido por PdO. Este proceso pirolítico es el responsable de los efectos exotérmicos que aparecen a 320°C y 460°C en el diagrama de CDS de la Figura 4.42.

El proceso de descomposición pirolítica del Pd(MTH)₂Cl₂ en atmósfera dinámica de nitrógeno (diagrama A-16 del apéndice) es bastante diferente del obtenido en aire ya que, en este caso, el proceso degradativo finaliza a temperaturas próximas a 600°C.

En su parte inicial, sin embargo, ambos termogramas son muy semejantes presentando el obtenido en atmósfera de nitrógeno un primer efecto de pérdida de peso del 13,2% a 300°C, en buena concordancia con el observado en el termograma registrado en aire (Figura 4.42) que fue del 13,0%.

Aunque dicha pérdida de peso podría atribuirse al proceso de deshalogenación del complejo (pérdida teórica, 12,92%), al iniciarse a esa misma temperatura la descomposición pirolítica del ligando MTH, el proceso de deshalogenación puede pasar inadvertido al solaparse con el segundo y presentarse como un débil efecto exotérmico en el diagrama de CDS (Figura 4.42, efecto exotérmico a 320°C).

Según todo cuanto acabamos de exponer, cabría proponer para el dicloro bis(4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina) paladio(II) una estructura planocuadrada, en donde los ligandos ocuparían posiciones trans, tal y como se indica en el presente esquema:



Este tipo de estructura se ha observado también en el complejo que forma el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con el ion Pd(II) (212).

Complejo de Au(III)

Se presenta como un sólido de color amarillo que se obtiene al hacer reaccionar, del modo indicado en el apartado 3.3.1.1.C, el ácido tetracloroaurico con la MTH. A partir de los resultados del análisis químico (Tabla 4.18) se ha podido establecer para el mismo la fórmula empírica $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$, cuyos porcentajes teóricos en C, H, N y Au (Tabla 5.14) concuerdan bastante bien con los obtenidos experimentalmente.

Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ e I.R. (Figura 4.43) del $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$ apoyan la idea de una coordinación en forma molecular del MTH al ion $\text{Au}(\text{III})$. Así, el espectro de $^1\text{H-RMN}$ presenta las siguientes señales: 2,60 ppm (S-CH_3); 3,85 ppm (H_2O); 9,1 ppm ($\text{C}_4\text{-N-H}$); 10,60 ppm ($\text{C}_4\text{-N-H}$) y 11,30 ppm ($\text{N}_1\text{-H}$). Si se comparan las posiciones de estas señales con las que presenta el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la MTH (Figura 4.1) se puede observar que la señal correspondiente al grupo 2-metililo, en el complejo, no experimenta modificación en su posición, lo que descarta la posibilidad de que la coordinación tenga lugar a través de dicho grupo. Por el contrario, se observa un desplazamiento hacia campo más alto de las señales correspondientes al hidrógeno unido a N_1 y del átomo de hidrógeno del grupo amino que formaba enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno del grupo 5-nitroso, hecho que ya fue observado en el complejo de la MTH con el $\text{lig}(\text{II})$ (véase apartado correspondiente), y que sugiere que el grupo 5-nitroso puede participar directamente en la coordinación.

El espectro infrarrojo del $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$, viene a corroborar las conclusiones obtenidas en el análisis de los datos de $^1\text{H-RMN}$. Dicho espectro, presenta las tres bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$, 3360 cm^{-1} , 3260 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , características del ligando MTH. Asimismo, presenta a 1690 cm^{-1} la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$ que permanece prácticamente en la misma posición que en el espectro I.R. de la MTH, lo que sugiere que dicho

grupo no interviene en la coordinación. El resto de las bandas más significativas del espectro I.R. del $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$ aparecen a 1610 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1540 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H})$), 1470 cm^{-1} ($\nu(\text{N}=\text{O})$) y $\delta(\text{CH}_3)$ y 350 cm^{-1} ($\nu(\text{Au}-\text{Cl})$).

Hay que destacar el desplazamiento de 30 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda de la banda correspondiente a $\nu(\text{N}=\text{O})$, lo que podría atribuirse a que dicho grupo interviene directamente en la coordinación. Por otra parte, es de destacar la banda que aparece a 350 cm^{-1} , que se ha asignado de acuerdo con la bibliografía, a la vibración de tensión $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ en una geometría plano cuadrada (213).

A la vista del conjunto de datos espectroscópicos obtenidos para el $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$, y teniendo en cuenta el carácter no paramagnético del complejo, podría proponerse para el mismo una estructura planocuadrada en la que el ligando MTH se coordinaría en forma molecular, posiblemente a través de los átomos de nitrógeno u oxígeno del grupo 5-nitroso. Este tipo de estructura ha sido también propuesta por López Garzón y col (214) al estudiar el complejo que forma el $\text{Au}(\text{III})$ con la 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metil-5-nitroso-6-oxo-pirimidina.

El estudio del comportamiento térmico del $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$ se ha realizado a partir de los diagramas de ATG y CDS que aparecen en la Figura 4.43.

El diagrama de ATG presenta un fuerte efecto de pérdida de peso centrado a 165°C en el diagrama de DTG. Dicho efecto podría corresponder a la deshalogenación del complejo y a la iniciación de la pirólisis del ligando MTH que se producirían simultáneamente, lo que daría como resultado el efecto exotérmico centrado a $180,8^\circ\text{C}$ que se observa en el diagrama de CDS de la Figura 4.43.

Transcurrido el intenso efecto de pérdida de peso inicial, el proceso de degradación pirolítica del $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$, se produce de un modo más lento, para finalizar a 650°C . En este punto, la pérdida acumulada de peso experimental fue del 59,6%, valor que está en perfecto acuerdo con el calculado teóricamente si se tiene en cuenta que el residuo final de la pirólisis está constituido por oro metálico (59,69%).

Cuando el diagrama de ATG se registra en atmósfera dinámica de nitrógeno (véase diagrama A-17 del apéndice), se observa un comportamiento similar al ya descrito en casos anteriores, produciéndose un retraso en la temperatura de la pirólisis del complejo, respecto a la registrada en aire.

Complejo de Rh(III)

Siguiendo el método indicado en el apartado 3.3.1.1.C, se ha aislado un sólido de color amarillento y aspecto pulverulento, al hacer reaccionar el $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ con la MTH. Los datos del análisis químico (Tabla 4.1B) han permitido proponer para dicho sólido la fórmula empírica $\text{Rh}(\text{MT})_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro infrarrojo de este complejo (Figura 4.44), presenta como más significativas las siguientes bandas:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3400 cm^{-1}	ν (O-H)
3280 cm^{-1}	ν (N-H)
3190 cm^{-1}	ν (N-H)
1615 cm^{-1}	ν (C=C)
1520 cm^{-1}	ν (C=N) + ν (N=O)

Destaca la presencia de la banda correspondiente a $\nu(\text{O-H})$, y las desapariciones de una banda correspondiente a $\nu(\text{N-H})$ y la de (C=O) , lo que estaría de acuerdo con la coordinación en forma aniónica del MT al ion Rh(III) .

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ del $\text{Rh(MT)}_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ también estaría de acuerdo con la coordinación en forma aniónica del MT ya que ha desaparecido del mismo la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido al nitrógeno anular. El resto de las señales aparecen a los siguientes desplazamientos químicos: 2,50 ppm ($-\text{S-CH}_3$), 3,40 ppm (H_2O), 9,30 ppm ($\text{C}_4-\text{H-H}$) y 9,70 ppm ($\text{C}_4-\text{H-H}$).

Los diagramas de ATG y DSC, también contribuyen a reafirmar la composición establecida a partir de los datos de análisis químico. El diagrama de ATG presenta en el intervalo de temperatura comprendido entre 40°C y 150°C un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 6,2%, valor que concuerda con el calculado teóricamente para el proceso de eliminación de dos moléculas de agua (6,61%). Este proceso de deshidratación es el responsable del efecto endotérmico que aparece a 125°C en el diagrama de DSC del $\text{Rh(MT)}_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y de cuya área se determinó el valor de la entalpía de deshidratación correspondiente, que resultó ser $34,0 \text{ KJ}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$.

Una vez deshidratado el complejo, éste permanece estable térmicamente hasta la temperatura de 250°C, a la que se inicia el proceso de deshalogenación y descomposición pirolítica responsable de los efectos exotérmicos que aparecen en el diagrama de DSC a 315°C y 445°C.

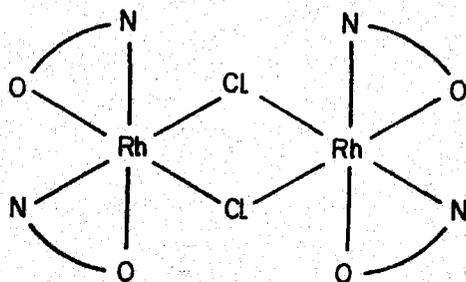
Al final del proceso pirolítico, la pérdida acumulada de peso experimental es del 78,3%, que es sólo ligeramente superior a la calculada teóricamente, si se tiene en cuenta que al final

de dicho proceso, el producto que queda en el crisol corresponde a sesquióxido de rodio (76,69%).

La descomposición térmica del complejo $\text{Rh}(\text{MT})_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera dinámica de N_2 es similar a la que presenta en atmósfera de aire, con la excepción de que el proceso de descomposición no concluye hasta rebasados los 850°C, como puede observarse en el correspondiente diagrama de ATG (véase apéndice A-18).

A la vista de los resultados anteriormente expuestos, y teniendo en cuenta que este compuesto presenta un comportamiento diamagnético, cabría proponer para el mismo una estructura octaédrica que para que cumpliera la fórmula propuesta debe presentar dos átomos de cloro puente, dando lugar por tanto, a una estructura dimérica del tipo $(\text{Rh}(\text{MT})_2\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, análoga a la que presenta el compuesto $(\text{Rh}(\text{hfa})_2\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde hfa= hexafluoroacetilacetonato (215).

Quedan por determinar los átomos por mediación de los que tiene lugar la coordinación de los aniones MT al Rh(III). A la vista de los datos de ^1H -RMN e infrarrojo, cabría pensar que la coordinación podría establecerse a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno de las posiciones 1 y 6 respectivamente, lo que daría lugar a una estructura, que en forma muy simplificada, podría representarse por:



Complejo de Pt(IV)

De acuerdo con el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.1.C, se aisló un sólido de color marrón oscuro y aspecto pulverulento, a partir de cuyo análisis químico (Tabla 4.18) se le ha podido asignar la fórmula empírica $\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$.

El espectro infrarrojo del $\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$ (Figura 4.45) presenta a 3390 cm^{-1} , 3280 cm^{-1} y 3190 cm^{-1} las tres bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$ que aparecían en el espectro I.R. de la MTH libre, pero desplazadas hacia mayores valores del número de onda, hecho ya justificado anteriormente. El resto de las bandas más significativas del espectro I.R. de la Figura 4.45 aparecen a 1675 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$); 1620 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$) y 1530 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{N=O})$). Estos hechos estarían de acuerdo con la coordinación del MTH en forma molecular al ion Pt(IV). Ahora bien, dadas las características de ácido blando del Pt(IV) cabría esperar que la coordinación de la MTH a dicho ion se estableciera a través del átomo de azufre del grupo 2-metiltio. Esto podría ponerse de manifiesto a partir del diagrama de $^1\text{H-RMN}$ del $\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$ pero dada la baja solubilidad del complejo, los resultados obtenidos son poco fiables.

El diagrama de ATG del $\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$, reproducido en la Figura 4.45, indica que el complejo es estable térmicamente hasta la temperatura de 210°C , a la que se inicia un lento proceso de descomposición térmica, que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 380°C - 450°C , se hace más enérgico, y finaliza a 460°C . A esta temperatura, queda en el crisol portamuestras un residuo de platino metálico. La pérdida de peso experimental acumulativa a 460°C resultó ser del $71,1\%$ que está en buen acuerdo con la calculada teóricamente ($72,49\%$). A análogos resultados se llega cuando se opera en atmósfera de nitrógeno (diagrama A-19 del apéndice).

El diagrama de CDS, presenta dos efectos exotérmicos; el primero de los cuales se debería a los procesos de deshalogenación y principio de la pirolisis del ligando (efecto a 320°C) y el segundo, a la pirolisis del resto orgánico (efecto a 460°C).

De acuerdo con los resultados expuestos, se podría proponer para el complejo $Pt(MTH)_2Cl_2$ una estructura octaédrica, en donde las cuatro posiciones ecuatoriales estarían ocupadas por otros tantos iones cloruro, mientras que los dos ligandos MTH ocuparían posiciones apicales, uniéndose probablemente al ion $Pt(IV)$ a través del átomo de azufre del grupo 2-metiltio.

5.6.2.- COMPLEJOS DE TANH.-

Se han aislado un total de 13 complejos de los iones metálicos $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Hg(I)$, $Hg(II)$, $Pd(II)$, $Au(III)$ y $Pt(IV)$, conteniendo el ligando TANH en su forma aniónica (la mayor parte) molecular o protonada.

A partir de los datos de análisis químico de estos complejos (Tabla 4.18) y teniendo en cuenta la composición del derivado pirimidínico TANH, se han propuesto para los mismos las fórmulas empíricas que se recogen en la Tabla 5.14, cuya composición centesimal está en muy buen acuerdo con los resultados experimentales consignados en la Tabla 4.18.

TABLA 5.14 (cont.)

DATOS ANALITICOS CALCULADOS TEORICAMENTE PARA LOS
DIFERENTES COMPLEJOS CON LA BASE TANH (%)

Compuesto	C	H	N	S	M
$\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,13	2,30	25,82	14,75	12,86
$\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,77	2,26	25,40	14,51	13,36
$\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,98	2,28	25,65	14,66	13,44
$\text{Cu}_2(\text{TAN}^-)_2$	20,56	0,86	23,98	13,70	27,19
$\text{Ag}(\text{TAN})$	17,21	1,08	20,08	11,47	38,69
$\text{Zn}(\text{TAN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	21,65	2,25	25,26	14,43	14,73
$\text{Cd}(\text{TAN})_2$	21,13	1,32	24,65	14,08	24,74
$\text{Cd}_2(\text{TAN}^-)_2(\text{NH}_3)_4$	15,17	2,52	26,55	10,11	35,52
$\text{Hg}(\text{TAN})_2$	17,69	1,11	20,64	11,79	36,97
$\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$	11,06	0,81	14,50	7,37	46,21
$\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$	18,41	1,15	21,48	12,27	21,55

Estudio descriptivo de los complejos sólidos de TANH con iones metálicos.

Complejo de Fe(II)

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.2.A se aisló un sólido de color azul y aspecto pulverulento, que de acuerdo con los resultados de su análisis químico responde a la fórmula $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La naturaleza hidratada de este complejo queda de manifiesto en los diagramas de ATG y CDS que aparecen reproducidos en la Figura 4.46. La curva de ATG, en efecto, muestra que el sólido experimenta entre 40°C y 120°C, una pérdida de peso del 8,1%, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (8,30%) para dos moléculas de agua. Esta pérdida de peso se corresponde en el diagrama de CDS con un ancho efecto endotérmico a partir de cuya área se determinó la correspondiente entalpía de deshidratación que resultó ser de $35,3 \text{ KJ}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$. Este valor junto con la forma que presenta el efecto endotérmico, indica que las dos moléculas de agua se encuentran débilmente retenidas, aunque parece que contribuyen en gran medida a darle estabilidad al complejo, ya que el compuesto anhidro se descompone rápidamente dando lugar a los efectos exotérmicos que se observan a 260°C, 350°C y 440°C.

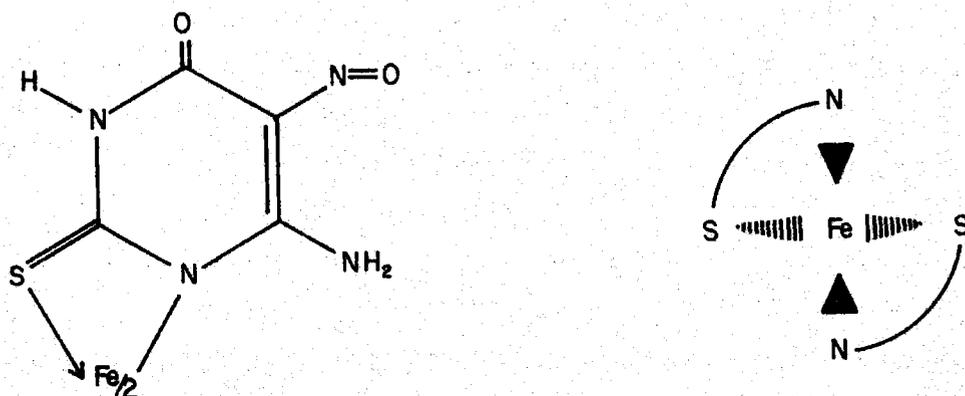
Transcurrido este último efecto ($T > 450^\circ\text{C}$) el peso de muestra que queda en el crisol representa únicamente el 18,2% del peso inicial. Dado que el residuo está constituido por Fe_2O_3 , (como lo evidencia su espectro I.R.) el valor anterior está en muy buen acuerdo con el calculado teóricamente (18,39%).

En atmósfera de nitrógeno, el termograma del $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (diagrama A-20 del apéndice) revela que la degradación pirolí-

tica se produce más lentamente concluyendo alrededor de 800°C. A esta temperatura el residuo que queda en el crisol está constituido por hierro metálico y representa el 12,4% de la muestra inicial (valor teórico 12,86%).

Los datos de análisis térmicos precedentes sugieren que las moléculas de agua del complejo no serían de coordinación, debido a que se pierden a temperaturas muy bajas. Según esto el complejo debería tener un índice de coordinación cuatro y por tanto podría presentar dos tipos de geometría: tetraédrico o plano cuadrado.

Con objeto de obtener información acerca de los átomos del ligando TAN que se encuentran directamente enlazados al ion Fe(II), se registró el espectro infrarrojo del $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dispersado en KBr (Figura 4.46). En dicho espectro se han podido identificar una serie de bandas significativas a 3380 cm^{-1} ($\nu(\text{O}-\text{H})$); 3280 cm^{-1} ($\nu(\text{N}-\text{H})$); 3200 cm^{-1} ($\nu(\text{N}-\text{H})$); 1720 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1620 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{N}-\text{H})$); 1485 cm^{-1} ($\nu(\text{N}=\text{O})$) y 1140 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{S})$). Cabe destacar en estas asignaciones la desaparición de una de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N}-\text{H})$ que presentaba el espectro infrarrojo del TANH libre, lo que estaría de acuerdo con la coordinación en forma aniónica del TANH. Por otra parte, también es notorio el desplazamiento hacia menor número de onda (30 cm^{-1}) de la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{S})$, lo que sugiere que dicho grupo debe participar en la coordinación al ion Fe(II). Si tenemos en cuenta estos dos hechos, junto con los resultados obtenidos al estudiar el carácter ácido del TANH (véase apartado 5.4) cabría proponer para el $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, una coordinación bidentada del TAN, en la que intervendrían los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres respectivamente.



Posible estructura del complejo $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Este tipo de coordinación ya ha sido observada por otros autores al estudiar los complejos que forman diferentes derivados tiopirimidínicos. Así, Goodgame y col (216) han establecido a partir de medidas de difracción de rayos X que la unión de la 2-tiopirimidina al ion $\text{Co}(\text{II})$, se establece en forma bidentada (S,N). A la misma conclusión llegamos al determinar la estructura cristalina del tris-(4,6-dimetil-2-tio-pirimidina) $\text{Co}(\text{III})$ (124).

Por otra parte, este tipo de coordinación también fue propuesta por Weiss y Venner (217) para los complejos que forma la 2-mercaptopirimidina con los iones $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$. Más recientemente, Battistuzzi y Peyronel sugirieron esta misma forma de coordinación al estudiar los complejos de la 4,6-dimetil-2-tio-pirimidina con el ion $\text{Cu}(\text{II})$ (218). A la misma conclusión llegan Lusty y col (219) cuando estudian los complejos de $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$ y $\text{Pt}(\text{II})$ con el ditiouracilo y Cotton y col (220), al esta-

blecer mediante difracción de rayos X la coordinación dodecaédrica del átomo de W en el tetraquis (2-mercapto-pirimidinato) de W(IV).

Complejo de Co(II)

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.2.A, se obtuvo un sólido de color rojo ladrillo y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico permitieron proponer para el mismo la fórmula simplificada $\text{Co(TAN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, análoga a la encontrada para el complejo de Fe(II).

El diagrama de ATG del $\text{Co(TAN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es prácticamente igual al del complejo de hierro, presentando un primer efecto de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 40 y 120°C, en el que se elimina el 8,3% de la muestra inicial (valor teórico 8,17%). En el diagrama de CDS (Figura 4.47) este proceso de deshidratación se revela por el efecto endotérmico centrado a 83°C ($\Delta H = 32,9 \text{ KJ} \cdot (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$) muy semejante al encontrado en el caso del $\text{Fe(TAN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, el complejo anhidro de cobalto es muy inestable y se descompone pirolíticamente, dando lugar, en el diagrama de CDS a los mismos efectos exotérmicos observados en el caso del compuesto de hierro, si bien aquí se producen a temperaturas más elevadas (305, 480 y 500°C) lo que revela que este compuesto posee una mayor estabilidad térmica que el correspondiente de Fe(II).

El proceso pirolítico del $\text{Co(TAN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se completa a temperaturas próximas a 550°C; con una pérdida de peso experimental acumulada del 81,6%, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, si se tiene en cuenta que el producto final de la pirolisis está constituido por espinela de cobalto (81,63%), hecho que ha podido confirmarse a partir del espectro infrarrojo del citado residuo (bandas a 375 cm^{-1} , 570 cm^{-1} y 655 cm^{-1}) (206).

Cuando se opera en atmósfera de nitrógeno se obtiene el termograma reproducido en la Figura A-21 del apéndice. Puede observarse que durante el proceso de descomposición térmica del $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se elimina el 79,1% de la muestra inicial, valor que está en buen acuerdo con el que cabría esperar si se admite que el producto final de la degradación térmica es CoS (pérdida de peso teórica, 20,81%).

Este hecho apoya la idea de que en la coordinación del $\text{Co}(\text{II})$ al ligando TAN interviene el átomo de azufre en posición dos y justifica la pérdida de peso observada en el termograma de ATG registrado en aire entre 650-850°C. En efecto, la pérdida de peso acumulativa observada a dichas temperaturas pasa del 78,2 al 81,6%, lo que es consistente con el proceso de oxidación del CoS a Co_3O_4 en el intervalo de temperaturas expresado (pérdida de peso teórica 79,19% y 81,63%, respectivamente).

Estos hechos permitieron, en principio, postular para el $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un tipo de estructura análoga a la indicada para el caso del $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Con objeto de obtener una mayor evidencia experimental a estas suposiciones se registró el espectro infrarrojo del $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.47), el cual presenta como más significativas las siguientes bandas:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3370 cm^{-1}	ν (O-H)
3280 cm^{-1}	ν (N-H)
3200 cm^{-1}	ν (N-H)
1685 cm^{-1}	ν (C=O)
1630 cm^{-1}	ν (C=C)
1530 cm^{-1}	ν (N=O)
1245 cm^{-1}	ν (C-S)
1225 cm^{-1}	

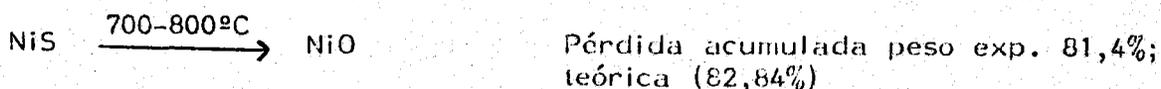
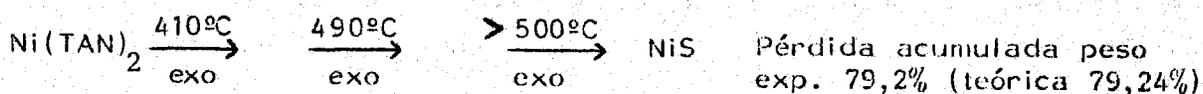
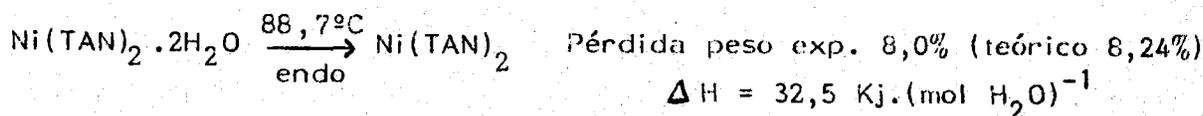
Si se compara la posición de estas bandas con las correspondientes en el espectro I.R. de la TANH libre, se observan como hechos más significativos, la desaparición de una de las bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$, lo que justificaría la coordinación en forma aniónica del ligando. Por otra parte, el desdoblamiento y el desplazamiento hacia menor valor de $\bar{\nu}$ de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=S})$, estaría de acuerdo con una coordinación del ligando a través del átomo de azufre en posición dos (218).

A la vista de estos datos y teniendo en cuenta lo indicado para el complejo de Fe(II) cabría proponer para el $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dos posibles geometrías: plano cuadrada o tetraédrica. La primera de estas geometrías es poco frecuente en los complejos de Co(II) (221) aunque aparece descrita en los estudios de difracción de rayos X, llevados a cabo sobre el bis(ditioacetilacetato) cobalto(II) (222) y el anión bis(maleonitriloditiolato) (223). Por el contrario, la geometría tetraédrica en complejos de Co(II) es -- mucho más frecuente. Según esto cabría proponer para este complejo una geometría tetraédrica distorsionada, análoga a la que presentaría el -- $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Complejo de Ni(II)

Por reacción en medio acuoso entre el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la TANH, siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.2.C, se aisló un sólido pulverulento de color marrón verdoso, cuyos datos de análisis químico, condujeron a la fórmula empírica $\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, análoga a la de los correspondientes complejos de Fe(II) y Co(II).

El estudio mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de este complejo (Figura 4.48) ha permitido proponer para el mismo el siguiente mecanismo de degradación térmica.



La temperatura a la que se produce el último proceso está de acuerdo con la consignada en la bibliografía (207) para la oxidación del sulfuro de níquel (797°C). Por otra parte, la naturaleza del residuo (NiO) ha sido puesta de manifiesto a partir del espectro I.R. del mismo (banda a 415 cm^{-1}) (194).

Cuando se registra el diagrama de ATG en atmósfera de nitrógeno (véase apéndice, diagrama A-22), la pérdida acumulada de peso que se produce para temperaturas superiores a 800°C es del 86,2% valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, si se tiene en cuenta que en este caso el residuo de la pirolisis está constituido por níquel metálico (86,56%).

En disolución de DMSO, el complejo de Ni(II) presenta una banda ancha a 13420 cm^{-1} , que podría asignarse a una transición $3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$ en un complejo octaédrico. La posición de esta banda coincide en buena medida con la de la transición correspondiente en el $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ (13800 cm^{-1}) (224). Según esto, en disolución de dimetilsulfóxido parece ser que el complejo $\text{Ni(TAN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta una configuración octaédrica.

En el espectro infrarrojo del $\text{Ni(TAN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se han podido identificar como bandas más significativas las que se indican a continuación:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3360 cm ⁻¹	$\nu(\text{O-H})$
3260 cm ⁻¹	$\nu(\text{N-H})$
3200 cm ⁻¹	$\nu(\text{N-H})$
1625 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=C})$
1500 cm ⁻¹	$\nu(\text{N=O})$
1170 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=S})$
1140 cm ⁻¹	

la posición de estas bandas estaría de acuerdo con una coordinación bidentada (S,N) del ligando TAN al ion Ni(II).

Complejo de Cu(II)

Según se ha descrito en el apartado 3.3.1.2.A, la reacción entre el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el TANH condujo a la precipitación de un sólido pulverulento de color marrón oscuro muy insoluble en agua y en diferentes disolventes orgánicos. Los datos de análisis químico de este sólido, permitieron proponer para el mismo, la fórmula simplificada $\text{Cu}(\text{TAN}^-)$.

El estudio térmico de este complejo aparece recogido en los diagramas de ATG y CDS que se muestran en la Figura 4.49. El diagrama de ATG del $\text{Cu}(\text{TAN}^-)$, indica que este complejo no presenta agua en su composición y que es estable térmicamente hasta la temperatura de 200°C a la que se inicia un efecto de pérdida de peso que finaliza a 700°C. A esta temperatura la pérdida acumulada de peso es del 63,5% valor que está en buen acuerdo con la calculada teóricamente teniendo en cuenta que a dicha temperatura el residuo de la pirolisis del $\text{Cu}(\text{TAN}^-)$ está constituido por CuO (65,95%). Cuando se registra dicho diagrama de ATG en aire, pero se lleva hasta la temperatura de 850°C el resultado que se obtiene es el que se indica en la Figura 5.15, -

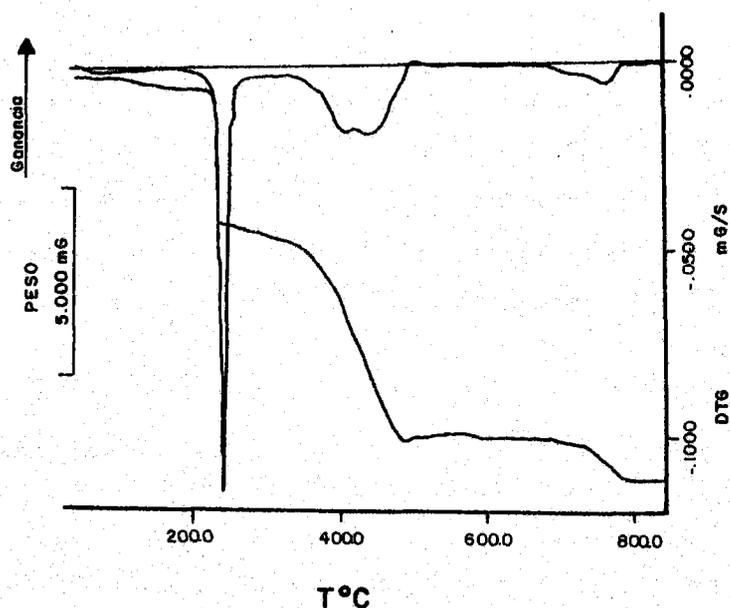


FIGURA 5.15.- Diagrama de A.T.G. en atmósfera de aire del complejo $\text{Cu}_2(\text{TAN}^-)_2$.

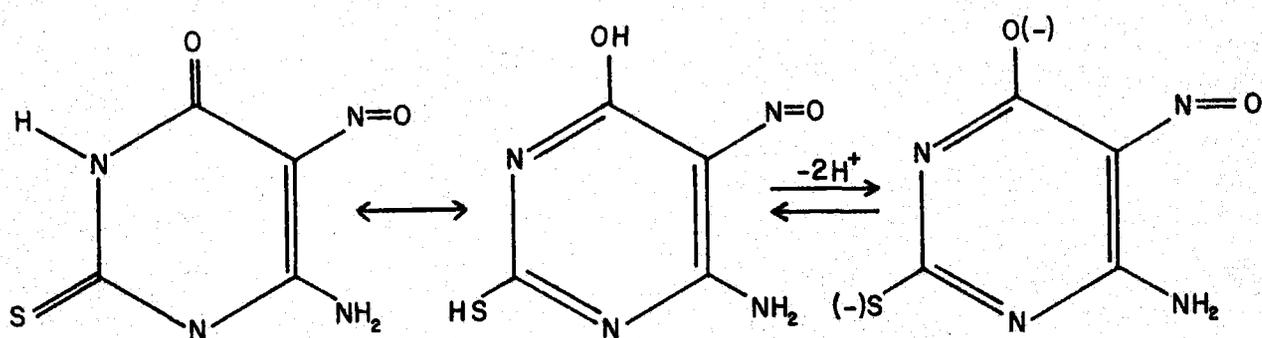
en la que puede observarse que en el intervalo de 700-800°C se produce un nuevo efecto de pérdida de peso que se ha asignado a la reducción térmica del CuO a cobre elemental (pérdida acumulada de peso experimental 71,4%, teórica 72,81%). Al mismo resultado se llega cuando se registra el diagrama de ATG del $\text{Cu}(\text{TAN}^-)$ - en atmósfera de nitrógeno (ver diagrama A-23 del apéndice). En este caso la pérdida acumulada de peso experimental a 800°C fue del 72,5%.

El diagrama de CDS del $\text{Cu}(\text{TAN}^-)$, presenta un fuerte efecto exotérmico a 360°C correspondiente al proceso de pirólisis del ligando.

Con objeto de obtener información acerca de los átomos del ligando que se encuentran directamente unidos al ion $\text{Cu}(\text{II})$ se registró el espectro infrarrojo del $\text{Cu}(\text{TAN}^-)$, (Figura 4.49). Ahora bien, antes de pasar a discutir dicho espectro hay que tener en cuenta que la fórmula deducida a partir del análisis

químico, indica que el ligando actúa como un dianión, que debe neutralizar las dos cargas positivas del ion Cu(II), por lo que, en principio, cabría postular para el complejo una estructura dimérica.

Para justificar la formación de una estructura dimérica en este complejo, es necesario suponer previamente que en las condiciones de reacción, se establece el siguiente equilibrio entre las distintas estructuras del ligando (225).

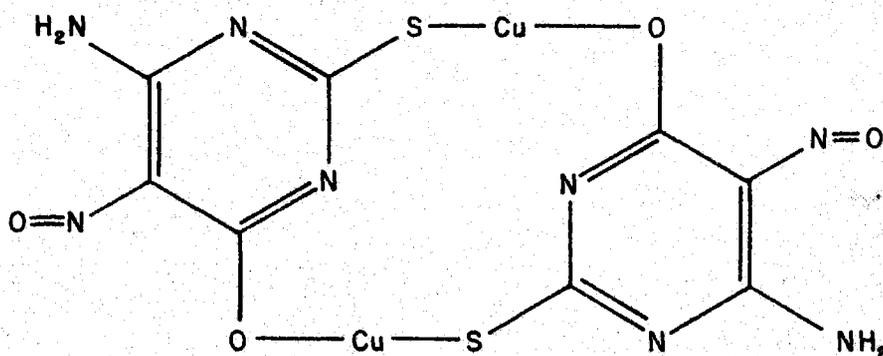


El dianión que aparece en dicho esquema sería el que actuaría neutralizando la carga del ion Cu(II).

Las bandas más características del espectro I.R. del $\text{Cu}_2(\text{TAN})_2$, aparecen a los siguientes valores del número de onda: 3280 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$); 3200 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$); 1630 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$); 1550 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$); 1495 cm^{-1} ($\nu(\text{N=O})$) y 1245 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$). Destacan en estas asignaciones, la desaparición de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$ y la aparición de la banda correspondiente

a ν (C-O), lo que estaría de acuerdo con una coordinación del ligando en la forma dianiónica indicada en el esquema anterior.

Según esto, cabría proponer para este complejo una estructura del tipo:



Este tipo de estructura ha sido propuesto por Garret y Weber (226-228) para los complejos que forman el Cu, Cd y Pb con el 2-tiouracilo.

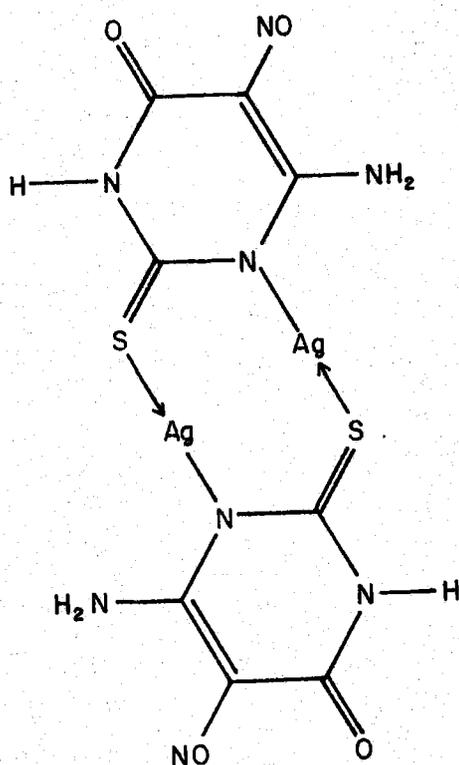
Complejo de Ag(I)

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.2.A, se obtuvo un sólido pulverulento de color marrón oscuro, cuya composición, determinada por vía analítica, (véase Tabla 4.18) responde a la fórmula empírica Ag(TAN).

El espectro infrarrojo del Ag(TAN), (Figura 4.50) presenta en la zona alta, una banda ancha centrada a 3200 cm^{-1} , en donde estarían englobadas las bandas correspondientes a

$\nu(\text{N-H})$. A 1685 cm^{-1} aparece una banda que por su forma y posición es fácilmente asignable a $\nu(\text{C=O})$ (véase espectro infrarrojo del TANH en Figura 4.2). El resto de las bandas más significativas aparecen a: 1605 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$); 1490 cm^{-1} ($\nu(\text{N=O})$) y 1165 cm^{-1} ($\nu(\text{C=S})$).

El desplazamiento de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=S})$ hacia menores valores del número de onda, unido a la actuación en forma aniónica del ligando, permitirían proponer para el complejo aislado, un tipo de coordinación como el que se indica en la siguiente figura:



esta estructura es muy parecida a la indicada por Guay y Beauchamp para el complejo que forma el ion $\text{Ag}(I)$ con la 1-metilimidina (229).

El diagrama de ATG (Figura 4.50) del Ag(TAN) presenta a 190°C un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 23,0% de la muestra original. El compuesto resultante permanece estable hasta 340°C, temperatura a la que se inicia una nueva pérdida de peso que finaliza a 675°C; a esta temperatura, la pérdida acumulada de peso, representa el 60,0% de la muestra original, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente teniendo en cuenta que el producto final de la pirolisis está constituido por plata metálica (61,31%).

Cuando se registra el diagrama de ATG en atmósfera de nitrógeno, se obtiene una curva bastante diferente de la registrada en aire (diagrama A-24 del apéndice). La nota más característica es la pérdida de peso continua que experimenta la muestra entre 180 y 750°C. La naturaleza del residuo de la pirolisis del complejo a esta temperatura está constituido por plata metálica.

En el diagrama de calorimetría diferencial de barrido se observan tres efectos exotérmicos a 190, 240 y 490°C.

Complejo de Zn(II)

Según se indicó en el apartado 3.3.1.2.A, se obtuvo un sólido microcristalino de color anaranjado, cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.18) permiten proponer para el mismo la fórmula empírica $Zn(TAN)_2 \cdot 2H_2O$. Los resultados obtenidos en la caracterización estructural de este complejo aparecen indicados en la Figura 4.51.

La naturaleza hidratada del complejo se ha puesto de manifiesto a partir de los diagramas de ATG y CDS reproducidos en la Figura 4.51. El diagrama de ATG presenta alrededor de 200°C, un primer efecto intenso de pérdida de peso, seguido de otros más débiles que finalizan a 750°C, en donde la pérdida

de peso acumulada representa el 81,1% de la muestra inicial, valor que se corresponde bien con el calculado teóricamente, teniendo en cuenta que el residuo final de la pirolisis es ZnO (81,65%).

Cuando se registró el diagrama de CDS se observó la aparición de un efecto endotérmico centrado a 181,2°C, que corresponde al proceso de deshidratación del complejo. La entalpía de deshidratación calculada a partir del área del citado efecto, resultó ser 38,5 KJ.(mol H₂O)⁻¹.

Una vez deshidratado, el complejo se descompone pirólicamente, dando lugar a los efectos exotérmicos que aparecen en el diagrama de CDS a 275°C, 460°C y 545°C.

Con objeto de poner de manifiesto la presencia de agua en el diagrama de ATG se repitió éste utilizando menor cantidad de muestra y una velocidad de calentamiento más reducida, obteniéndose en estas condiciones el diagrama de la Figura 5.16.

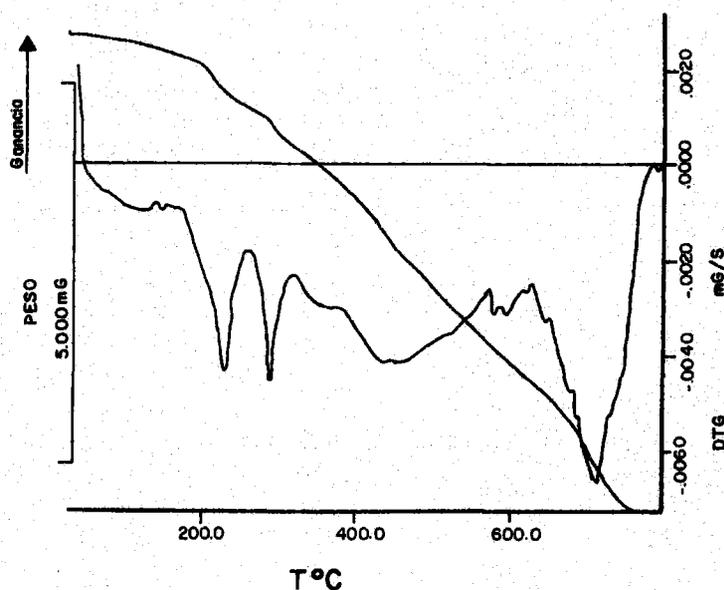


FIGURA 5.16.- Diagrama de A.T.G. en atmósfera de aire del complejo Zn(TAN)₂.2H₂O.

En dicho diagrama se puede observar que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150-250°C se elimina el 8,2% de la muestra inicial, (pérdida teórica para la eliminación de las dos moléculas de agua 8,12%).

Un resultado análogo se obtiene cuando se registra el diagrama de ATG en atmósfera de nitrógeno (diagrama A-25 del apéndice). En estas condiciones, aunque en el caso de emplear mayor cantidad de muestra, como la velocidad del proceso de degradación del complejo en nitrógeno es menor que en aire, puede diferenciarse mejor (en el termograma) el proceso de deshidratación del complejo del inicio de su descomposición pirolítica. Como en el caso anterior, el agua se elimina entre 150-250°C (8,7%) estando constituido el residuo de la pirolisis por ZnO, como se infiere de su espectro I.R. (bandas a 420 y 485 cm^{-1}). Si el enlace metal-ligando se estableciera a través del S, cabría esperar que el residuo pirolítico fuese ZnS (207).

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Zn}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta cuatro señales a: 3,40 ppm (H_2O); 8,50 ppm, 10,10 ppm y 12,00 ppm. Estas tres últimas corresponderían a los átomos de hidrógeno del grupo 4-amino y al hidrógeno unido al N_1 anular. La presencia de estas tres señales indicaría, que, análogamente a lo que sucedía en el caso del ligando MTH, la posibilidad de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del grupo 4-amino y el átomo de oxígeno del grupo 5-nitroso, produciría un desplazamiento relativo de las señales de resonancia de ambos hidrógenos amínicos. Sin embargo, debido a que, como se indicó anteriormente, no pudo obtenerse el espectro de ^1H -RMN del ligando TANH, a causa de su baja solubilidad, no existen datos suficientes para hacer una asignación adecuada de las tres señales indicadas. No obstante, la aparición de las mismas sugiere que la coordinación del ligando al Zn(II) tiene lugar en forma aniónica.

El espectro infrarrojo del $\text{Zn}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es en este caso el que permite obtener buena información a la hora de sugerir una posible estructura para dicho complejo. Las principales bandas I.R. aparecen a los siguientes valores del número de onda:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3470 cm^{-1}	$\nu(\text{O-H})$
3290 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
3120 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
3000 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
1640 cm^{-1}	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1515 cm^{-1}	$\nu(\text{N=O})$
1285 cm^{-1}	$\nu(\text{C-O})$
1185 cm^{-1}	$\nu(\text{C=S})$

Destacan en las anteriores asignaciones, la desaparición de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$, y la aparición de una banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$. Ambos hechos, estarían de acuerdo con lo indicado a la hora de justificar el espectro infrarrojo de la sal amónica del TANH. Por otra parte, el que la banda asignada a $\nu(\text{C=S})$ no se desplace hacia menores valores de $\bar{\nu}$, indica que la coordinación del ligando TAN, no tiene lugar a través de dicho grupo, sino que, probablemente, se establece a través del átomo de oxígeno del grupo 6-óxido.

Según cuanto acabamos de indicar, se podrían proponer dos posibles estructuras para este complejo: tetraédrica u octaédrica. En ambos casos, las moléculas de agua estarían directamente ligadas al $\text{Zn}(\text{II})$, hecho que puede apoyarse en la información suministrada por el espectro I.R. del $\text{Zn}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado en polietileno (Figura 5.17) el cual presenta dos bandas a 425

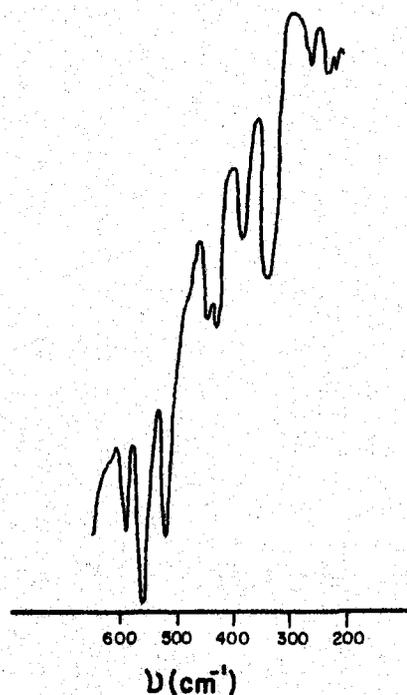
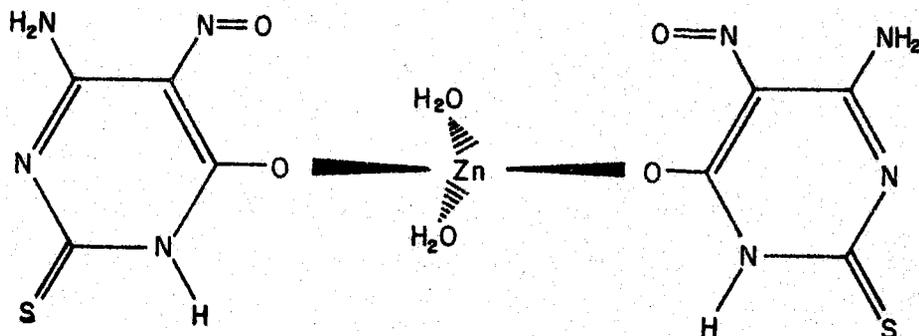


FIGURA 5.17.- Espectro I.R. en polietileno del complejo
 $Zn(TAN)_2 \cdot 2H_2O$

y 440 cm^{-1} que se han asignado, a $\nu(Zn-O)$ (206) y una banda a 340 cm^{-1} que se ha asignado a $\nu(Zn-OH_2)$ (206).

De las dos estructuras posibles descartamos a priori la octaédrica, debido a que el grupo 5-nitroso no parece intervenir en la complejación. Por ello, proponemos para el bis-(4-amino-1,2-dihidro-5-nitroso-2-tio-pirimidina-6-óxido) diacuo cinc (II) una estructura tetraédrica, del tipo que se indica en el presente esquema:



Complejos de Cd(II)

Siguiendo el procedimiento descrito en los apartados 3.3.1.2.A y 3.3.1.2.C se aislaron dos complejos sólidos de Cd(II) con el ligando TANH, de aspecto pulverulento y color rojo, en un caso y púrpura en otro. Basándose en los resultados de su análisis químico (Tabla 4.18) se les pudo asignar las fórmulas empíricas $\text{Cd}(\text{TAN})_2$ y $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, respectivamente.

Complejo $\text{Cd}(\text{TAN})_2$.-

Los resultados obtenidos en la caracterización del $\text{Cd}(\text{TAN})_2$, aparecen recogidos en la Figura 4.52. Como en ocasiones anteriores, los estudios térmicos han sido de mucha utilidad a la hora de postular una posible estructura para el $\text{Cd}(\text{TAN})_2$. Puede observarse, en efecto, en el diagrama de ATG registrado al aire un intenso efecto de pérdida de peso a 280°C , seguido de otros más débiles, manteniéndose constante el peso del crisol portamuestras para temperaturas superiores a 750°C . A esta temperatura el residuo de la pirolisis del $\text{Cd}(\text{TAN})_2$ está constituido por CdO.

El diagrama de CDS presenta un primer efecto exotérmico a 297,1°C, en el que se desprende una energía de 229,9 KJ.mol⁻¹ seguido de otro, también exotérmico, con un máximo a 520°C, que no está completamente resuelto.

En atmósfera de nitrógeno, los resultados a los que se llega (Figura A-26 del apéndice) son sustancialmente diferentes, en especial, en lo que respecta a la naturaleza y comportamiento del residuo de la pirolisis que se volatiliza del crisol para formar un depósito de CdS en la zona fría del horno. Este hecho indica claramente que la coordinación del ligando TAN al Cd(II) tiene lugar a través del átomo de azufre en posición dos. Dicho proceso de sublimación del CdS, es evidentemente la causa de la total desaparición del residuo procedente de la pirolisis del complejo por encima de 750°C.

El espectro infrarrojo del Cd(TAN)₂, nos va a suministrar una buena información acerca del modo de coordinación del TAN al Cd(II). Dicho espectro presenta tres bandas centradas a 3260, 3040 y 2900 cm⁻¹ que se han asignado a ν (N-H). A 1685 cm⁻¹ aparece la banda correspondiente a ν (C=O), lo que indica que en este complejo el grupo 6-oxo permanece como tal y no participa en la coordinación. A 1605 cm⁻¹ y 1495 cm⁻¹ aparecen dos bandas asignables a ν (C=C) y ν (N=O) respectivamente. La posición de esta última banda, indicaría que el grupo nitroso no participa en el proceso de complejación. Finalmente, a 1190 cm⁻¹ aparece una banda que ha sido asignada a ν (C=S).

En la zona de bajos números de onda (650-200 cm⁻¹) el espectro del Cd(TAN)₂ dispersado en polietileno (Figura 5.18) presenta una banda a 375 cm⁻¹ que se ha asignado a ν (Cd-N) (206).

De las asignaciones efectuadas y teniendo en cuenta la información del diagrama de ATG en nitrógeno, se puede proponer

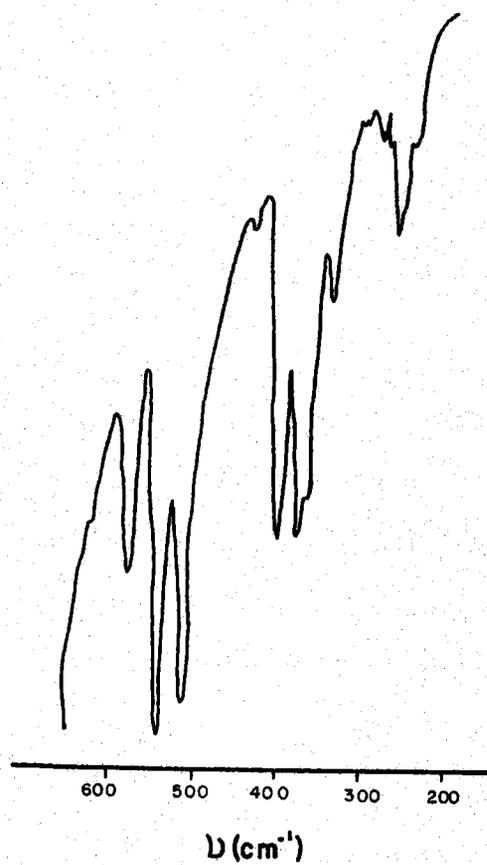
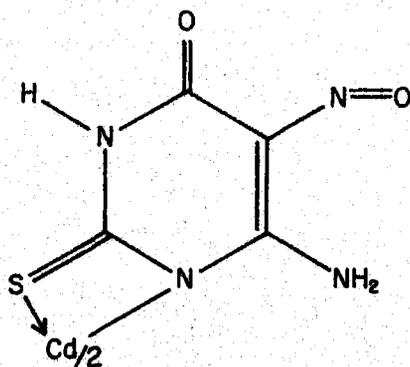


FIGURA 5.18.- Espectro I.R. en polietileno del complejo
 $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$

para el $\text{Cd}(\text{TAN})_2$, una estructura tetraédrica distorsionada, tal y como la que se indica a continuación:



Complejo $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$.-

Como se indicó en el apartado 3.3.1.2.C la reacción en medio amoniacal entre el $\text{Cd}(\text{II})$ y el TANH, permitió aislar un sólido de color púrpura muy insoluble en agua, cuya composición, determinada mediante análisis químico, queda reflejada en la fórmula $\text{Cd}(\text{TAN}) \cdot 2\text{NH}_3$. Más adelante veremos que esta sustancia es, más bien, una especie dimérica y por lo tanto, su fórmula correcta sería $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

El espectro infrarrojo del $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (Figura 4.53) presenta como hechos más significativos, respecto al espectro del TANH libre, los siguientes:

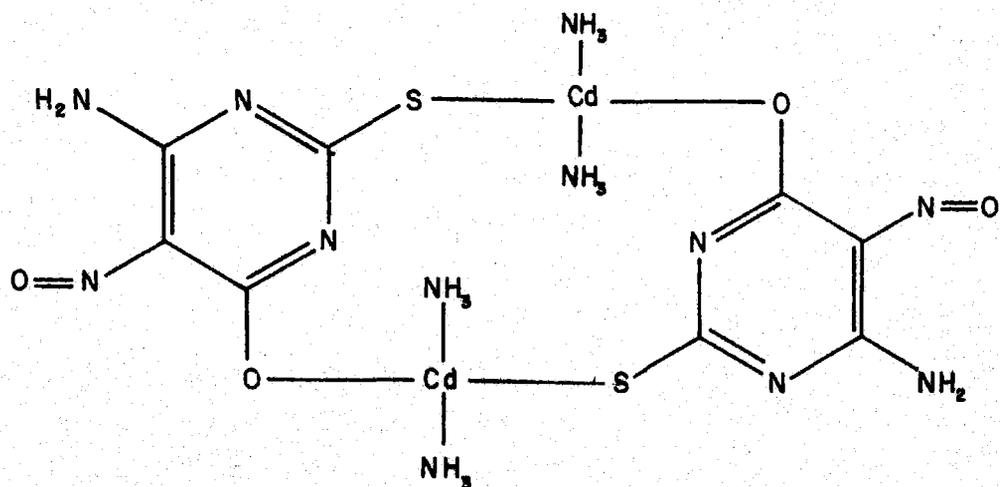
- a) La aparición de dos nuevas bandas a 3360 cm^{-1} y 3310 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu(\text{N-H})$ del NH_3 coordinado.
- b) Las desapariciones de las bandas correspondientes al grupo carbonilo y C=S.
- c) La aparición de una banda a 590 cm^{-1} debida a $\rho(\text{NH}_3)$.

Las posiciones de las bandas a 3360 , 3310 y 590 cm^{-1} estarían de acuerdo con las asignaciones efectuadas por Nakamoto (230) para complejos de Cd(II) con índice de coordinación cuatro.

Por otra parte, el espectro infrarrojo del $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ también presenta las siguientes bandas: 1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$); 1490 cm^{-1} ($\nu(\text{N}=\text{O})$); 1400 cm^{-1} ($\delta(\text{HNH})$) y 1220 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$).

Este conjunto de datos, unido a las características del medio en el que ha tenido lugar la reacción, solución concentrada de amoníaco, podrían justificarse del siguiente modo: Al trabajar en disolución amoniacal se produce, la pérdida de los dos hidrógenos ionizables del TANH , lo que daría lugar a la formación de la especie dianiónica indicada en el apartado correspondiente al estudio del complejo $\text{Cu}_2(\text{TAN})_2$, siendo este dianión el que actuaría como ligando. Situaciones análogas a ésta han sido descritas por Garret y col (226-227) al describir los complejos que forman los iones Cd(II) con diferentes derivados del 2-tiouracilo.

Según esto, cabría proponer para el $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ una estructura del tipo de la que se indica en el siguiente esquema:



donde vemos que la coordinación del dianion TAN^- se establece a través de los átomos de azufre y oxígeno, de las posiciones dos y seis, respectivamente; estando las dos restantes posiciones de coordinación del Cd(II) ocupadas por dos moléculas de amoníaco.

Los datos de análisis térmico están de acuerdo, como veremos a continuación, con las ideas expuestas sobre la constitución química del complejo. En efecto, el diagrama de ATG del $\text{Cd}_2(\text{TAN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ registrado al aire, muestra que el compuesto es estable térmicamente hasta 160°C temperatura a la que se inicia un primer efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 10,2% de la muestra inicial. Dicho efecto que se debe al proceso de desaminación del complejo (pérdida teórica 10,74%), se traduce en el diagrama de CDS por el efecto endotérmico centrado a 223°C , que proporciona para la entalpía de desaminación un valor de $43,1 \text{ KJ} \cdot (\text{mol NH}_3)^{-1}$.

Eliminado el amoníaco, el complejo se descompone progresivamente (efectos exotérmicos a 290°C y 470°C) alcanzando la pérdida de peso acumulada el 59,6% de la muestra inicial a 750°C .

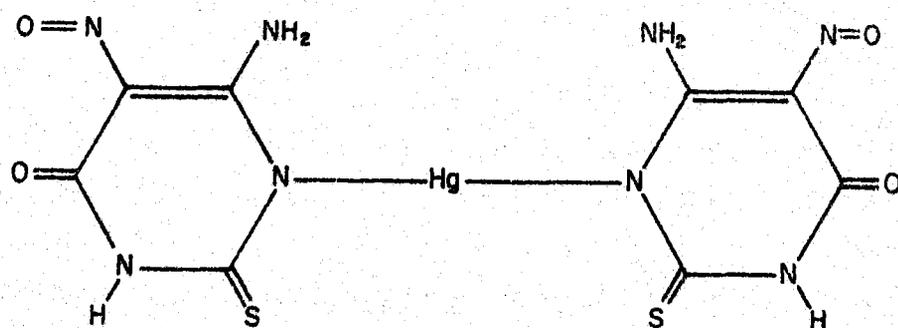
Este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, basándose en que a esa temperatura, el residuo está constituido por CdO (59,40%).

En atmósfera de nitrógeno el diagrama de ATG es muy semejante al obtenido al aire (Figura A-27 del apéndice), particularmente para temperaturas inferiores a 750°C. Por encima de 750°C, sin embargo, en lugar de estabilizarse el peso del residuo, se produce una disminución paulatina del mismo, debido, probablemente, a una volatilización parcial del CdS. A 850°C, el residuo constituye sólo el 29,8% de la muestra inicial.

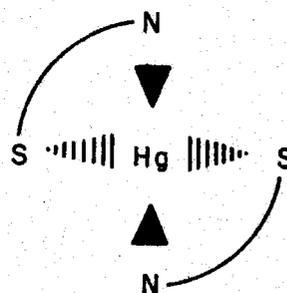
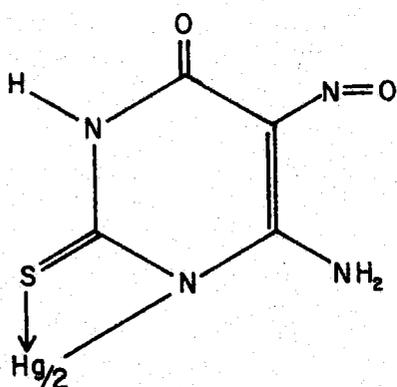
Complejo de Hg(II)

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.2.A, consistente en hacer reaccionar en medio acuoso HgCl_2 con TANH se obtuvo un sólido de color rojo ladrillo y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.18), permitieron proponer para el mismo, la fórmula simplificada $\text{Hg}(\text{TAN})_2$.

El espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ presenta como bandas más significativas, las que se indican a continuación: 3270 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$); 3140 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$); 2880 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$); 1680 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$); 1620 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$); 1550 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{N=O})$); 1455 cm^{-1} ($\delta(\text{HNH})$) y 1185 cm^{-1} ($\nu(\text{C=S})$). La persistencia en el espectro infrarrojo del complejo de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$, estaría de acuerdo con una coordinación del ligando TAN a través del N_3 . Según esto, cabría proponer para dicho complejo una estructura lineal del tipo:



este tipo de geometría, es muy común en los complejos de Hg(II), y así, aparece descrita en los estudios por difracción de rayos X llevados a cabo por Kosturko y col (231) sobre el complejo bis(metilimidinato) de mercurio(II), que han sido recogidos en la recopilación de Hogdson (123) sobre complejos de pirimidinas, purinas y nucleótidos. Ahora bien, dada la proximidad del grupo C=S, y teniendo en cuenta las características de ácido blando que presenta el Hg, junto con las de base blanda que posee el átomo azufre donador, cabría también postular como probable para el $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ una estructura tetraédrica distorsionada en donde los ligandos TAN se unirían en forma bidentada al Hg(II) a través de los átomos de S y N de las posiciones dos y tres respectivamente. Este tipo de coordinación ha sido también observado por Battistuzzi y col (171) al estudiar el complejo de Hg(II) con la 4,6-dimetil-2-tiopirimidina, y por Nassimbeni y col (232). Este tipo de coordinación daría lugar a una estructura del tipo de la que se indica en el siguiente esquema:



Sin embargo, para que se diera este tipo de coordinación debería aparecer en el espectro I.R. del $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ una banda a 350 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión ν (Hg-S) (233). En efecto, cuando se registra el espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ dispersado en polietileno (Figura 5.19), se observa, al compararlo con el espectro I.R. de la TANH registrado en idénticas condiciones, la aparición de una nueva banda a 360 cm^{-1} que podría asignarse a dicho modo de vibración. Ahora bien, esta asignación hay que considerarla con precaución.

El diagrama de ATG del $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ realizado en atmósfera de aire, indica que dicho complejo es estable térmicamente por debajo de 225°C . Por encima de esta temperatura, el diagrama de ATG presenta tres efectos nítidos de pérdida de peso, centrados en el diagrama de DTG a 320°C , 470°C y 680°C , y finalmente, a $T > 725^\circ\text{C}$ se produce la volatilización total de la muestra puesta inicialmente en el crisol.

Cuando el diagrama de ATG se registra en atmósfera de nitrógeno, el proceso de degradación térmica, a semejanza de lo observado en casos anteriores, transcurre más lentamente,



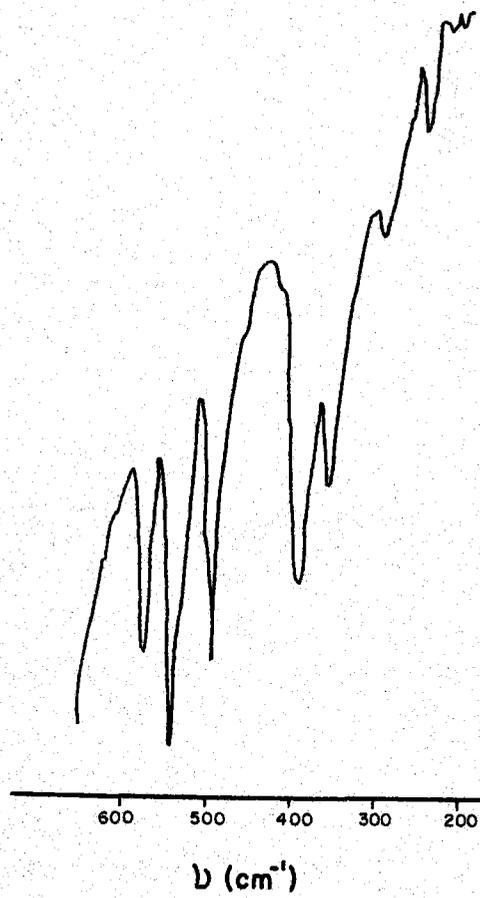


FIGURA 5. 19.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $\text{Hg}(\text{TAN})_2$

aunque se conservan en la curva de ATG (Figura A-26 del apéndice) los tres efectos de pérdida de peso que se manifestaban en el correspondiente diagrama registrado al aire, si bien ahora se producen a temperaturas ligeramente diferentes (325°C, 425°C y 700°C, respectivamente). Por otra parte, la volatilización de la muestra no se completa hasta los 820°C.

En el diagrama de CDS, el proceso de degradación térmica del $\text{Hg}(\text{TAN})_2$ en aire se caracteriza por la aparición de dos efectos exotérmicos centrados a 318°C y 441°C en los que se desprenden 229 y 325 Kj.mol^{-1} , respectivamente.

Complejo de Hg(I)

La reacción en disolución ácida (HNO_3) entre el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ y la TANH, en las condiciones que se indican en el apartado 3.3.1.2.D, condujo a la obtención de un sólido color marrón y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.18), permitieron proponer para el mismo la fórmula simplificada $\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$. Esta fórmula es análoga a la encontrada para el compuesto formado al reaccionar, en medio HNO_3 , la cafeína con el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (154).

El espectro infrarrojo del $\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$ (Figura 4.55) presenta en la zona alta una banda ancha centrada sobre 3100 cm^{-1} , en la que estarían englobadas las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión ν (N-H). Por otra parte, en dicho espectro se observa también la banda correspondiente al grupo carbonilo a 1675 cm^{-1} ; la aparición de esta banda estaría de acuerdo con la coordinación en forma molecular del TANH. El resto de las bandas más significativas del espectro infrarrojo del $\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$ aparecen a los siguientes valores del número de onda: 1610 cm^{-1} (ν (C=C)); 1490 cm^{-1} (ν (N=O)); 1380 cm^{-1} (ν (N-O)) de nitratos y 1165 cm^{-1} (ν (C=S)). Destacan

en estas últimas asignaciones, la aparición de una nueva banda debida a iones nitrato y el desplazamiento de la banda correspondiente a ν (C=S), 10 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda, lo que podría interpretarse en el sentido de que dicho grupo participa en la interacción del TANH con el Hg(I), aunque tampoco habría que descartar la posibilidad de que dicha interacción tuviese lugar a través del átomo de oxígeno del grupo 6-oxo, ya que la banda correspondiente a ν (C=O) experimentaba un desplazamiento análogo hacia menor valor de $\bar{\nu}$.

Para estudiar la estabilidad térmica del $\text{Hg}_2(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$ se han obtenido los diagramas de ATG y CDS que se reproducen en la Figura 4.55. El diagrama de ATG muestra tres efectos de pérdida de peso a 260°C , 425°C y 600°C , produciéndose la volatilización total de la muestra inicial para temperaturas superiores a 650°C . Cuando el termograma se ATG se registra en nitrógeno (Figura A-29 del apéndice), los resultados que se obtienen son análogos, pero en este caso, la degradación total se alcanza para temperaturas superiores a 775°C . Este proceso de descomposición térmica, es el responsable de los efectos exotérmicos centrados a 272°C y 417°C , en los que se desprenden, $290,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $298,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$, respectivamente.

A la vista de estos resultados se puede sugerir que el compuesto aislado sería análogo al $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)$ (154), en donde la cafeína se encontraba débilmente unida al $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Complejo de Pd(II)

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.2.B, se aisló un sólido pulverulento de color marrón, cuyos datos de análisis químico, permitieron asignarle la fórmula simplificada $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$.

Este complejo es diamagnético, lo que estaría de acuerdo con una geometría plano cuadrada y, por lo tanto, la unión del TANH al Pd(II) debería establecerse en forma monodentada. Este tipo de geometría es muy común en los complejos que forma el Pd(II) con diversos derivados pirimidínicos y purínicos (153) (182) (212).

El espectro infrarrojo del $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$ (Figura 4.56) -- es muy similar al espectro infrarrojo de la TANH libre, presentando como características principales, el desplazamiento de 10 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda de la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{S})$ lo que apoyaría la idea de que la coordinación del TANH al Pd(II) se establece a través del átomo de azufre en posición dos.

Según esto, y en base a la información suministrada por las medidas de susceptibilidad magnética y espectro infrarrojo se podría proponer para el dicloro bis(4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina) paladio(II) una estructura planocuadrada. Dentro de esta geometría, sin embargo, caben dos posibles isómeros: cis y trans. La decisión por uno de los dos podría hacerse basándose en el número de bandas activas en infrarrojo que presentase el complejo $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$ para las vibraciones $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ y $\nu(\text{Pd}-\text{S})$, (una para el isómero trans y dos para el isómero cis). Con objeto de identificar dichas bandas, se registró el espectro infrarrojo de una muestra de $\text{Pd}(\text{TAN})_2\text{Cl}_2$, dispersada en polietilino de pureza espectroscópica. Sin embargo, los resultados obtenidos no nos permitieron obtener una información adecuada debido a la absorción que presenta el ligando en la zona donde aparecen las vibraciones de tensión $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$.

El comportamiento térmico del $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$, queda reflejado en los diagramas de ATG y CDS de la figura 4.56. La curva de ATG indica que este complejo es bastante estable térmicamente, ya que su descomposición no se inicia hasta los 270°C ,

pudiendo distinguirse en el diagrama de termogravimetría diferencial tres etapas claramente diferenciadas con máximos a 270°C, 415°C y 500°C. Al final del tercer efecto de pérdida de peso, que no se completa hasta rebasar los 550°C, la pérdida acumulada de peso experimental representa el 76,6% de la muestra inicial, estando este valor en perfecta concordancia con la pérdida acumulada de peso calculada teóricamente, teniendo en cuenta que el producto final de la pirolisis es PdO (76,53%). Cuando el termograma se obtiene en nitrógeno (Figura A-30 del apéndice), se observa en la curva de DTG la presencia de un efecto de pérdida de peso centrado a 280°C en el que se elimina el 9,7% de la muestra original; dicho efecto que podría corresponder al proceso de deshalogenación del complejo no está, sin embargo, cuantitativamente de acuerdo con el calculado teóricamente, debido a que el proceso de deshalogenación se solapa con el comienzo de la pirolisis de los ligandos.

Por otra parte, dicho diagrama sugiere que en atmósfera de nitrógeno, como cabría esperar, la degradación térmica del $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$ transcurre de una forma más lenta, manteniéndose el peso del crisol constante para temperaturas superiores a 800°C. Para esta temperatura, la pérdida acumulada de peso experimental, resultó ser del 73,0%, valor que está en buena concordancia con el calculado teóricamente, teniendo en cuenta que, en este caso, el residuo final del proceso de degradación térmica está constituido por PdS (73,46%). Por otra parte, este resultado viene a apoyar las conclusiones obtenidas a partir del espectro infrarrojo del $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$ y sugiere que la coordinación del TANH al Pd(II) tiene lugar por el átomo de azufre de la posición dos.

Complejos de Au(III) y Pt(IV)

Siguiendo los métodos de síntesis descritos en el apartado 3.3.1.2.3, se obtuvieron dos sólidos de color negro, cuyos datos

de análisis químico aparecen recogidos en la Tabla 4.18.

En ambos casos, los espectros infrarrojos de los compuestos (Figuras 4.57 y 4.58) están de acuerdo con la coordinación en forma molecular del ligando a los respectivos iones metálicos; dicha coordinación, probablemente, tiene lugar a través del átomo de azufre, ya que en los espectros I.R. de ambos complejos, la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ aparece desplazada hacia menores valores del número de onda. Al mismo tiempo, se observa la persistencia de la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$.

En lo que respecta a los datos de análisis térmico, llaman la atención los valores altos de los residuos encontrados al final de los respectivos procesos pirolíticos, llevados a cabo tanto al aire como en atmósfera de nitrógeno, (véase apéndice, diagramas A-31 y A-32). Estos resultados parecen indicar que se ha producido una coprecipitación de Au^0 o Pt^0 con los respectivos complejos.

5.6.3.- COMPLEJOS DE TXH.-

Se han aislado en forma sólida un total de 11 complejos de los iones Ag(I) , Cd(II) , Hg(II) , Hg(I) , Pd(II) , Rh(III) , Au(III) y Pt(IV) con la 2-tioxantina en los que este ligando se coordina tanto en forma molecular como aniónica.

Los resultados obtenidos en los análisis químicos de estos complejos se han recogido en la Tabla 4.18. A partir de los mismos y teniendo en cuenta la composición química de la 2-tioxantina, se han propuesto para dichos complejos, las fórmulas simplificadas que aparecen indicadas en la Tabla 5.14, cuyas composiciones teóricas, coinciden, en muy buena medida, con las consignadas en la Tabla 4.18.

TABLA 5.14 (cont.)

DATOS ANALITICOS CALCULADOS TEORICAMENTE PARA LOS
DIFERENTES COMPLEJOS CON LA BASE TXH (%)

Compuesto	C	H	N	S	M
$\text{Ag}_3(\text{TX}^-)(\text{TX})$	18,27	0,76	17,05	9,74	50,11
$\text{Ag}_3(\text{TX})(\text{NO}_3)_2(\text{TXH})$	15,33	0,89	17,89	8,18	41,40
$\text{Cd}(\text{TX})_2$	26,88	1,34	25,09	14,34	25,18
$\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$	23,10	1,54	21,56	12,32	21,64
$\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$	13,64	0,91	12,73	7,26	45,95
$\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$	19,72	1,64	18,40	10,51	32,96
$\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$	9,52	0,48	11,12	5,08	63,66
$\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,84	2,18	20,39	11,65	19,37
$\text{Rh}(\text{TX})_2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22,79	2,28	21,76	12,15	19,55
$\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$	13,76	0,69	12,84	7,34	45,17
$\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19,41	1,29	18,12	10,35	31,56

Estudio descriptivo de los complejos sólidos de TXH con iones metálicos.

Complejos de Ag(I)

Se han aislado dos complejos de Ag(I) con la 2-tioxantina uno en medio amoniacal y otro, en medio ácido (HNO_3).

1.- Complejo de Ag(I) obtenido en medio amoniacal.

De acuerdo con el esquema de síntesis indicado en el apartado 3.3.1.3.C, se obtuvo un sólido de color beige, cuyos datos de análisis químico han permitido establecer para el mismo la fórmula simplificada $\text{Ag}_3(\text{TX}^-)(\text{TX})$. Los resultados obtenidos en la caracterización de este sólido, aparecen indicados en la Figura 4.59.

Lo primero que llama la atención en este compuesto es la fórmula deducida a partir de los datos de análisis químico; dicha fórmula sugiere que en la unión al ion Ag(I) la 2-tioxantina actúa como ligando aniónico. Por otra parte, el diagrama de ATG de este compuesto, indica que se trata de un sólido muy estable cuya descomposición pirolítica no se inicia hasta los 370°C dando lugar a dos efectos de pérdida de peso, centrados en el diagrama de DTG, a 450°C y 580°C . El último de los citados efectos concluye a 670°C . A esta temperatura, la pérdida acumulada de peso experimental corresponde al 50,5% de la muestra inicial. Si se tiene en cuenta que el residuo de la pirolisis está constituido por plata metálica, dicho valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, suponiendo la anterior composición (49,20%).

En atmósfera de nitrógeno (Figura A-33 del apéndice) se observa que el proceso de degradación térmica continúa todavía después de los 850°C, temperatura máxima de trabajo utilizada, por limitación de la técnica experimental.

Por otra parte, en el diagrama de DSC del compuesto en cuestión se observa un fuerte efecto exotérmico, centrado a 480°C, no completado totalmente, debido a las características técnicas del equipo empleado, y que puede asignarse al inicio de la pirolisis del compuesto.

El espectro de resonancia magnética de protón del $\text{Ag}_3(\text{TX}^-)(\text{TX})$ no pudo realizarse debido a la gran insolubilidad del compuesto, tanto en agua como en distintos disolventes orgánicos. Este hecho, podría sugerir una posible estructura polimérica para dicho compuesto.

El espectro infrarrojo del $\text{Ag}_3(\text{TX}^-)(\text{TX})$ presenta, con respecto al espectro infrarrojo de la 2-tioxantina, la desaparición de dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ lo que estaría de acuerdo con la coordinación en forma aniónica del ligando TXII. El resto de las bandas más significativas del espectro infrarrojo del compuesto aparecen a: 1660 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$); 1520 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$); 1180 cm^{-1} ($\nu(\text{C=S})$). Por otra parte, en la zona baja del espectro, registrado en polietileno, (Figura 5.20) se observan la aparición de dos nuevas bandas a 230 cm^{-1} y 255 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu(\text{Ag-N})$, -- lo que sugiere que, probablemente, deban ser los átomos de nitrógeno de las posiciones tres y nueve, los que intervengan en la unión con el ion metálico, siendo esta la única información que hemos podido obtener a partir de los datos experimentales que disponíamos. A la vista de estos resultados, no puede proponerse una estructura para dicho compuesto, debido a que, probablemente, se trate de una sustancia con un alto grado de polimerización, debido al gran número de posiciones de coordinación que presentan los ligandos TX^- y TX .

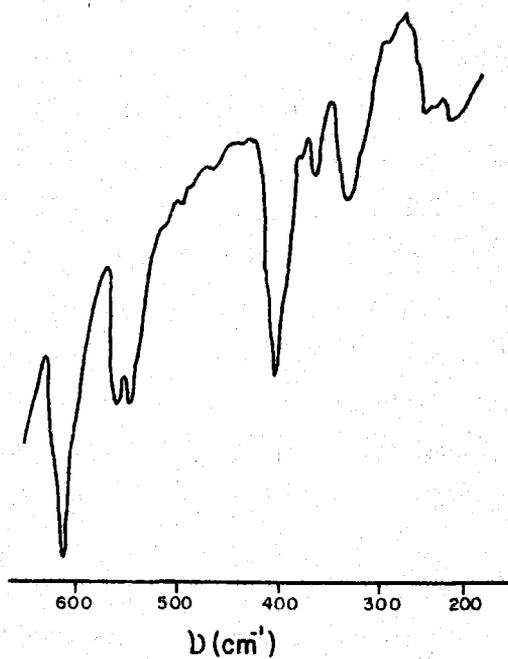


FIGURA 5.20.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $Ag_3(TX^-)(TX)$

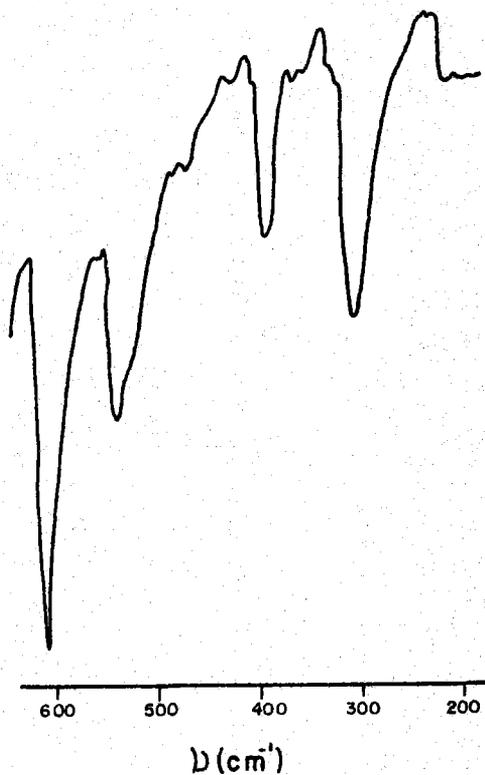


FIGURA 5.21.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $Ag(TXH)(TX)(NO_3)$

2.- Complejo de Ag(I) obtenido en medio ácido.

Siguiendo el método de síntesis indicado en el apartado 3.3.1.3.B, se obtuvo un sólido de color amarillo y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico, han permitido proponer para el mismo la fórmula simplificada $Ag_3(TX)(TXH)(NO_3)_2$, que sugiere, en principio, análogamente a lo expuesto en el caso anterior, una estructura polimérica para el citado compuesto.

Los diagramas de análisis termogravimétrico registrados tanto en aire (Figura 4.60) como en nitrógeno (Figura A-34) ponen de manifiesto un primer efecto de pérdida de peso a 320 °C que representa el 17,1% (aire) y el 14,6% (nitrógeno) de la muestra inicial. Esta pérdida de peso hay que atribuirla a la eliminación del ion nitrato (pérdida teórica, 15,33%) ya que el ligando TXH no inicia su descomposición pirolítica hasta los 400°C aproximadamente. Este proceso de eliminación de los iones nitrato, aparece reflejado en el diagrama de CDS de la Figura 4.60 por el efecto exotérmico centrado a 332°C, en el que se desprenden $96,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Una vez eliminados los iones nitrato, el compuesto resultante descompone rápidamente, completándose esta descomposición a 600°C, cuando el diagrama de ATG se registra en aire y a 600°C cuando se realiza en atmósfera de nitrógeno. Los residuos, en ambos casos, están constituidos por plata metálica y las pérdidas acumuladas de peso, son respectivamente 58,0% y 56,4%. La pérdida acumulada de peso calculada teóricamente para dicho proceso de descomposición es 58,64%. Los procesos de descomposición pirolítica del compuesto son los responsables del efecto exotérmico, no completado, que aparece en el diagrama de CDS con máximo alrededor de 530°C.

El espectro infrarrojo del $\text{Ag}_3(\text{TX})(\text{TXH})(\text{NO}_3)_2$ no presenta demasiada resolución; sin embargo, destaca claramente la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{N-O})$ de los iones nitrato a 1380 cm^{-1} y las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo (1680 cm^{-1}) y C-S (1195 cm^{-1}). En la zona baja del espectro, aparece una nueva banda a 225 cm^{-1} que se ha asignado a $\nu(\text{Ag-N})$ (Figura 5.21).

A la vista de todo este conjunto de información, lo único que puede establecerse de forma clara es que el $\text{Ag}(\text{TX})(\text{TXH})(\text{NO}_3)_2$ presenta una estructura polimérica en la que podrían actuar como átomos donores, los átomos de nitrógeno de las posiciones tres, siete y nueve, pudiendo actuar asimismo como átomos dadores el átomo de azufre en posición dos.

Complejos de Cd(II)

Siguiendo los métodos descritos en los apartados 3.3.1.3.A y 3.3.1.3.B se aislaron dos complejos de Cd(II); uno en medio neutro y otro en medio ácido (HCl). El complejo obtenido en medio neutro es de color blanco y aspecto microcristalino mientras que el obtenido en medio ácido presenta color marrón y aspecto cristalino. Los datos de análisis químico de ambos compuestos (véase Tabla 4.18), permitieron proponer para los mismos las fórmulas simplificadas $\text{Cd}(\text{TX})_2$ y $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$, respectivamente.

Complejo $\text{Cd}(\text{TX})_2$.-

Los resultados obtenidos en la caracterización del $\text{Cd}(\text{TX})_2$ aparecen recogidos en la Figura 4.61.

El espectro infrarrojo del $\text{Cd}(\text{TX})_2$, presenta como bandas más características las que se indican a continuación:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3200-2670 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C-H})$
1655 cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$
1585 cm^{-1}	$\nu(\text{C=C})$
1150 cm^{-1}	$\nu(\text{C=S})$
250 cm^{-1}	$\nu(\text{Cd-N})$ (véase Fig. 5.22)

El desplazamiento de 10 cm^{-1} hacia menores valores de $\bar{\nu}$, de la señal correspondiente a $\nu(\text{C-S})$, sugiere que dicho grupo debe participar directamente en la coordinación al Cd(II) . Por otra parte, la actuación en forma aniónica del ligando, condiciona la unión en forma bidentada de la 2-tioxantina al ion Cd(II) ; esta coordinación se establecería pues a través de los átomos de nitrógeno y azufre de las posiciones dos y tres, respectivamente. Este tipo de coordinación ha sido propuesto por Griffith y col (234) al estudiar el complejo que forma la 6-mercaptopurina con el ion Cd(II) .

La suposición de que en la coordinación del ligando al ion Cd(II) interviene el átomo de azufre en posición dos, viene apoyada por los resultados obtenidos en los estudios térmicos llevados a cabo sobre dicho complejo. Así, el diagrama de ATG del Cd(TX)_2 realizado en atmósfera de nitrógeno (ver apéndice, diagrama A-35), es muy similar al que se obtiene en atmósfera de aire, pero, mientras que en este último la pérdida de peso se estabiliza a temperaturas superiores a 725°C (pérdida de peso acumulada experimental 71,7%, pérdida acumulada calculada teóricamente, si se tiene en cuenta que se forma CdO , 71,40%), en el diagrama de ATG realizado en atmósfera de nitrógeno, la pérdida acumulada de peso experimental a 850°C es 79,4%; este valor superior al que cabría esperar suponiendo que se formara Cd metálico (76,82%), indica que durante el proceso de degradación térmica en nitrógeno se elimina parte de cadmio en forma de

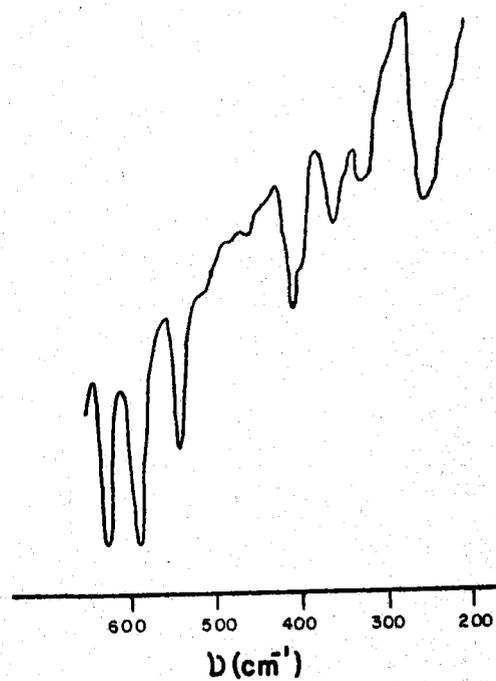


FIGURA 5.22.- Espectro I.R. en polietileno del complejo Cd(TX)_2

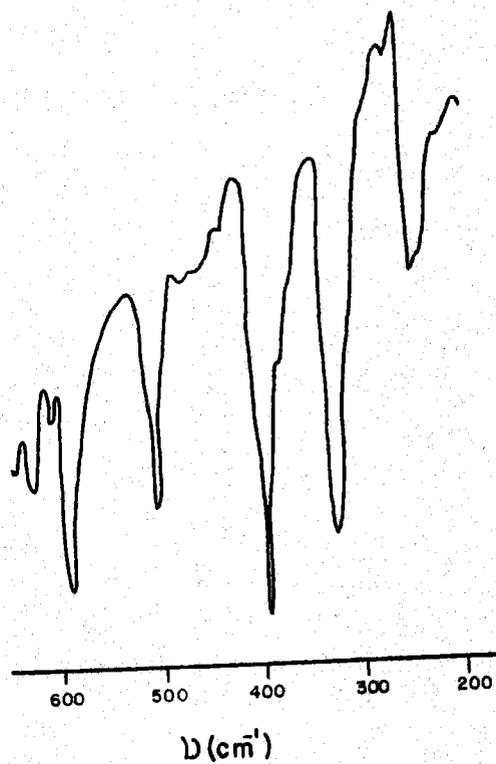


FIGURA 5.23.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $\text{Cd(TXH)}_2\text{Cl}_2$

CDS, hecho que ha podido observarse al depositarse éste sobre la parte fría de la cadena que soporta el crisol portamuestras.

El diagrama de CDS del $\text{Cd}(\text{TX})_2$ (Figura 4.61), presenta como hecho más significativo, la presencia de un efecto endotérmico centrado a $326,6^\circ\text{C}$, que se ha asignado a la fusión de la muestra. El valor de la entalpía de fusión calculada a partir del área de dicho efecto, resultó ser de $125,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Este valor, no obstante, hay que considerarlo con reservas debido a que inmediatamente que funde, el compuesto se descompone pirolíticamente, dando lugar al efecto exotérmico que aparece a 470°C en el diagrama de CDS.

A la vista de todo cuanto acabamos de exponer acerca del $\text{Cd}(\text{TX})_2$, podríamos proponer para el mismo una estructura tetraédrica distorsionada en la que los ligandos TX se unirían en forma bidentada a través de los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente.

Complejo $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$.-

Los resultados obtenidos en la caracterización del $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ aparecen recogidos, en forma gráfica, en la Figura 4.62, y pasan a discutirse a continuación.

El hecho más significativo es, sin duda, la gran semejanza existente entre los espectros I.R. del $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ y de la TXII, lo que vendría en apoyo de la suposición de que el ligando TXH se coordina en forma molecular al ion $\text{Cd}(\text{II})$. Por otra parte, dadas las características de la molécula TXH y la capacidad donora de los átomos básicos del anillo de purina (123), cabe esperar que de las distintas posiciones de coordinación posibles, las más favorecidas para la unión de la 2-tioxantina al ion $\text{Cd}(\text{II})$, sean los átomos de azufre en posición dos y el

átomo de nitrógeno del anillo imidazólico que no se encuentra protonado.

En la Figura 4.62 se han reproducido los diagramas de ATG y CDS de una muestra del complejo $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$. Cuando el diagrama de ATG se registra en aire se observa que dicho complejo permanece estable térmicamente hasta 250°C , temperatura a la que se inicia un primer efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 13,3% de la muestra original. Dicho efecto ha sido asignado, de acuerdo con la información que proporciona el diagrama de CDS, al proceso de deshalogenación del complejo (pérdida de peso teórica 13,59%). Una vez deshalogenado éste, el sólido se descompone rápidamente al aumentar la temperatura hasta alcanzarse los 675°C ; por encima de esta temperatura el peso del residuo permanece constante. Dicho residuo pudo comprobarse que estaba formado por CdO .

En el diagrama de CDS el proceso de deshalogenación, se manifiesta por el efecto endotérmico centrado a $274,7^\circ\text{C}$; a partir de cuya área se obtuvo para la correspondiente entalpía el valor de $60,2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

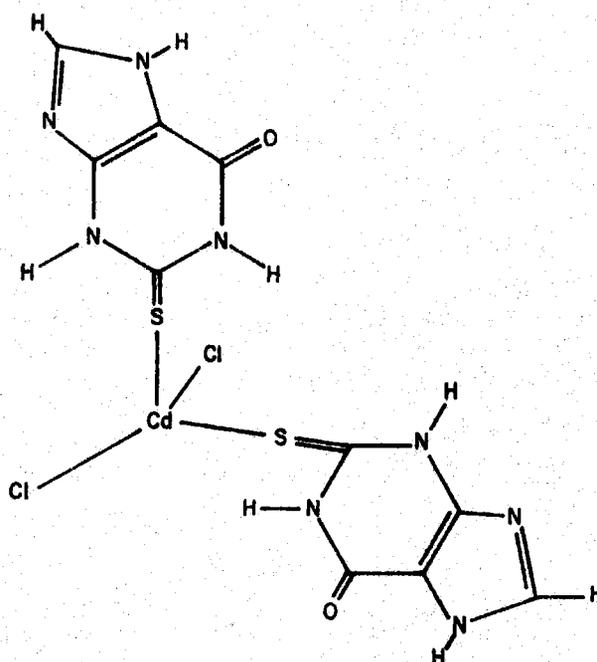
Por otra parte, cuando el diagrama de ATG del $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ se registra en atmósfera de nitrógeno, (ver apéndice diagrama A-36), se observa que es muy similar al obtenido al aire, en particular para temperaturas inferiores a 500°C ; no obstante, puede advertirse que a 850°C (temperatura límite utilizada, impuesta por las características del equipo instrumental) aún no se ha estabilizado el peso de la muestra. No obstante, a esta temperatura ha experimentado ya una pérdida acumulativa de peso del 89,8%, notablemente superior a la calculada teóricamente en el supuesto de que el residuo estuviese constituido por cadmio metálico, (pérdida teórica, 78,4%). Este dato pone en evidencia que en las condiciones de trabajo correspondientes a la última parte del termograma se está produciendo la subli-

mación del CdS del portamuestras, lo que, a su vez, indicaría que en la unión de la 2-tioxantina al Cd(II) interviene el átomo de azufre de la posición dos.

Con objeto de obtener una mayor información sobre los átomos del ligando que se encuentran directamente unidos al ion Cd(II), se registraron el espectro infrarrojo (zona baja 650-200 cm^{-1}) y de resonancia magnética de protón del $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ - que aparecen reproducidos en las Figuras 5.23 y 4.62, respectivamente.

El espectro en polietileno del $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ presenta dos bandas a 245 cm^{-1} y 255 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu(\text{Cd}-\text{Cl})$ en una geometría tetraédrica (206). Por otra parte, el espectro de resonancia magnética nuclear del $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ presenta cuatro señales a 2,50 ppm (DMSO); 8,10 ppm ($\text{C}_8\text{-H}$); 9,45 ppm y 12,20 ppm ($\text{N}_1\text{-H}$). La posición de la señal a 8,10 ppm asignada al hidrógeno unido a C_8 no ha experimentado ninguna modificación con respecto a la posición de la misma señal en el espectro de resonancia magnética de protón de la TXH; este hecho, descarta el que en la coordinación de la TXH al Cd(II) intervenga el átomo de nitrógeno en posición nueve, ya que de ocurrir esto, la señal correspondiente al protón unido a C_8 se habría desplazado hacia campo más bajo.

En base a cuanto acaba de exponerse, podría pues, proponerse, para el $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ una estructura tetraédrica, en la cual la 2-tioxantina se uniría al ion Cd(II) a través del átomo de azufre en posición dos, como se indica en el presente esquema:



Este tipo de estructura ha sido también propuesta por Colacio y col. (153) para el complejo $\text{Cd}(\text{C})_2\text{Cl}_2$; (donde C= cafeína), por Goodgame y col para el complejo que forma el Cd(II) con al 4,6-dimetil-2-tiopirimidina (235) y por Battistuzzi y Peyronel (236) para el complejo de Cd con la 4,6-dimetil-2-oxo-pirimidina.

Complejos de Hg(II)

Siguiendo los métodos de síntesis descritos en los apartados 3.3.1.3.A y 3.3.1.3.B, se aislaron dos sólidos, uno amarillo claro y, otro incoloro, cuyos datos de análisis químico, han permitido proponer para los mismos las siguientes fórmulas simplificadas: $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$ y $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$, respectivamente. Los resultados obtenidos en la caracterización de ambas fases sólidas se han recogido en las Figuras 4.63 y 4.64, respectivamente.

A continuación, pasamos a discutir los resultados obtenidos para cada uno de estos complejos.

1.- Complejo $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$.-

El espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$, muestra en la zona comprendida entre 3200 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , una serie de bandas que pueden asignarse a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C-H})$. Las posiciones de estas bandas y el número de ellas, son muy parecidas a las que aparecen en el espectro infrarrojo de la TXH libre, lo que indica que la coordinación de la TXH al ion $\text{Hg}(\text{II})$ se establece en forma molecular.

Por otra parte, el espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$ presenta la banda correspondiente al grupo carbonilo desplazada 20 cm^{-1} hacia mayores valores del número de onda, y asimismo, en la zona correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C=S})$ se aprecia un desplazamiento significativo hacia menores valores de $\bar{\nu}$, de las tres bandas que aparecen en dicha zona ($1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$). Finalmente, en la región más baja ($600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) del espectro del $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$ dispersado en polietileno (Figura 5.24), se observa la aparición de tres nuevas bandas a 230 cm^{-1} , 360 cm^{-1} y 380 cm^{-1} . Las bandas a 360 y 380 cm^{-1} podrían corresponder, aunque su posición es tal vez demasiado alta, a la vibración de tensión $\nu(\text{Hg-Cl})$ terminal para una estructura del tipo HgLX_2 , de geometrías trigonal plana (122)(237) o tetraédrica polimérica (238).

Los diagramas de ATG y CDS de este complejo en este caso no proporcionan demasiada información, ya que debido a las características físicas del Hg y de sus principales compuestos HgO y HgS , no se obtiene ningún tipo de residuo en la pirólisis del complejo. No obstante, los diagramas de ATG realizados en atmósfera de aire o de nitrógeno (véase Figura 4.63 y A-37 del apéndice), nos han suministrado información sobre la estabilidad

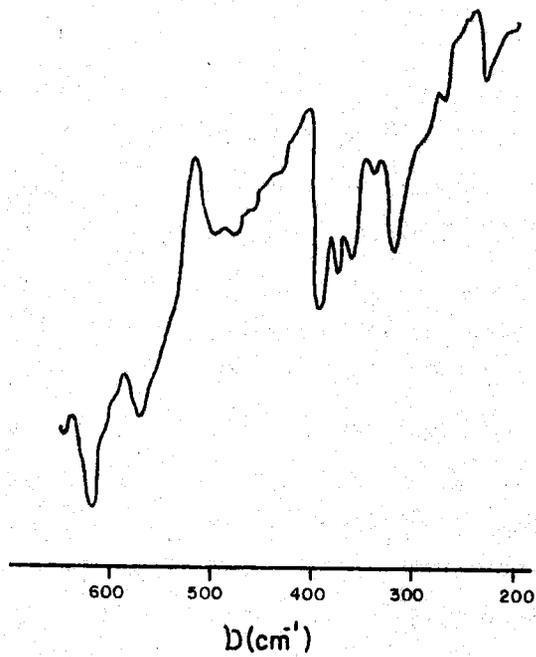


FIGURA 5.24.- Espectro I.R. en polietileno del complejo Hg(TXH)Cl_2

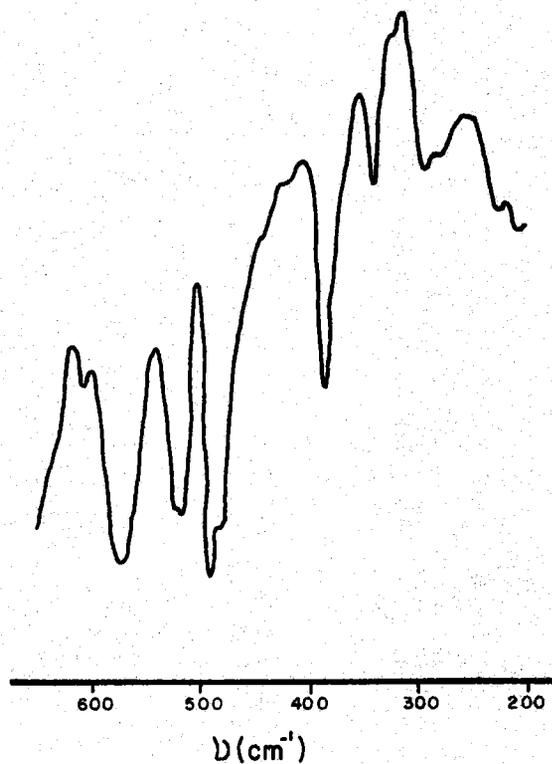
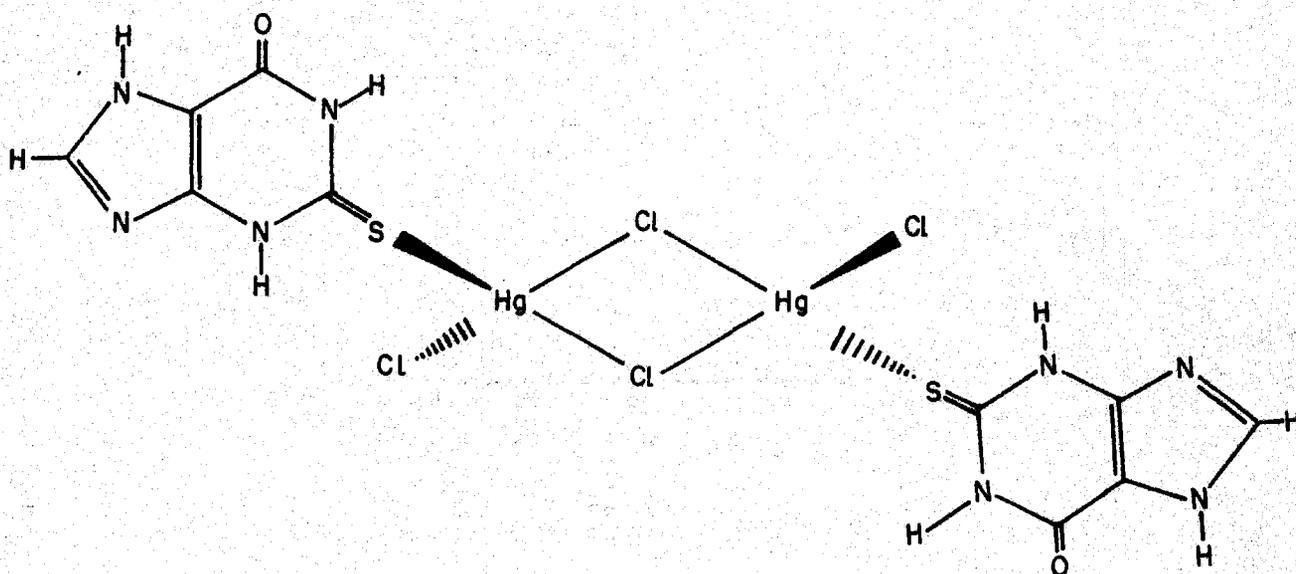


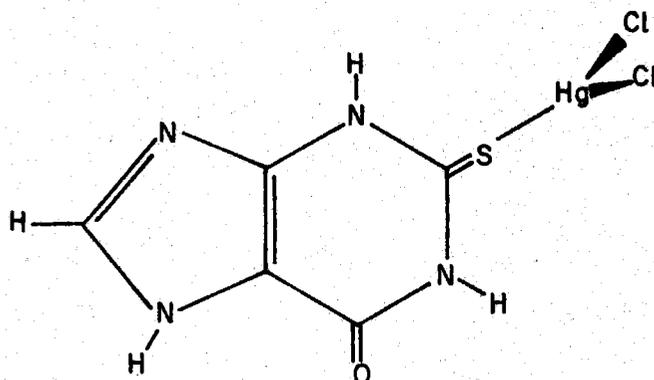
FIGURA 5.25.- Espectro I.R. en polietileno del complejo $\text{Hg(TXH)}_2\text{Cl}_2$

térmica de este complejo. Así, el diagrama de ATG del $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$ en atmósfera de aire, muestra que dicho complejo es muy estable térmicamente, descomponiéndose pirolíticamente (efectos exotérmicos en el diagrama de CDS a 460°C y 490°C) a temperaturas superiores a 300°C . Esta descomposición pirolítica se desarrolla en dos etapas que finalizan a 600°C , en las que se produce la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Igual resultado se obtiene al registrar el diagrama de ATG en atmósfera de nitrógeno, si bien en este caso, el proceso de degradación pirolítica no concluye hasta los 800°C .

Por otra parte, debido a la gran insolubilidad del complejo, no ha podido registrarse su espectro de resonancia magnética de protón, por lo que en este caso no hemos podido complementar mediante esta técnica los datos que proporciona el espectro infrarrojo.

A partir de la información suministrada por las diferentes técnicas utilizadas en el estudio del $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$, se podrían proponer para este complejo las dos siguientes estructuras:





2.- Complejo $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$.-

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.3.B, se aisló un sólido constituido por cristales aciculares incoloros, cuyos datos de análisis químico han conducido a la fórmula $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$.

El diagrama de ATG del $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ realizado en atmósfera de aire puro (Figura 4.64), presenta tres efectos de pérdida de peso, fácilmente visualizables en el diagrama de DTG, que aparecen centrados a 260°C , 465°C y 550°C . En el primer efecto de pérdida de peso, se elimina el 44,6% de la muestra, valor que coincide totalmente, con el calculado teóricamente si se supone que se ha perdido todo el HgCl_2 del complejo (44,63%). Esta suposición está de acuerdo con el hecho experimental observado por nosotros de la sublimación del HgCl_2 a temperaturas próximas a 260°C . Este proceso de sublimación del HgCl_2 viene indicado en el diagrama de CDS de la Figura 4.64 por el efecto endotérmico centrado a $253,9^\circ\text{C}$, a partir de cuya área se obtuvo para la entalpía de sublimación del HgCl_2 , el valor de $192,5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Una vez eliminado el HgCl_2 , se produce la fusión de la 2-tioxantina (efecto endotérmico a $442,9^\circ\text{C}$) y posterior descomposición pirolítica de la misma (exotérmico a 470°C).

Cuando el estudio térmico se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno (ver apéndice, diagrama A-38), los resultados que se obtienen son enteramente análogos.

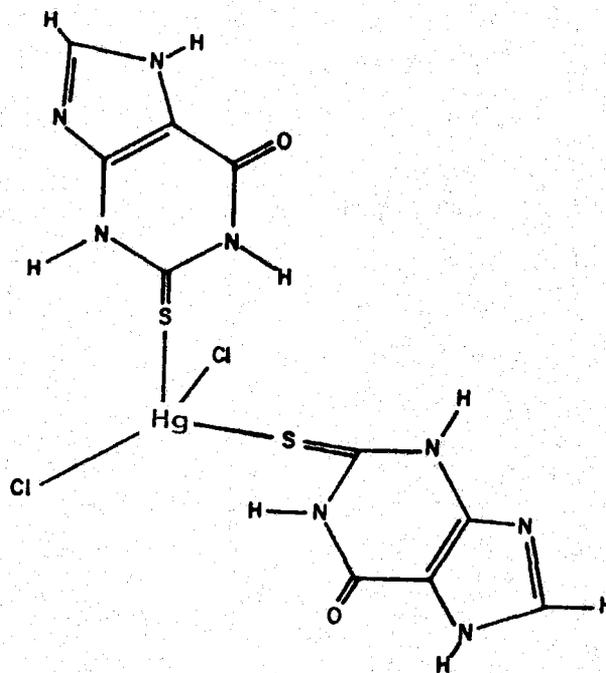
El espectro de resonancia magnética nuclear del $\text{Hg}(\text{TXH})_2 \text{Cl}_2$, obtenido en DMSO-d_6 , presenta cuatro señales a 2,55 ppm (DMSO), 8,30 ppm ($\text{C}_8\text{-H}$); 9,30 ppm y 11,00 ppm ($\text{N}_1 - \text{H}$), observándose un desplazamiento de 0,20 ppm hacia campo bajo de la señal correspondiente a la resonancia del átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono en posición ocho; este desplazamiento hacia campo bajo, podría explicarse si la coordinación de la 2-tioxantina al $\text{Hg}(\text{II})$ tuviera lugar a través del átomo de nitrógeno en posición nueve. Sin embargo, los mayores desplazamientos observados en las señales correspondientes a los protones unidos a los átomos de nitrógeno en posiciones uno y tres, sugieren que dicha coordinación podría ocurrir a través del átomo de azufre en posición dos; esto, estaría más de acuerdo con las características de ácido blando y base blanda que presentan los átomos de Hg y S, respectivamente.

El espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{TXH})_2 \text{Cl}_2$, es algo diferente al de la 2-tioxantina, en particular en lo que respecta a la zona comprendida entre $1700\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ en la que se ha producido una amortiguación apreciable de la intensidad de numerosas bandas; no obstante, continúan siendo intensas las bandas correspondientes a los grupos carbonilo (1710 cm^{-1}) y $\text{C}=\text{S}$ (1165 cm^{-1}), si bien, ésta última se desplaza 5 cm^{-1} hacia números de onda más bajos, lo que puede interpretarse admitiendo que dicho grupo toma parte en la coordinación con el metal.

Por otra parte, y procediendo de igual manera que en casos anteriores, se ha registrado el espectro del $\text{Hg}(\text{TXH})_2 \text{Cl}_2$, dispersado en polietileno de pureza espectroscópica, y obtenido de esta forma, el espectro infrarrojo, reproducido en la Figura 5.25, en él puede observarse la presencia de dos nuevas bandas a

225 cm^{-1} y 290 cm^{-1} , la primera de las cuales podría asignarse a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$.

Según cuanto acabamos de exponer cabría proponer para el $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ una estructura tetraédrica distorsionada como la que se indica en el siguiente esquema:



Una estructura análoga a ésta ha sido descrita por Beauchamp y col (239), quienes al determinar la estructura cristalina del dicloro bis(mercaptapurina) mercurio(II), encontraron que la unión de la 6-mercaptapurina al ion $\text{Hg}(\text{II})$ se establece a través del átomo de azufre de la posición seis. Asimismo, Colacio y col han propuesto estructuras similares para los complejos formados

entre el Hg(II) y las bases púricas, teofilina, teobromina y 1,3,8-trimetil xantina (154).

Complejo de Hg(I)

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.3.E se obtuvo un compuesto de color amarillo claro y aspecto esponjoso al que, basándose en los resultados del análisis químico (Tabla 4.16) pudo atribuirse la fórmula simplificada $\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$ -- análoga a la encontrada para el compuesto que forma el Hg(I) con la MTH, xantina, teofilina, 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina (153)(240)(241).

Los resultados obtenidos en la caracterización de este compuesto aparecen recogidos en la Figura 4.65. El espectro infrarrojo de este sólido presenta muy baja resolución, destacando sobre las demás, la banda que aparece a 1380 cm^{-1} , fácilmente asignable a $\nu(\text{N-O})$ de iones nitrato. Asimismo, se observa una variación apreciable en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ (disminución del número de bandas) que sugiere que la interacción de la 2-tioxantina con el ion Hg_2^{2+} , tiene lugar en forma aniónica, lo que estaría de acuerdo con la fórmula simplificada que se ha propuesto para el complejo. Esta coordinación si se tiene en cuenta la acidez de los distintos átomos de hidrógeno de la 2-tioxantina, tendría lugar, probablemente, a través del átomo de nitrógeno en posición tres.

En lo que respecta al comportamiento térmico del $\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$ se puede observar (Figura 4.65) que dicho compuesto descompone pirolíticamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 675°C. A esta última temperatura toda la muestra puesta inicialmente en el crisol ha desaparecido.

Si en lugar de registrar el diagrama de ATG en atmósfera de aire, se hace en atmósfera de nitrógeno, los resultados a los que se llega son similares, pero en este caso, la descomposición pirolítica se completa totalmente para temperaturas superiores a 750°C (apéndice, Figura A-39).

El proceso de descomposición pirolítica del $\text{Hg}(\text{TXH})(\text{NO}_3)$ es el responsable de los efectos exotérmicos que aparecen, en el diagrama de CDS de la Figura 4.65, a 312°C y 420°C.

A la vista de cuanto acabamos de exponer y dada la precariedad de datos experimentales disponibles, podría proponerse para este compuesto una estructura análoga a la del $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, donde uno de los iones nitrato habrá sido reemplazado por un anión 2-tioxantinato que se uniría al Hg(I) a través de N_3 .

Complejo de Pd(II)

Según se ha descrito en el apartado 3.3.1.3.F, la reacción entre el PdCl_2 y la 2-tioxantina, conduce a un sólido de color marrón y aspecto pulverulento, a partir de cuyo análisis químico (véase Tabla 4.18) se ha podido proponer para el mismo, la fórmula simplificada $\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La presencia de agua en el complejo se pone de manifiesto en los diagramas de ATG y CDS que se reproducen en la Figura 4.66. En el diagrama de ATG se observa que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 40 y 150°C, se produce un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 6,7% de la muestra original, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente para la eliminación de dos moléculas de H_2O por mol de complejo (6,55%). Este efecto de pérdida de peso, se corresponde en el diagrama de CDS del $\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con

el efecto endotérmico centrado a 101,4°C del cual se calculó la entalpía de deshidratación que resultó ser de $28,7 \text{ KJ}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$.

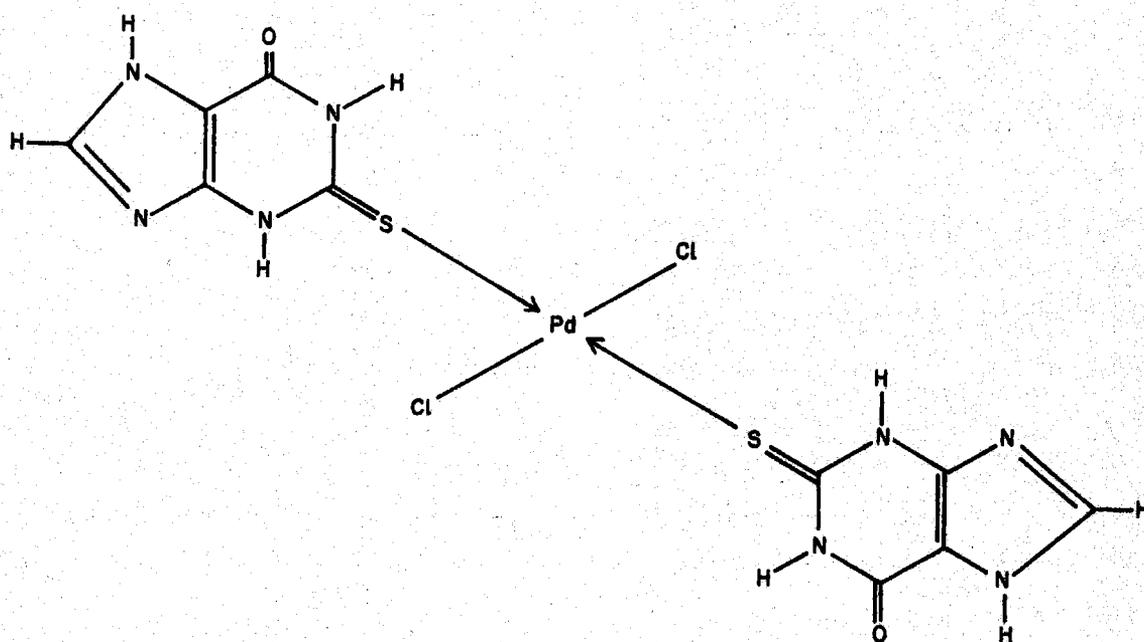
Después de deshidratado, el complejo permanece estable en un amplio intervalo de temperatura (150–350°C), no iniciándose su descomposición pirolítica hasta rebasarse esta última temperatura. La descomposición tiene lugar en dos etapas, al final de las cuales ($T^{\text{a}} \simeq 575^{\circ}\text{C}$) la pérdida acumulada de peso experimental representa el 77,1% de la muestra inicial, que se corresponde en muy buena medida con el valor calculado para la pérdida de peso acumulativa calculada teóricamente, teniendo en cuenta que el residuo final de la pirolisis del complejo en atmósfera de aire es PdO (77,72%).

Cuando el diagrama de ATG se registra en atmósfera de nitrógeno, se obtiene un termograma (Figura A-40 del apéndice) que guarda una gran similitud con el diagrama de ATG obtenido en aire, si bien, ahora puede observarse que la estabilización del peso del crisol portamuestras requiere temperaturas más elevadas que en el caso anterior (alrededor de 850°C). A esta temperatura la pérdida acumulada de peso experimental alcanza el 73,9% de la muestra inicial, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente si se supone que en estas condiciones, el residuo de la degradación térmica del complejo es PdS (74,81%). En este caso no hay pérdidas por volatilización del residuo ya que este compuesto es térmicamente estable, en ausencia de oxígeno, hasta temperaturas del orden de 950°C (207). Este último resultado es de gran valor a la hora de establecer el átomo por el cual se une la 2-tioxantina al ion Pd(II), pudiendo afirmarse que se trata del átomo de azufre en posición dos.

Con objeto de obtener una mayor información sobre este punto, se obtuvieron el espectro infrarrojo del $\text{Pd}(\text{TXII})_2 \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dispersado en KBr y polietileno de pureza espectroscópica. En el espectro registrado en KBr, se observa a 3420 cm^{-1} una banda

ancha asignable a $\nu(\text{O-H})$ de agua. La presencia de agua en el complejo es la responsable del ensanchamiento de la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ (banda centrada a 1690 cm^{-1}). Asimismo, se observa una apreciable modificación en la zona correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C=S})$, en donde las tres bandas que aparecían en el espectro infrarrojo del ligando, se han transformado en una banda ancha centrada a 1270 cm^{-1} . El espectro infrarrojo del $\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado en polietileno, no ha sido de utilidad en este caso, ya que en la zona donde suelen presentarse las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Pd-Cl})$, (alrededor de 350 cm^{-1}), el espectro infrarrojo de la 2-tioxantina presenta una banda de absorción.

No obstante, con el conjunto de información disponible se puede postular para el $\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ una geometría plano cuadrada, donde los ligandos TXH ocuparían, probablemente, posiciones trans y se unirían al Pd(II) a través del átomo de azufre en posición dos, tal y como se indica en el siguiente esquema:

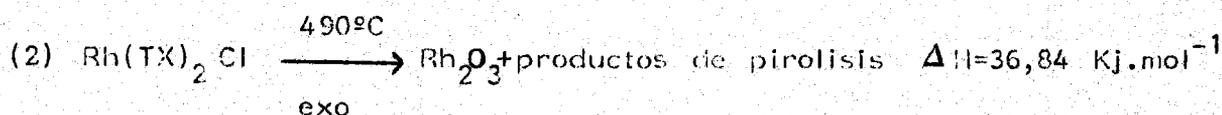
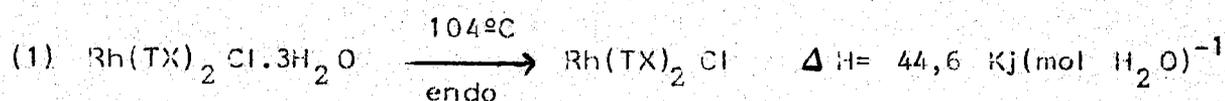


Un tipo de geometría análoga a ésta ha sido descrita por Lippard y col (242) en sus trabajos sobre la síntesis y caracterización estructural del bis(6-mercapto-9-bencilpurina) paladio(II), dimetil acetamida.

Complejo de Rh(III)

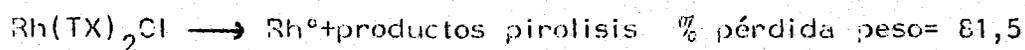
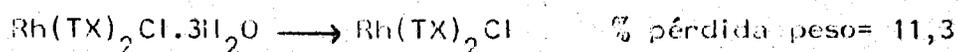
Siguiendo el método preparativo indicado en el apartado 3.3.1.3.F se obtuvo un sólido de color ocre y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico, (ver Tabla 4.18) permitieron proponer para el mismo la fórmula simplificada $Rh(TX)_2 Cl \cdot 3H_2O$ análoga a la que presentaba el compuesto de Rh con la MTti.

El estudio térmico del $Rh(TX)_2 Cl \cdot 3H_2O$ en atmósfera de aire ha permitido establecer el siguiente proceso de descomposición térmica:



Las pérdidas acumuladas de peso que se producen en los procesos (1) y (2) son 10,7% y 75,8%, respectivamente; y los valores de las pérdidas acumuladas calculadas teóricamente: 10,26% y 75,89%, respectivamente.

Cuando el diagrama de ATG se registra en atmósfera de nitrógeno, se obtiene el resultado indicado en la gráfica A-42 del apéndice de la presente memoria; en este caso se ha podido comprobar que el proceso de degradación térmica transcurre según las siguientes etapas:



Los valores de las pérdidas acumuladas de peso para ambos procesos están en buen acuerdo con los calculados teóricamente (10,26% y 80,45%, respectivamente).

El espectro infrarrojo del $\text{Rh(TX)}_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta como bandas más significativas las que se indican a continuación:

<u>Posición</u>	<u>Asignación</u>
3420 cm^{-1}	ν (O-H)
3110 cm^{-1}	ν (N-H)
2920 cm^{-1}	ν (N-H)
2850 cm^{-1}	ν (C-H)
1680 cm^{-1}	ν (C=O)
1620 cm^{-1}	ν (C=C)
1205 cm^{-1}	ν (C=S)
310 cm^{-1}	ν (Rh-Cl) ó ν (Rh-N)

Los datos anteriores, permiten sugerir que la coordinación del anión TX al ion Rh(III) se establece en forma bidentada utilizando los átomos de azufre y de nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente, para dar lugar a una estructura del mismo tipo que la indicada para el complejo $\text{Rh(MT)}_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; -- es decir, una estructura dimérica, en donde los iones cloruro actuarían como ligando puente, lo que podría justificar la posición a la que aparece la banda correspondiente a ν (Rh-Cl).

Complejo de Au(III)

De acuerdo con el método preparativo indicado en el apartado 3.3.1.3.F, se ha aislado un sólido pulverulento de color amarillo verdoso, cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.16) han permitido establecer para el mismo la fórmula simplificada $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$.

El espectro infrarrojo del $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$ presenta notables diferencias en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$, respecto al espectro I.R. del ligando libre lo que parece indicar que la coordinación de la 2-tioxantina al ion $\text{Au}(\text{III})$ se establece en forma aniónica. El resto de las bandas más significativas del espectro I.R. del $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$ aparecen a los siguientes valores del número de onda: 1700 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$); 1599 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$); 1555 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$); 1155 cm^{-1} ($\nu(\text{C=S})$) y 370 cm^{-1} ($\nu(\text{Au-Cl})$).

Por otra parte, el compuesto es diamagnético lo que permite proponer para el mismo una estructura cis-planocuadrada, para la que deberían observarse dos bandas correspondientes al modo de vibración $\nu(\text{Au-Cl})$ a pesar de lo cual solo ha podido identificarse una de ellas.

La coordinación del ligando TX al $\text{Au}(\text{III})$ se establecería, según esto, en forma bidentada, utilizando para ello los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente. Esta coordinación en forma bidentada, condiciona que el isómero que se obtenga sea el cis.

El comportamiento térmico del $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$ se ha establecido a partir de los diagramas de ATG registrados en atmósfera de aire (Figura 4.68) y de nitrógeno (véase apéndice, diagrama A-41), y del diagrama de calorimetría diferencial de barrido.

El diagrama de ATG del $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$, indica que este complejo es estable térmicamente hasta los 200°C , temperatura a la que comienza un primer efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 16,6% de la muestra original. Este valor se corresponde en muy buena medida con el calculado teóricamente, suponiendo que en este primer proceso se eliminan los dos iones cloruro (16,28%). Una vez deshalogenado el compuesto resultante descompone rápidamente en tres etapas, (efectos exotérmicos en el diagrama de DTG a 325°C , 460°C y 570°C). A $T = 600^\circ\text{C}$, el peso del residuo permanece constante y la pérdida acumulada de peso experimental corresponde al 63,3%. Este valor está en buena concordancia con el calculado teóricamente, teniendo en cuenta que la composición del residuo es oro metálico (64,83%). A idénticos resultados se llega cuando el diagrama de ATG se registra en atmósfera de nitrógeno.

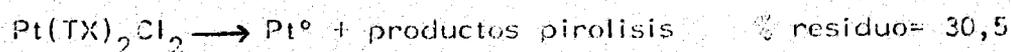
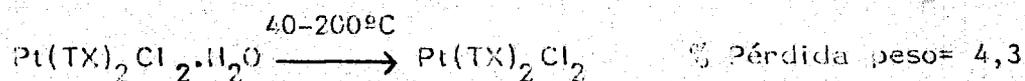
Complejo de Platino(IV)

Cuando se hace reaccionar PtCl_4 con la 2-tioxantina, en las condiciones descritas en el apartado 3.3.1.3.F, se obtiene un compuesto sólido de color negro, de cuyo análisis químico (ver. Tabla 4.18) se puede deducir para el mismo la fórmula simplificada $\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos en la caracterización de este complejo aparecen recogidos en la Figura 4.69.

El espectro infrarrojo del $\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta a 3430 cm^{-1} una banda ancha fácilmente asignable a $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de agua. El resto del espectro no tiene suficiente resolución destacando la banda a 1700 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{C=O})$, y la de 1195 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{C-S})$. No obstante, en la zona alta del espectro ($3300\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) se observa la desaparición de bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$, lo que estaría de acuerdo con una coordinación en forma aniónica de la 2-tioxantina al Pt(IV). Este ti-

po de coordinación junto con la fórmula simplificada deducida a partir de los datos de análisis químico, permitirían, en una primera tentativa proponer para el complejo una estructura octaédrica, en donde los dos ligandos TX ocuparían las cuatro posiciones ecuatoriales, uniéndose en forma bidentada a través de los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente.

Por otra parte, a partir de los diagramas de ATG en aire (Figura 4.69), ATG en nitrógeno (ver apéndice, diagrama A-43) y CDS se puede establecer que el proceso de descomposición térmica del $\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ transcurre según el siguiente esquema:



VI.- CONCLUSIONES

VI.- CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo y los datos recopilados en la bibliografía consultada, se han podido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- Se han sintetizado y caracterizado dos derivados pirimidínicos, la 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH) y la 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH), habiendo sido también caracterizado un derivado de la purina, la 2-tioxantina (TXH). En disolución acuosa, los tres derivados se comportan como ácidos dipróticos débiles. Los valores de sus constantes de disociación, K_1 , oscilan entre $2,3 \cdot 10^{-7}$ (15°C) y $6,6 \cdot 10^{-7}$ (50°C) mol.l^{-1} (MTH); $1,1 \cdot 10^{-5}$ (25°C) y $1,7 \cdot 10^{-5}$ (50°C) mol.l^{-1} (TANH); $0,9 \cdot 10^{-6}$ (25°C) y $1,7 \cdot 10^{-6}$ (50°C) mol.l^{-1} (TXH) mientras que los valores de K_2 varían entre $3,3 \cdot 10^{-11}$ (15°C) y $9,8 \cdot 10^{-11}$ (50°C) mol.l^{-1} (MTH); $0,8 \cdot 10^{-10}$ (25°C) y $2,8 \cdot 10^{-10}$ (50°C) mol.l^{-1} (TANH); $2,3 \cdot 10^{-10}$ (25°C) y $4,8 \cdot 10^{-10}$ (50°C) mol.l^{-1} (TXH).

Los valores aparentes encontrados para las funciones termodinámicas ΔH y ΔS en los diferentes procesos de disociación indican que estos transcurren en régimen endotérmico y exoentrópico.

Asimismo, se ha estudiado el efecto que ejerce la fuerza iónica del medio y la temperatura sobre el valor de K_1 para la MTH, habiéndose calculado los valores de ΔH° y ΔS° que resultaron ser $14,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $-76,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2ª.- El estudio comparado de los diagramas de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de los tres

compuestos estudiados ha permitido establecer el siguiente orden de estabilidad térmica



De los tres compuestos, el único que presenta punto de fusión definido es el TXH, que funde a 401,6°C. La entalpía de fusión calculada a partir del diagrama de CDS resultó ser 58 KJ.mol⁻¹.

Asimismo, se ha podido determinar la entalpía de deshalogenación para el clorhidrato de la 2-tioxantina, a partir del área del efecto endotérmico centrado a 237,1°C del diagrama de CDS correspondiente, que resultó ser 54,9 KJ.mol⁻¹.

3ª.- Se han obtenido los correspondientes polarogramas de los derivados pirimidínicos MTH y TANH, a partir de los cuales se determinaron los valores de los respectivos potenciales de semionda a pH = 3,8: (+ 54 mV para el MTH y + 74 mV para la TANH). Asimismo y mediante un proceso microcolumbimétrico se determinaron el número de electrones que intervienen en el proceso de reducción de ambas bases, obteniendo, en ambos casos, el valor n=1.

4ª.- El estudio de las interacciones metal-ligando en disolución ha permitido obtener los valores de las relaciones estequiométricas metal-ligando en cada uno de los complejos detectados así como los valores de las constantes de estabilidad de los mismos.

Los valores de las constantes de estabilidad se han calculado a 25°C, y se ha estudiado la influencia que ejercen sobre ellos, la fuerza iónica del medio y la temperatura. En el caso de los sistemas Mⁿ⁺/MTH y Mⁿ⁺/TXH los valores

de las constantes de estabilidad decrecen, en todos los casos, a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, lo que estaría de acuerdo con lo indicado por Hückel.

De la representación de los valores de $\log K_i$ frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, se calcularon los valores de las constantes de estabilidad termodinámica, que oscilan, para el caso de los complejos de la MTH entre $6,5 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}$ (para el complejo de Co(II)) y $2,6 \cdot 10^6 \text{ l.mol}^{-1}$ cumpliendo, con la excepción del complejo de Fe(II), el orden de estabilidad previsto por la serie de Irving-Williams. A partir de los valores de K se calcularon los correspondientes valores de ΔG° que oscilan entre $-27,4 \text{ Kj.mol}^{-1}$ (Co(II)) y $-36,5 \text{ Kj.mol}^{-1}$ (Cu(II)) para los complejos de MTH.

Por otra parte, se ha estudiado la influencia que ejerce la temperatura sobre los valores de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+}/MTH y M^{n+}/TXH . A partir de la representación $\log K_i$ frente a la inversa de la temperatura absoluta, se calcularon los valores de ΔH° y ΔS° , los cuales en el caso de la MTH oscilan entre $-11,2 \text{ Kj.mol}^{-1}$ (Ni(II)) y $-26,7 \text{ Kj.mol}^{-1}$ (Cu(II)) y $0,8 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Co(II)) y $52,4 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ni(II)). Los valores positivos de ΔS sugieren que la coordinación de los ligandos MTH y TXH a los diferentes iones metálicos, se establece en forma bi o polidentada.

5ª.- De acuerdo con lo indicado en el apartado 5.6 de la presente Memoria, se han aislado un total de 39 complejos en fase sólida, en donde las bases pirimidínicas y la base púrica actúan como ligandos en forma molecular o aniónica. De los 39 complejos, quince corresponden al derivado MTH, trece al TANH y once al TXH. Estos complejos han sido estudiados por diferentes técnicas espectroscópicas, análisis

termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y medidas magnéticas, una vez determinada su composición por análisis químico.

6ª.- De los quince complejos aislados de los sistemas M^{n+}/MTH , en nueve casos, la coordinación se establece en forma aniónica, y en seis, el ligando MTH actúa en forma molecular.

En los complejos en los que el MTH actúa en forma aniónica se han detectado dos tipos de coordinación, según permanezca o no el grupo carbonilo de la posición seis. Así, en los complejos $Fe(MT)_2 \cdot H_2O$, $Ni(MT)_2 \cdot 3H_2O$, $Cu(MT)_2 \cdot 2H_2O$, $Ag_2(MT)(NO_3)$, $Cd(MT^-) \cdot H_2O$, $Hg_2(MT)(NO_3)$, $Rh(MT)_2 Cl \cdot 2H_2O$, -- la coordinación del anión MT a los respectivos iones se establece siempre a través del átomo de oxígeno del grupo 6-óxido, y con la excepción del compuesto de Hg(I), el ligando actúa en forma bidentada, utilizando para ello los átomos de nitrógeno de las posiciones uno o cinco. Por otra parte, en los complejos de Ag(I) y Cd(II) el MT actúa como ligando puente utilizando, en este caso además, el átomo de azufre de la posición dos.

En los complejos $Co(MT)_3 \cdot H_2O$ y $Zn(MT)_2 \cdot 3H_2O$ la coordinación del ligando MT a los iones Co(III) y Zn(II), se establece en forma bidentada, utilizando como átomos donores, las de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres ó dos y uno.

Cuando se coordina en forma molecular el ligando MTH, su comportamiento es muy variado, pudiendo actuar como ligando monodentado ($Cu(MTH)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Au(MTH)Cl_3$; - $Pd(MTH)_2 Cl_2$ y $Pt(MTH)_2 Cl_4$) o bidentado ($Cd(MTH)Cl_2$ y $Hg(MTH)Cl_2$).

Cuando actúa en forma monodentada se han observado a su vez, dos tipos de unión al ion metálico. Así, en el caso de los complejos de Cu(II) y Au(III) dicha unión se establece a través del grupo 5-nitroso, mientras que en los complejos de Pd(II) y Pt(IV), la coordinación del MTH al ion metálico se establece a través del átomo de azufre de la posición dos.

Cuando el MTH se coordina en forma bidentada se han podido observar, asimismo, dos tipos de comportamiento; así, en el $\text{Cd}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ la coordinación del MTH tiene lugar a través de los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente, mientras que en el $\text{Hg}(\text{MTH})\text{Cl}_2$ la coordinación tiene lugar a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno de las posiciones cinco y seis, respectivamente.

7^a.- La interacción en medio acuoso entre la 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH) con los iones Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Hg(I) y Pd(II) ha permitido aislar en fase sólida, un total de once complejos, en los que el TANH actúa en forma dianiónica (2); monoaniónica (7) y molecular (2).

Cuando se encuentra en forma dianiónica el TANH, utiliza para su coordinación los átomos de azufre y oxígeno de las posiciones dos y seis, respectivamente, dando lugar a estructuras diméricas, en las que actúa como ligando, la forma mercapto-fenólica del TANH. Este tipo de coordinación la presentan los complejos $\text{Cu}_2(\text{TAN}^-)_2$ y $\text{Cd}_2(\text{TAN}^-)_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

En los siete complejos en los que el TANH actúa en forma monoaniónica: $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}(\text{TAN})$; $\text{Zn}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}(\text{TAN})_2$ y $\text{Hg}(\text{TAN})_2$, la coordinación del TAN a los diferentes iones metálicos se establece,

generalmente, en forma bidentada, empleando los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente. En el caso de los complejos de Ag(I) y Zn(II) la coordinación es diferente. Así, el complejo de Ag(I), es dinuclear estando los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, unidos a dos iones plata. En el caso del complejo de Zn(II) la coordinación del TAN es monodentada, utilizando el átomo de oxígeno del grupo 6-óxido.

En los dos complejos del TANH, en los que este ligando actúa en forma molecular: $\text{Hg}(\text{TANH})_2(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$, - la coordinación se establece en forma monodentada a través del átomo de azufre de la posición dos.

8ª.- Once complejos que contienen como ligando a la 2-tioxantina o a sus formas aniónicas, se han aislado en fase sólida. De los once complejos, dos presentan estructuras poliméricas (los correspondientes al ion Ag(I)); en cuatro la unión de la TXH se realiza en forma molecular: $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$; $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$; $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En los cuatro complejos la unión del TXH a los diferentes iones tiene lugar en forma monodentada, utilizando el átomo de azufre de la posición dos; sin embargo, en el caso del $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$ no se puede descartar la posibilidad de que el TXH actúe en forma bidentada, utilizando los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente.

En los cinco complejos restantes: $\text{Cd}(\text{TX})_2$; $\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$; $\text{Rh}(\text{TX})_2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$ y $\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la 2-tioxantina actúa como ligando bidentado aniónico, utilizando los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente, con la excepción del compuesto $\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$ en donde la coordinación parece tener lugar en forma monodentada, a través de N_3 .

VII.- BIBLIOGRAFIA

VII.- BIBLIOGRAFIA

- (1) EICHNORN, G.L. (ed.); Inorganic Biochemistry, Vol. 2, Elsevier, New York, 1973, Chaps. 33 and 34.
- (2) MARZILLI, L.G.; Prog. Inorg. Chem., 23, 255 (1977).
- (3) MARZILLI, L.G.; Adv. Inorg. Biochem., 3, 47 (1981).
- (4) KISTENMACHER, T.J. y MARZILLI, L.G.; Accts. Chem. Res., 10, 146 (1977).
- (5) TU, A.T. y HELLER, M.J.; "Structure and stability of metal-nucleoside phosphate complexes" in Metal Ions in Biological Systems", Vol. 1, M. Dekker Inc., New York (1973).
- (6) FREY, C.M. y STUEHR, J.E.; "Kinetics of metal ion interactions with nucleotides and base-free phosphates", in Metal Ions in Biological Systems"; Vol. 1, M. Dekker Inc., New York (1973).
- (7) MARTIN, R.B. y MARIAM, Y.H.; "The interactions between nucleotides and metal ions in solution", in Metal Ions in Biological Systems. Vol. 8, M. Dekker Inc., New York, (1977), p. 57.
- (8) ROSENBERG, B.; VAN CAMP, L.; TROSKO, J.e. y MAUSOUR, V.H.; Nature (London), 222, 385 (1969).
- (9) ROSENBERG, B.; Cancer Chemother. Report., 59, 589 (1975).

- (10) DAVIDSON, J.P.; FABER, P.J.; FISCHER, R.G.; MANSI, J.S.; PERESIE, H.J.; ROSENBERG, B. y VAN CAMP, L.; *Cancer Chemother. Rep.*, 59, 287 (1975).
- (11) ROSENBERG, B.; VAN CAMP, L. y KRIGAS, T.; *Nature*, 205, 698 (1965).
- (12) ROSENBERG, B.; RENSHAW, E.; VAN CAMP, L. y HARTWICK, J.; *J. Bacteriol.*, 93, 716 (1967).
- (13) ROSENBERG, B.; VAN CAMP, L.; GRIMLEY, E.B. y THOMSON, A.J.; *J. Biol. Chem.*, 242, 1347 (1967).
- (14) RESLOVA, S.; *Chem. Biol. Interactions*, 4, 66 (1971).
- (15) SPIRO, T.G.; "Nucleic Acid-metal ion Interactions"; John Wiley and Sons, New York (1980) p. 10 y siguientes.
- (16) KIRSCHNER, S.; WEI, Y.K.; FRANCIS, D. y BERGMAN, J.G.; *J. Med. Chem.*, 9, 369 (1966).
- (17) DAS, M. y LIVINGSTONE, S.E.; *Br. J. Cancer*, 38, 325 (1978).
- (18) HILL, J.M.; LOEB, E.; MacLELLAN, A.; HILL, N.O.; KHAN, A. y KING, J.J.; *Cancer Chemother. Rep.*, 59, 647 (1975).
- (19) TASHIRO, T. y KIDANI, Y.; *Current. Chemother.*, 1313 (1978).
- (20) LEH, F.K.V. y WOLF, W.; *J. Pharm. Sci.*, 65, 315 (1976).
- (21) MAEDA, M.; ABIKO, N. y SASAKI, T.; *Nucleic Acids Research.*, N. 6, 31 (1979).
- (22) MAEDA, M.; ABIKO, N. y SASAKI, T.; *J. Med. Chem.*, 24, 167 (1981).

- (23) MAEDA, M.; ABIKO, N. y SASAKI, T.; J. Pharm. Dyn., 5, 81 (1982).
- (24) SKINNER, S.M.; SWATZELL, J.M. y LEWIS, R.W.; Res. Comm. Chem. Pathol. Pharmacol., 19(1), 165 (1978).
- (25) SKINNER, S.M. y LEWIS, R.W.; Res. Comm. Chem. Pathol. Pharmacol., 16(1), 183 (1977).
- (26) MANSY, S.; ROSENBERG, B. y THOMSON, A.J.; J. Am. Chem. Soc., 95, 1633 (1973).
- (27) GOTTLIEB, J.A. y DREWINKO, B.; Cancer Chemotherapy Reports., 59, 621 (1975).
- (28) ROZENCWEIG, M. VON HOFF, D.D.; SLAVIK, M. y MUGGIA, F.M.; Ann. Intern. Med., 86, 803 (1977).
- (29) ROZENCWEIG, M.; VON HOFF, D.D., PENTA, J.J. y MUGGIA, F.M.; J. Clin. Hematol. Oncol., 7, 672 (1977).
- (30) WATSON, J.D. y CRICK, C.F.; Nature, 171, 737 (1953).
- (31) WATSON, J.D. y CRICK, C.F.; Nature, 171, 964 (1954).
- (32) HARDER, H.C. y ROSENBERG, B.; Int. J. Cancer, 6, 207 (1970).
- (33) HOWLE, J.A. y GALE, G.R.; Biochem. Pharmacol., 19, 2757 (1970).
- (34) ROBINS, A.B.; Chem. Biol. Interact., 7, 11 (1973).
- (35) STONE, P.J. y KELMAN, A.D.; Nature (London), 251, 736 (1974).

- (36) ROBERTS, J.J.; THOMSON, A.J.; Prog. Nucleic Acid. Res. Mol. Biol., 22, 71 (1979).
- (37) ROBERTS, J.J., in Recent Results in Cancer Research, edited by T.A. Connors, Berlin 1974, p. 79.
- (38) DROBNIK, J.; BLAHUSKOVA, A. y VASILUKOVA, S.; Chem. Biol. Interactions, 11, 351 (1975).
- (39) SHOOTER, K.V.; HOWSE, R.; MERRIFIELD, R.K. y ROBINS, A.B., Chem. Biol. Interactions, 5, 289 (1972).
- (40) KUTINOVA, L.; VONKA, V.; DROBNIK, J.; Neoplasma, 19, 453 (1972).
- (41) HOWLE, J.A. y GALE, G.R.; Biochem. Pharmacol., 19, 2757 (1970).
- (42) HARDER, H.C. y SMITH, R.G.; J. Clin. Hematol. Oncol., 7, 401 (1977).
- (43) KLEINWACHTER, V.; Studia Biophysica, 73, 1 (1978).
- (44) PASCOE, J.M. y ROBERTS, J.J.; Biochem. Pharmacol., 23, 1345 (1974).
- (45) MICHAEL, J. y CLARKE, M.S.; Metal Chemoter. Agents, 335 (1983).
- (46) MICHAEL, J. y CLARKE, M.J.; J. Am. Chem. Soc., 100, 5068 (1978).
- (47) CLARKE, M.J.; Inorg. Chem., 19, 1103 (1980).

- (48) CLARKE, M.J.; BITLER, S.; RENNERT, D.; BUCHBINDER, M. y KELMAN, A.D.; *J. Inorg. Biochem.*, 1, 17 (1981).
- (49) CLARKE, M.J. in "Inorganic Chemistry in Biology and Medicine"; Martell A.E., Ed. Am. Chem. Soc., Washington, p. 157 (1980).
- (50) GIRALDI, T.; SAVA, G.; BERTOLI, G.; MESTRONI, G. y ZASSINOVICH, G.; *Cancer Res.*, 37, 2662 (1977).
- (51) MONTI-BRAGADIN, C.; RAMANI, L.; SAMER, L.; MOSTRONI, G. y ZASINOVICH, G.; *Antimicrob. Agents and Chemtherapy*, 7, 825 (1975).
- (52) FARRELL, N. y OLIVEIRA, N.G.; *Inorg. Chim. Acta*, 66, L61 (1982).
- (53) CALABRESI, P. y PARKS, R.E.; "Alkylating Agents Antimetabolites. Hormones and other Antiproliferative Agents "; in "The Pharmacological Basis of Therapeutics"; L.S. Goodman and A. Gilman (eds.), MacMillan, New York, 1975, Ch. 62.
- (54) BARBIERI, R.; RIVAROLA, E. y DI BIANA, F.; *Inorg. Chim. Acta*, 57, 37 (1982).
- (55) CALABRESI, P. y PARKS, R.E. Jr., en "Las bases farmacológicas de la Terapéutica". Ed. Médica Suramericana, 6ª edición, Viamonte 2164, Buenos Aires, 1984.
- (56) ABBOTT, D.W. y WOODS, C.; *Inorg. Chem.*, 22, 597 (1983).
- (57) TERZIS, A. y MENTZAFOS, D.; *Inorg. Chem.*, 22, 1140 (1983).

- (58) GELLERT, R.W. y BAU, R.; *Met. Ions. Biol. Syst.*, 8, 1 (1977).
- (59) CLARKE, M.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5068 (1978).
- (60) OLIVIER, M.J. y BEAUCHAMP, A.L.; *Inorg. Chem.*, 19, 1064 (1980).
- (61) VOET, D. y RICH, A.; *Prog. Nucl. Acid Res. Mol. Biol.*, 10, 183 (1978).
- (62) IZATT, R.M.; CHRISTENSEN, J.J. y RYTTING, J.H.; *Chem. Rev.*, 71, 439 (1971).
- (63) TS'O P.O.P.; "Bases nucleosides and nucleotides" in *Basic Principles in Nucleic Acid Chemistry*; Vol. 1, Ed. Academic Press, New York, 1979, p. 453.
- (64) COCHRAN, W.; *Acta Cryst.*, 4, 81 (1951).
- (65) KRANT, J. y JENSEN, L.H.; *Acta Cryst.*, 16, 79 (1963).
- (66) SUNDARALINGAM, M.; *Acta Cryst.*, 21, 495 (1966).
- (67) MARKOWSKI, V.; SULLIVAN, G.R. y ROBERTS, J.D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 714 (1977).
- (68) LEWIN, S.; *J. Chem. Soc.*, 792 (1964).
- (69) NAKANISHI, K.; SUZUKI, N. y YAMAZAKI, F.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 53 (1961).
- (70) ROBERTS, B.W.; LAMBERT, J.B. y ROBERTS, J.D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5439 (1965).

- (71) MARZILLI, L.G.; STEWART, R.C.; VAN VUUREN, L.P.; DE CASTRO, B. y CARADONNA, J.P.; J. Am. Chem. Soc., 100, 3967 (1978).
- (72) MANSY, S.; WOOD, T.E.; SPROWLES, J.C. y TOBIAS, R.S.; J. Am. Chem. Soc., 96, 1762 (1974).
- (73) CHU, G.Y.H.; DUNCAN, R.E. y TOBIAS, R.S.; Inorg. Chem., 16, 2625 (1977).
- (74) CHRISTIAN, R.W.; MANSY, S.; PERESIE, H.J.; RANADE, A.; BERG, T.A. y TOBIAS, R.S.; Bioinorg. Chem., 7, 245 (1977).
- (75) CHU, G.Y.H. y TOBIAS, R.S.; J. Am. Chem. Soc., 98, 2641 (1976).
- (76) MANSY, S. y TOBIAS, R.S.; Biochemistry, 14, 2952 (1975)
- (77) TU, A.T. y REINOSA, J.A.; Biochemistry, 5, 3375 (1969).
- (78) GRACIANESCU, D. y FRUMA, A L.; Inorg. Chimica Acta, 4, 287 (1970).
- (79) GRACIANESCU, D. y MIHALCEA, I L.; Rev. Real Acad. Ciencias Exactas Fis.-Naturales, Madrid, 64, 1039 (1970).
- (80) KISTENMACHER, T.J.; SZALDA, D.J. y MARZILLI, L.G.; Inorg. Chem., 14, 1686 (1975).
- (81) BERGER, N.A. y EICHHORN, G.L.; Biochemistry, 10, 1847 (1971).
- (82) MARZILLI, L.G.; TROGLER, W.C.; HOLLIS, D.P.; KISTENMACHER, T.J.; CHANG, C.H. y HANSON, B.E.; Inorg. Chem., 14, 2568 (1975).

- (83) KONG, P.C. y THEOPHANIDES, T.; *Inorg. Chem.*, 13, 1981 (1974).
- (84) HELLER, M.J.; JONES, A.J. y TU, A.T.; *Biochemistry*, 9, 4981 (1970).
- (85) PERAHIA, D.; PULLMAN, A. y PULLMAN, B.; *Theor. Chim. Acta*, (Berlin), 43, 207 (1977).
- (86) WEIS, R. y HEIN, F.; *Z. Physiol. Chem.*, 317, 95 (1959).
- (87) WEIS, R.; *Mikrochim. Acta*, 1, 11 (1961).
- (88) RUZICKA, E. y LYCKA, K.; *Chem. Commun.*, 27, 1790 (1962).
- (89) TAQUIKHAN, M.M. y KRISHANMOORTHY, C.R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 711 (1974).
- (90) TAQUIKHAN, M.M. y KRISHNAMOORTHY, C.R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1417 (1971).
- (91) TAQUIKAN, M.M. y KRISHNAMOORTHY, C.R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1285 (1973).
- (92) SRIVASTAVA, R.C.; SRIVASTAVA, M.N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1439 (1978).
- (93) KATYAL, M; McBRYDE, W.A.E.; SINGH, A.K. y MEHROTRA, R.C.; "Pyrimidines Analytical Aspects"; South Asian Publishers Put Ltd., New Delhi, Madras (1981).
- (94) ALBERT, A.; *Biochem. J.*; 54, 646 (1953).

- (95) THOMAS, B.; HARKINS, R. y FREISER, H.; J. Am. Chem. Soc., 80, 1132 (1957).
- (96) CHENEY, G.F.; FREISER, H. y FERNANDO, Q.; J. Am. Chem. Soc., 81, 2611 (1959).
- (97) REINERT, H.; Abhandb. Dent. Akad. Win., Berlin-KL Med., 6, 373 (1964).
- (98) KRISHNAMOORTHY, C.R. y HARRIS, G.M.; J. Coord. Chem., 10, 55 (1980).
- (99) NAYAN, R. y DEY, A.K.; J. Indian. Chem. Soc., 50, 98 (1973).
- (100) KLEINWACHTER, V. y ZALUDOVA, R.; Chem. Biol. Interactions, 16, 207 (1977).
- (101) SLETTEN, E.; Chem. Comm., p. 1119 (1967).
- (102) SLETTEN, E.; Acta Cryst., B25, 1480 (1969).
- (103) SLETTEN, E.; "The Purines-Theory and Experiment". The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry IV. Bergman, E.D. and Pullman, B. (eds.), pp. 160 (1972).
- (104) SLETTEN, E. in "Metal-Ligand Interacciones in Organic Chemistry and Biochemistry"; Pullman, B. and Godblum, N. (eds.), par. 1, pp. 53 (1977).
- (105) SLETTEN, E.; Acta Cryst., B30, 1961 (1974).
- (106) SLETTEN, E.; Acta Cryst., B30, 2438 (1974).

- (107) SLETTEN, E. y RUUD, M.; Acta Cryst., B31, 982 (1975).
- (108) SLETTEN, E. y KAALE, R.; Acta Cryst., B33, 158 (1977).
- (109) SLETTEN, E. y EREVIK, G.; Acta Cryst., B33, 1633 (1977).
- (110) SLETTEN, E. y VALAND BAKKEN, E.; Acta Cryst., B35, 840 (1979).
- (111) SLETTEN, E. y LIE, B.; Acta Cryst., B32, 3301 (1976).
- (112) VESTUES, P.I. y SLETTEN, E.; Inorg. Chim. Acta, 52, 269 (1981).
- (113) SLETTEN, E.; Acta Cryst., B26, 1609 (1970).
- (114) SORREL, T.; MARZILLI, L.G. y KISTENMACHER, T.J.; J. Am. Chem. Soc., 98, 2181 (1976).
- (115) KISTENMACHER, T.J.; SZALDA, D.J.; CHIANG, C.C. y ROSSI, M. y MARZILLI, L.G.; Inorg. Chem., 17 N9, 2582 (1978).
- (116) KISTENMACHER, T.J.; WILKOWSKI, K.; DE CASTRO, B.; CHIANG, C.C. y MARZILLI, L.G.; Biochem. and Biophys. Res. Comm., 91 N4, 1521 (1979).
- (117) MARZILLI, L.G.; WILKOWSKI, K.; CHIANG, C.C. y KISTENMACHER T.J.; J. Am. Chem. Soc., 101(25), 7504 (1979).
- (118) DE CASTRO, B.; CHIANG, C.C. WILKOWSKI, K.; MARZILLI, L.G. y KISTENMACHER, T.J.; Inorg. Chem., 20, 1835 (1981).

- (119) MEESTER, P. y SKAPSKI, A.C.; J. Chem. Soc., 2167 (1971).
- (120) MEESTER, P.; GOODGAME, D.M.L.; PRICE, K.A. y SKADSKI, A.C.; Biochem. and Biophys. Res. Comm., 44 N2, 510 (1971).
- (121) MEESTER, P. y SKAPSKI, A.C.; J. Chem. Soc., Dalton, 2400 (1972).
- (122) BEHRENS, N.B.; CARTWRIGHT, B.A.; GOODGAME, D.M.L. y SKAPSKI, A.C.; Inorg. Chimica Acta, 31, L471 (1978).
- (123) HODGSON, D.J. in Progress Inorganic Chemistry, V. 23, 211 (1977).
- (124) CARTWRIGHT, B.A.; GOODGAME, D.M.L.; JEEVES, I.; LANGGUTH, P.O. y SKAPSKI, A.C.; Inorg. Chim. Acta, 24, L45 (1977).
- (125) KANZAWA, F.; MAEDA, M.; SASAKI, T.; HOSHI, A y KURETANI, K.; JNCI, 68(2), 287 (1982).
- (126) ELION, G.B.; BURGI, E.; HITCHINGS, G.H.; J. Am. Chem. Soc., 74, 411 (1952).
- (127) JOHNS, C.O.; BAUMANN, E.J.; J. Biol. Chem., 14, 381 (1913).
- (128) RODRIGUEZ MELGAREJO, C.; "Derivados de aminopirimidinas. Estudio de aminopirimidinas simples y productos de condensación con glucosa"; (Tesis Doctoral). Universidad de Granada (1979).
- (129) TRAUBE, W.; Ann., 331, 64 (1904).

- (130) BAKER, B.R.; JOSEPH, J.P. y SCHAUD, R.E.; J. Org. Chem., 19, 631 (1954).
- (131) CHARLOT, G.; "Las reacciones electroquímicas"; Masson and Cie, París.
- (132) BJERRUM, J.; "Metal ammine formation in aqueous solutions"; Haase and son, Copenhagen, (1942).
- (133) DEGORRE, J.M.; DELANNOY, A.; HENNION, J.; NICOLE, J.; Bull. Soc. Chim. Fr., 11-12, 1471 (1979).
- (134) PEASE, B.F.; WILLIAMS, M.B.; Anal. Chem., 31, 1044 (1959).
- (135) YOE, J.H.; JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 111 (1944).
- (136) "Tablas científicas documenta Geigy"; p. 320 (1975).
- (137) ALMAGRO HUERTAS, V.; Polarografía, Ed. Alhambra (1971).
- (138) LINGANE, J.J.; Chem. Rev., 1, 29 (1949).
- (139) SALAS PEREGRIN, J.M.; "Método de J.J. Lingane para la determinación polarográfica de constantes de estabilidad de iones complejos en disolución". Tesina de Licenciatura, Granada (1974).
- (140) PERKIN ELMER, "Analytical methods for atomic absorption spectrophotometric"; Edit. The Perkin Elmer Corp., U.S.A. (1971).
- (141) KHOLTOFF, I.M. y SANDELL, E.B.; "Análisis químico cuantitativo"; Ed. Nigar, J.R.L., Buenos Aires (1972).

- (142) BURGER, K.; "Coordination Chemistry Experimental Methods"; Akademiai Kiado. Budapest (1973).
- (143) O'CONNOR, C.J. in "Progress Inorganic Chemistry"; 29, 203-284, Ed. Wiley (1982).
- (144) VANDEWALLE, Y.; NICOLE, J.; Bulletin de la Societé Chimique de France, 9, 37 (1977).
- (145) JOHNS, C.O. y BAUMANK, E.J.; J. Biol. Chem., 14(4), 381 (1913).
- (146) CLARK, L.B. y TINOCO, I.; J. Am. Chem. Soc., 97(1), 11 (1965).
- (147) MASON, S.F.; J. Chem. Soc., 2071 (1954) y 219 (1960).
- (148) PASTO, D.J. y JOHNSON; "Determinación de estructuras orgánicas p. 109, Ed. Reverté (1974).
- (149) BOURN-ROUBAUD, D.; KISTER, J.; BOUCASSE Y METZGER, J. Spectroscopy letter, 14(6), 431 (1981).
- (150) KISTER, J.; BOURN-ROUBAUD, D.; BOUCASSE y METZGER; Spectroscopy letter, 13(1), 1 (1980).
- (151) LISTER, J.H.; "The chemistry of the heterocyclic compounds"; Part. II. Purines". p. 481-484, Wiley Interscience, New York (1971).
- (152) LISTER, J.H.; Adv. Heterocyclic Chem., 1 (1965).
- (153) COLACIO RODRIGUEZ, E.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1983).

- (154) COLACIO RODRIGUEZ, E.; SALAS PEREGRIN, J.M.; LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Can. J. Chem. 65(11), 2506 (1983).
- (155) CHRISTENSEN, J.J.; RYTTING, J.H. e IZATT, R.M.; Biochemistry, 9, 4907 (1970).
- (156) LICHTENBERG, D.; BERGMANN, F. y NEIMAN, Z.; J.C.S. Perkin II, 1670 (1972).
- (157) MIZUNO, H.; FUJIWARA, T. y TOMITA, K.; Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3099 (1969).
- (158) CAVALIERI, L.F.; FOX, J.J.; STONE, A.; CHANG, N.; J. Am. Chem. Soc., 76, 1119 (1954).
- (159) PFLEIDERER, W. y NÜBEL, G.; Instus Liebigs. Ann. Chem. Soc., 647, 155 (1961).
- (160) BERGMANN, F., ed. The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. IV, pag. 270 (1972).
- (161) NAKASHIMA, K.; NAKANO, Y. AKIYAMA, S.; Yakugaku Zasshi, 98(8), 1072 (1978).
- (162) NAKASHIMA, K.; AKIYAMA, S.; Yakugaku Zasshi, 100(5), 515 (1980).
- (163) WILLITS, C.H.; DECIUS, J.C.; DILLE, K.L.; CHRISTENSEN, B.E.; J. Am. Chem. Soc., 77, 2569 (1954).
- (164) SPINNER, E.; J. Chem. Soc., 1237 (1960).
- (165) VILLA, J.F.; NELSON, H.C.; J. Indian Chem. Soc., 55, 668 (1978).

- (166) BATTISTUZZI, R.; PEYRONEL, G.; *Spectrochimica Acta*, 36A, 113 (1979).
- (167) CASTAN, P.; *Transition Met. Chem.*, 6, 14 (1981).
- (168) BATTISTUZZI, R.; PEYRONEL; *Can. J. Chem.*, 59, 591 (1981).
- (169) BLOUT, E.R. y FIELDS, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 479 (1950).
- (170) BENEZRA, S.A y FOSS, P.R.B.; *Analytical Profiles of Drug Substances*, 7, 343 (1978).
- (171) BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL; *Spectrochimica Acta*, 36A, 511 (1980).
- (172) ADAM, W.; GRIMISON, A. y RODRIGUEZ, G.; *Tetrahedron*, 23, 2513 (1967).
- (173) COLACIO RODRIGUEZ, E.; SALAS PEREGRIN, J.M.; LOPEZ GARZON, R. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; *Thermochemica Acta*, 71, 139 (1983).
- (174) LICHTENBERG, D.; BERGMANN, F. y NEIMAN, Z.; *J. Chem. Soc.*, 1939 (1971).
- (175) TWANMOH, L.M.; WOOD, H.B. y DRISCOLL, J.S.; *J. Heterocycl. Chem.*, 10, 187 (1973).
- (176) MAZUREK, A.P.; *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1293 (1980).
- (177) RAHAT, M.; BERGMANN, F. y TAMIR, I.; *Israel J. Chem.*, 12(5), 945 (1974).

- (178) LICHTENBERG, D.; BERGMANN, F. y NEIMAN, Z.; J. Chem. Soc., Perkin II, 1676 (1972).
- (179) REICHMAN, U.; BERGMANN, F.; LICHTENBERG, D. y NEIMAN, Z.; J. Chem. Soc., Perkin I, 793 (1973).
- (180) LICHTENBERG, D.; BERGMANN, F. y NEIMAN, Z.; Israel J. Chem., 10, 805 (1972).
- (181) LICHTENBERG, D.; BERGMANN, F. y NEIMAN, Z.; J. Chem. Soc., 1940 (1971).
- (182) SALAS PEREGRIN, J.M.; COLACIO RODRIGUEZ, E.; ROMERO MOLINA; M.A.; SANCHEZ SANCHEZ, M.P.; Thermochimica Acta, 69, 313 (1981).
- (183) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; SALAS PEREGRIN, J.M.; MELGAREJO SAMPEDRO, M.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quim., 77B, 40 (1981).
- (184) ROMERO MOLINA, M.A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada. (1980).
- (185) MORENO CARRETERO, M.N.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1983).
- (186) SIENKO, M.J. y PLANE, R.A.; "Química Física Inorgánica"; p. 119. Ed. Reverté (1963).
- (187) MATILLA HERNANDEZ, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1982).
- (188) ESTRELLA GIMENEZ, J.L.; Tesina Licenciatura, Universidad de Granada (1984).

- (189) HÜCKEL, E.; Phys. Z., 29, 93 (1925).
- (190) RANDHAWA, S.; PANNU, B.S. y CHOPRA, S.L.; Thermochemica Acta, 33, 335 (1979).
- (191) RANDHAWA, S.; PANNU, B.S. y CHOPRA, S.L.; Thermochemica Acta, 32, 111 (1979).
- (192) DEBYE, P.; Trans Electrochem. Soc., 82, 7 (1942).
- (193) PURCELL, K.F. y KOTZ, J.C.; p. 922, Reverté (1979).
- (194) FARMER, V.C.; "The infrared spectra of minerals"; Mineralogical Society Monograph 4, 189 (1974).
- (195) VALENZUELA CALAHORRO, C.; SALAS PEREGRIN, J.M. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; An. Quím., 76B, 246 (1980).
- (196) SALAS PEREGRIN, J.M.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; LOPEZ GONZALEZ, J.D. y GIRELLA VILCHEZ, F.; An. Quím., 77B, 189 (1981).
- (197) VALENZUELA CALAHORRO, C.; LOPEZ GONZALEZ, J.D. y LOPEZ GARZON, R.; An. Quím., 78B, 184 (1982).
- (198) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; SALAS PEREGRIN, J.M.; SANCHEZ SANCHEZ, M.P. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quím., 78B, 368 (1982).
- (199) ROMERO MOLINA, M.a.; MARTIN RAMOS, J.D.; LOPEZ GONZALEZ, J.D. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quím., 79B, 200 (1980).
- (200) GARCIA MINO, J.S.; LOPEZ GONZALEZ, J.D.; MORENO CARRETERO, M.N. y SALAS PEREGRIN, J.M.; An. Quím., 77B, 335 (1981).

- (201) PURCELL, K.F. y KOTZ, J.C.; p. 705, Reverté (1979).
- (202) BURGER, K.; "Coordination Chemistry Experimental Methods"; Ed. Butterworths, p. 223 (1973).
- (203) LOPEZ GARZON, R.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1978).
- (204) SALAS PEREGRIN, J.M.; LOPEZ GARZON, R.; COLACIO RODRIGUEZ, E. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quím., (1984) (en prensa).
- (205) RAO, C.N.R.; "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy"; Ed. Academic Press Inc. (London) Ltd., p. 351 (1963).
- (206) FERRARO, J.R.; "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds"; Plenum Press, New York, p. 93 y 162, 203 (1971).
- (207) HANDBOOK of Chemistry and Physics, C.R.C. Press, 59 edition, p. B-183 y B-104 (1979).
- (208) COLACIO RODRIGUEZ, E.; LOPEZ GONZALEZ, J.D. y SALAS PEREGRIN, J.M.; Journal of Thermal Analysis, 28, 3 (1983).
- (209) PI-CHANG, K. y ROCHON, F.D.; Can. J. Chem., 59, 3293 (1981).
- (210) COATES, G.E. y PARKINS, C.; J. Chem. Soc., 421 (1963).
- (211) DURING, J.R.; MITCHEL, B.R.; Spectrochim. Acta, 23A, 1121 (1967).
- (212) MARTINEZ GARZON, A.; Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada (1984).

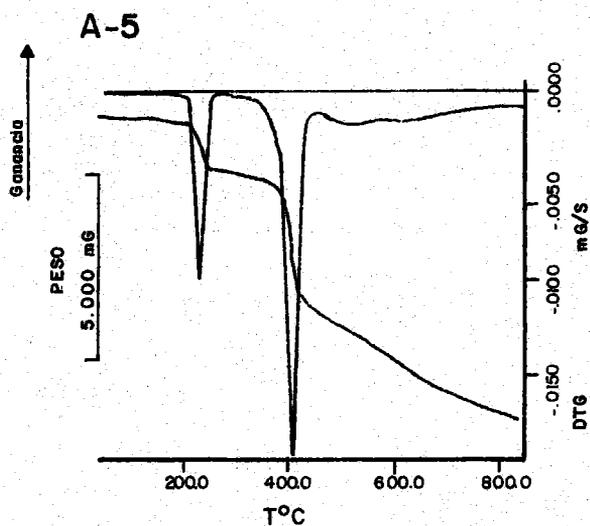
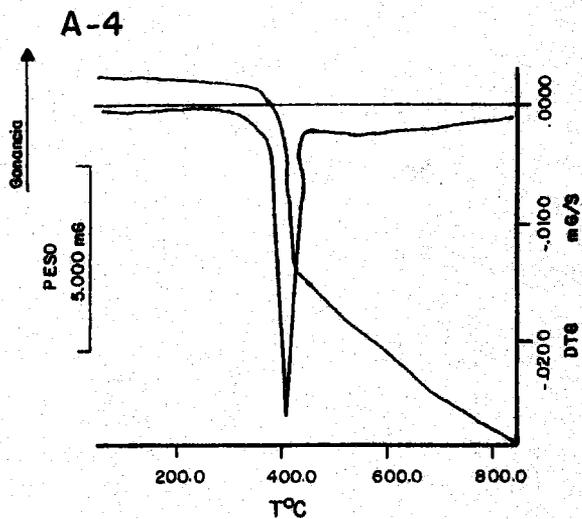
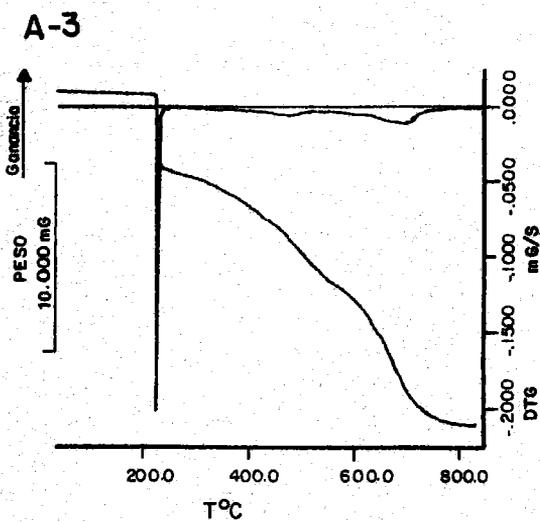
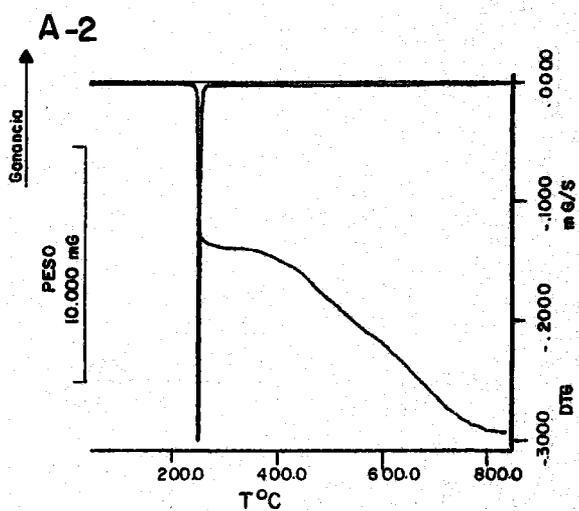
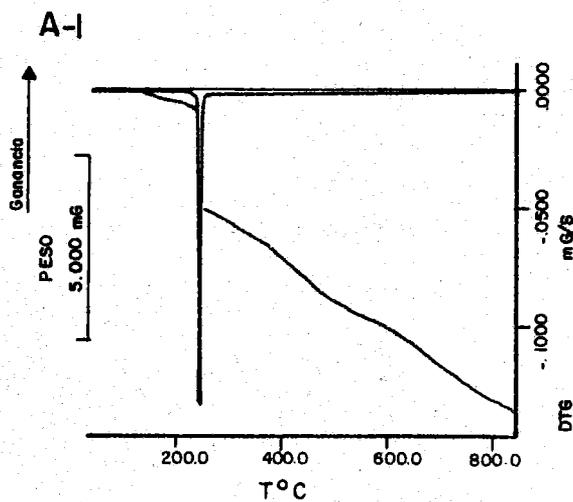
- (213) SABATINI, A.; SACCONI, L. y SHETTINO, V.; *Inorg. Chem.*, 3, 1775 (1964).
- (214) VALENZUELA CALAHORRO, C.; LOPEZ GONZALEZ, J.D. y LOPEZ GARZON, R.; *Rev. Acad. Ciencias Mat. Fis-Quim. y Nat. de Granada*, 2, 123 (1983).
- (215) CHATTORAJ, S.C. y SIEVERS, R.E.; *Inorg. Chem.*, 6, 408 (1967).
- (216) ABBOT, J.; GOODGAME, D.M.L. y JEEVES, I.; *J.C.S. Dalton*, 880 (1978).
- (217) WEISS, V.R. y VENNER, H.; *Z. Physiol. Chem.*, 350, 1188 (1969).
- (218) BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; *Transition Met. Chem.*, 3, 345 (1978).
- (219) LUSTY, J.R.; CHAN, H.S.O.; *Transition Met. Chem.*, 8, 343 (1983).
- (220) COTTON, F.A. e ISLEY, W.H.; *Inorg. Chem.*, 20, 614 (1981).
- (221) NICHOLLS, D.; "Comprehensive Inorganic Chemistry"; Ed. Pergamon Press, pag. 1093 (1973).
- (222) BECKETT, R. y HOSKINS, B.F.; *Chem-Commun.* 909 (1967).
- (223) FORRESTER, J.D.; KALKIN, y TEMPLETON, D.; *Inorg. Chem.*, 3, 1500 (1964).
- (224) SUTTON, D.; "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición"; Ed. Reverté S.A., pag. 141 (1975).

- (225) LOPEZ FONSECA, J.M.; GÓNZALEZ POSA, C. y PEÑERERO SANZ, P.;
An. Quím., 77, 357 (1981).
- (226) GARRETT, E.R. y WEBER, D.J.; J. Pharm. Sci., 59, 1383
(1970).
- (227) GARRETT, E.R. y WEBER, D.J.; J. Pharm. Sci., 60, 845
(1971).
- (228) GARRETT, E.R. y WEBER, D.J.; J. Pharm. Sci., 61, 1241
(1972).
- (229) GUAY, F. y BEAUCHAMP, A.L.; J. Am. Chem. Soc., 101(21),
6260 (1979).
- (230) NAKAMOTO, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds"; 3rd Ed., Wiley Inter-
science (1978) pag. 202.
- (231) KOSTURKO, L.D.; FOLZER, C. y STEWART, R.F.; Biochemistry,
13 (19), 3949 (1974).
- (232) STUART, D.A.; NASSIMBENI, L.R.; HUTTON, A.T. y KOCH,
K.R.; Acta Cryst., B36, 2227 (1980).
- (233) CANTY, A.J. y KISHIMOTO, R.; Inorg. Chimica Acta, 24,
109 (1977).
- (234) GRIFFITH, E.A.H. y AMMA, E.L.; J.C.S. Chem. Comm., 1013
(1979).
- (235) GOODGAME, D.M.L.; JEEVES, I. y LEACH, G.A.; Inorg. Chimica
Acta, 39, 247 (1980).

- (236) BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; *Polyhedron*, 2, 47 (1983).
- (237) BEHRENS, N.B.; GOODGAME, D.M.L. y WARNKE, Z.; *Inorganica Chimica Acta*, 31, 257 (1978).
- (238) BEHRENS, N.B. y GOODGAME, D.M.L.; *Inorganica Chimica Acta*, 46, 45 (1980).
- (239) LAVERTUE, P.; HUBERT, J. y BEAUCHAMP, A.L.; *Inorg. Chem.*, 15 (2), 322 (1976).
- (240) COLACIO RODRIGUEZ, E.; SALAS PEREGRIN, J.M.; ROMERO MOLINA; M.A. y LOPEZ GARZON, R.; *Thermochimica Acta* (en prensa, 1984).
- (241) COLACIO RODRIGUEZ, E.; SALAS PEREGRIN, J.M. y ROMERO MOLINA; M.A.; *Revue Chimie Miner.*, 21, 123 (1984).
- (242) HEITNER, H.I. y LIPPARD, S.J.; *Inorg. Chem.*, 13 (4), 815 (1974).

APENDICE

Diagramas de A.T.G. registrados en atmósfera de nitrógeno para los sólidos aislados con las bases 4-amino-1,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (MTH), 4-amino-5-nitroso-6-oxo-1,2,3,6-tetrahidro-2-tio-pirimidina (TANH) y 2-tioxantina (TXH) con distintos iones metálicos:



A-1: MTH

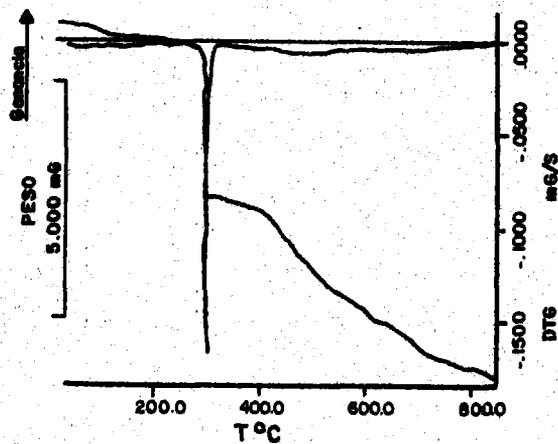
A-2: TANH

A-3: STANH

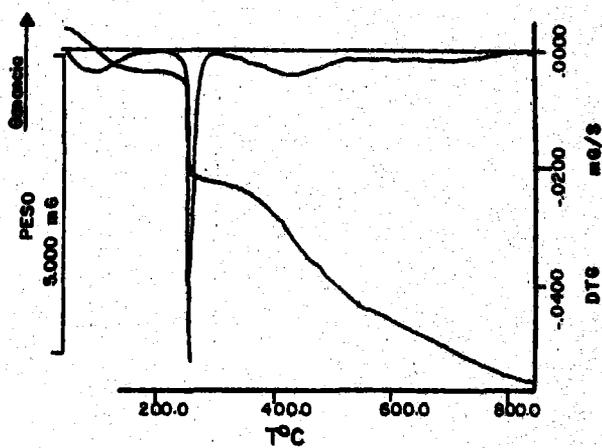
A-4: TXH

A-5: $(TXH_2)Cl$

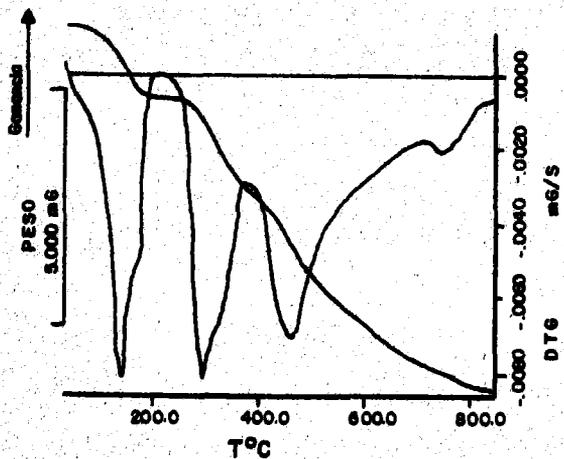
A-6



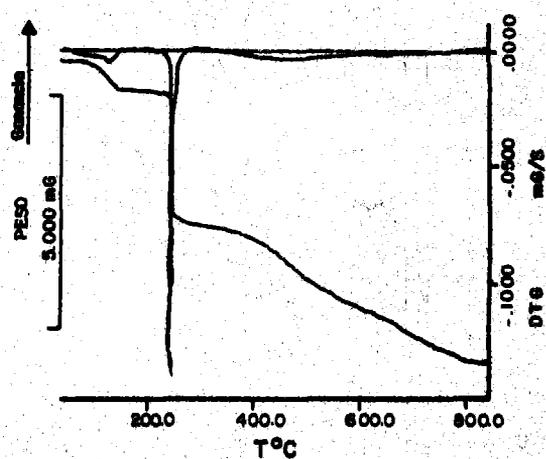
A-7



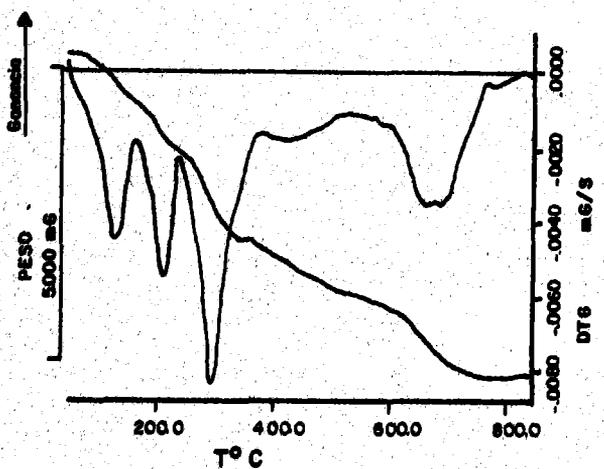
A-8



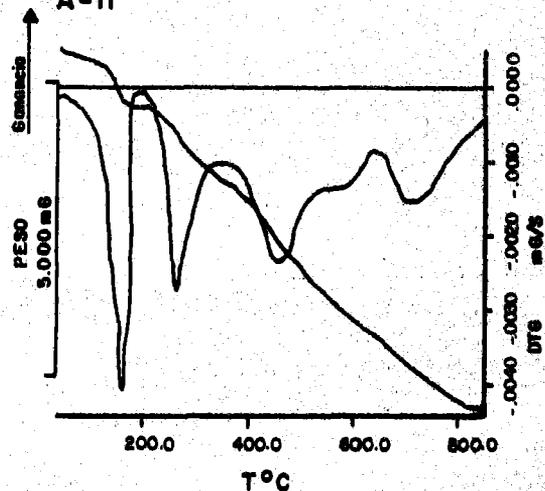
A-9

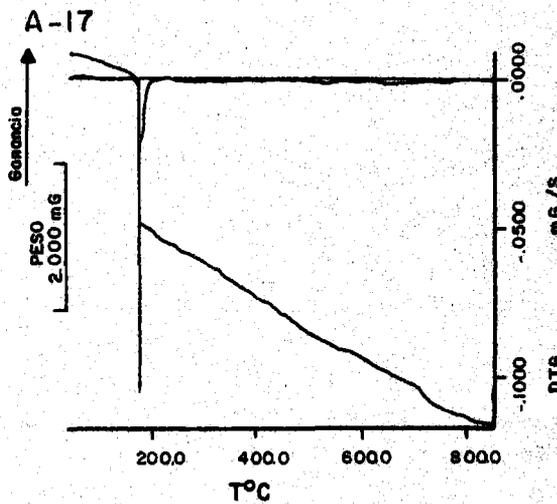
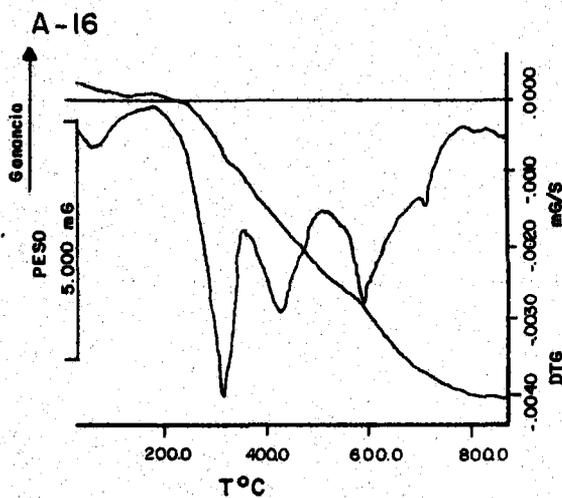
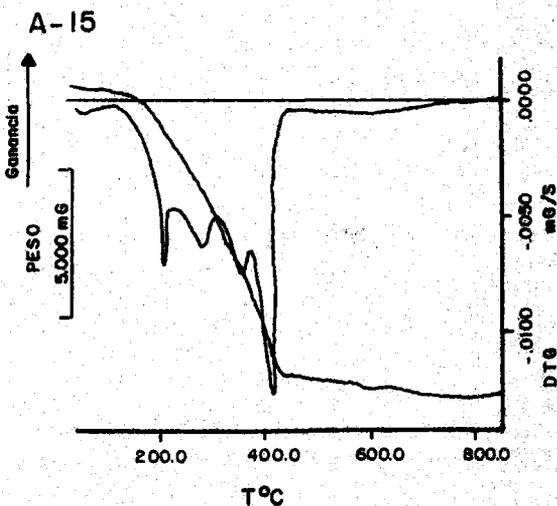
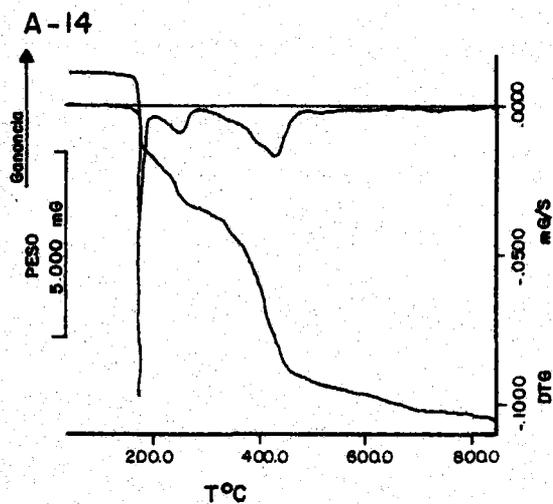
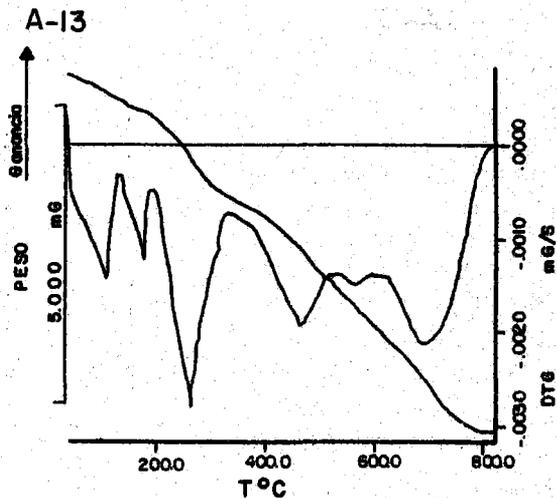
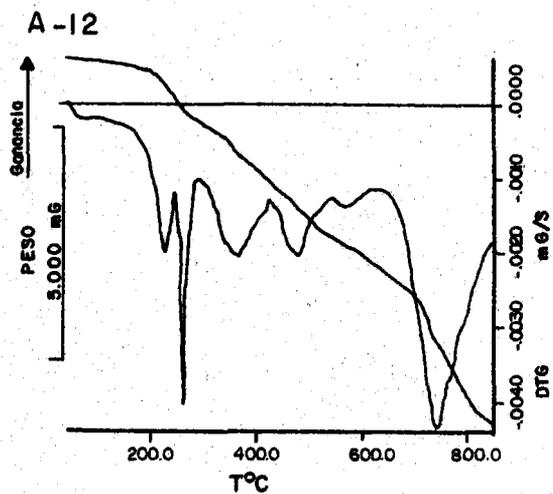


A-10



A-11

A-6: $\text{Fe}(\text{MT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ A-8: $\text{Ni}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ A-10: $\text{Cu}(\text{MTH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ A-7: $\text{Co}(\text{MT})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ A-9: $\text{Cu}(\text{MT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ A-11: $\text{Zn}(\text{MT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



A-12: $\text{Cu}(\text{MTH})\text{Cl}_2$

A-14: $\text{Hg}(\text{MTH})\text{Cl}_2$

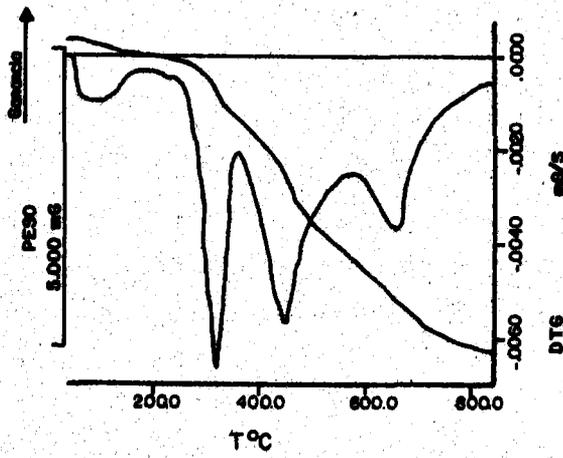
A-16: $\text{Pd}(\text{MTH})_2\text{Cl}_2$

A-13: $\text{Cd}(\text{MT}^-)\cdot\text{H}_2\text{O}$

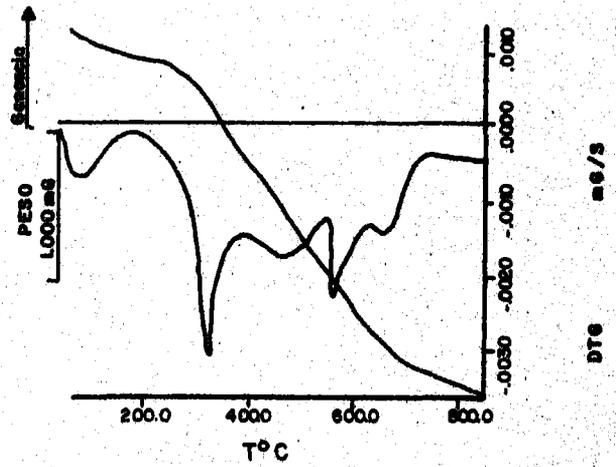
A-15: $\text{Hg}_2(\text{MT})(\text{NO}_3)$

A-17: $\text{Au}(\text{MTH})\text{Cl}_3$

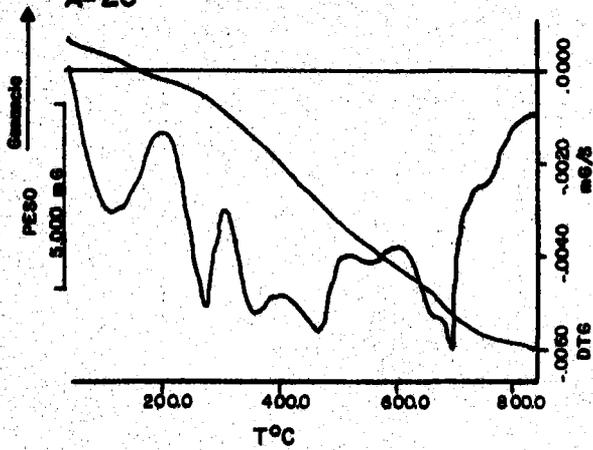
A-18



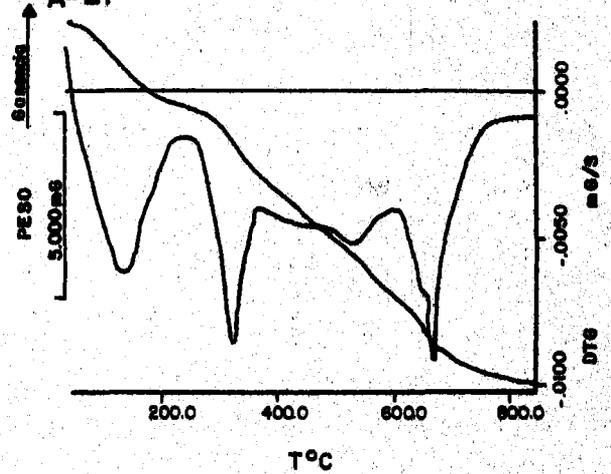
A-19



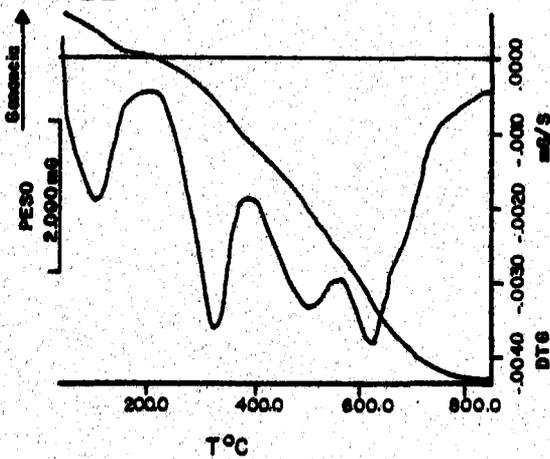
A-20



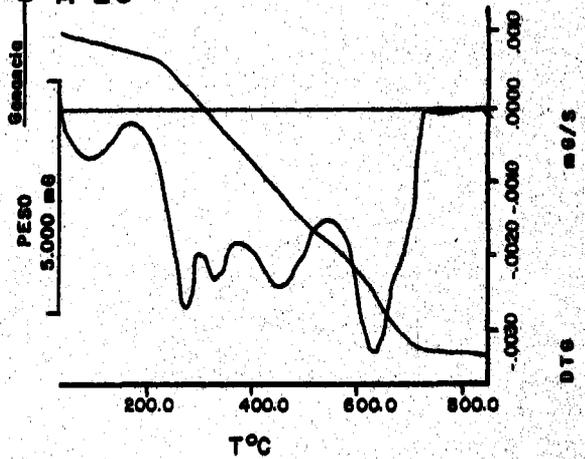
A-21



A-22



A-23



A-18: $\text{Rh}(\text{MT})_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

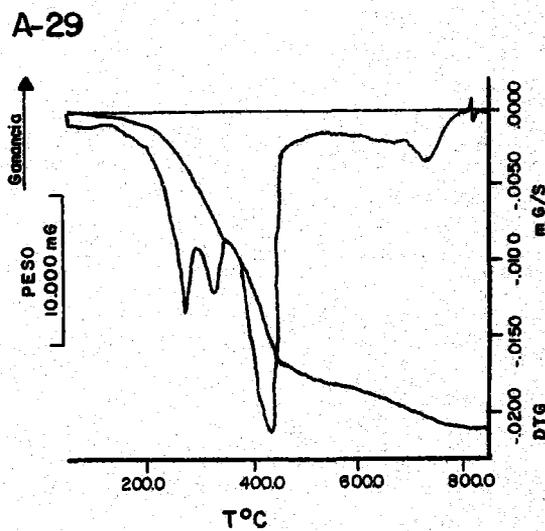
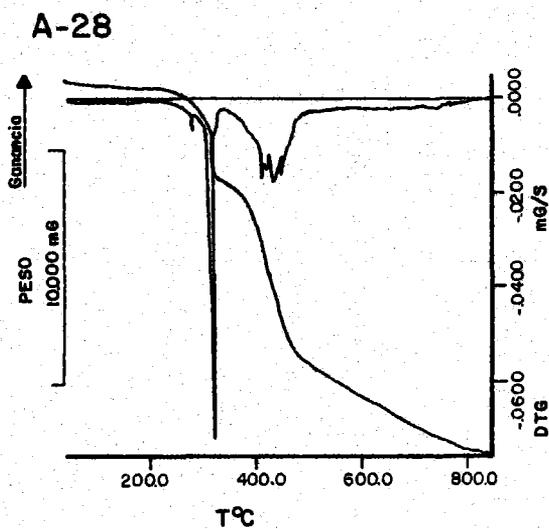
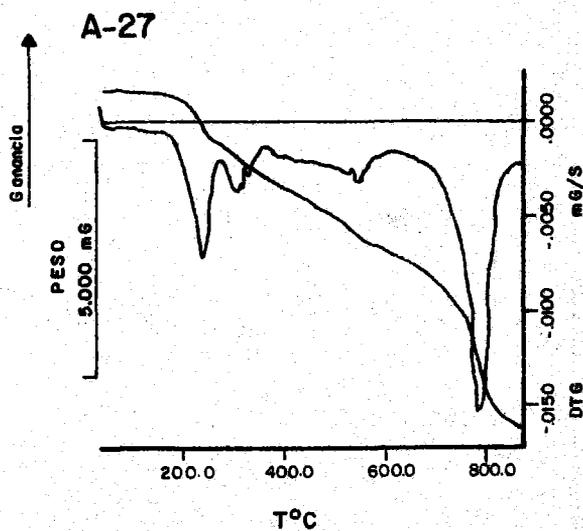
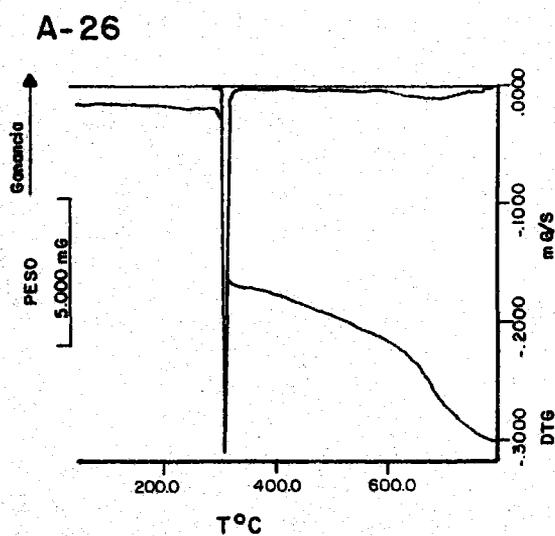
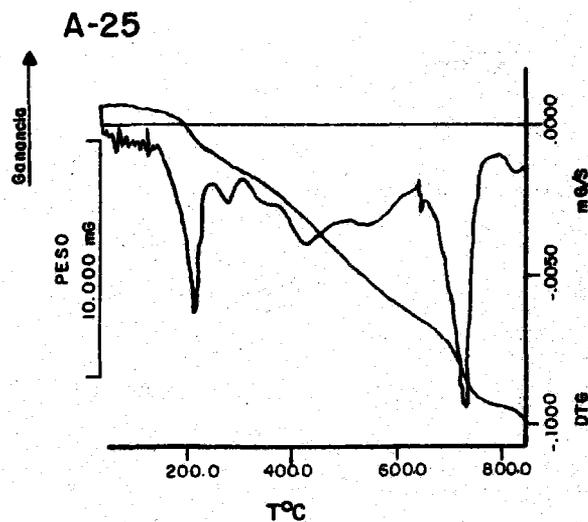
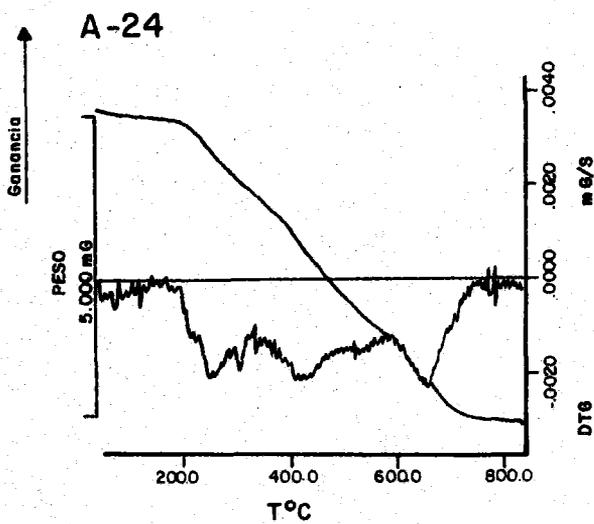
A-20: $\text{Fe}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A-22: $\text{Ni}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A-19: $\text{Pt}(\text{MTH})_2\text{Cl}_4$

A-21: $\text{Co}(\text{TAN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A-23: $\text{Cu}_2(\text{TAN}^-)_2$



A-24: Ag(TAN)

A-26: Cd(TAN)₂

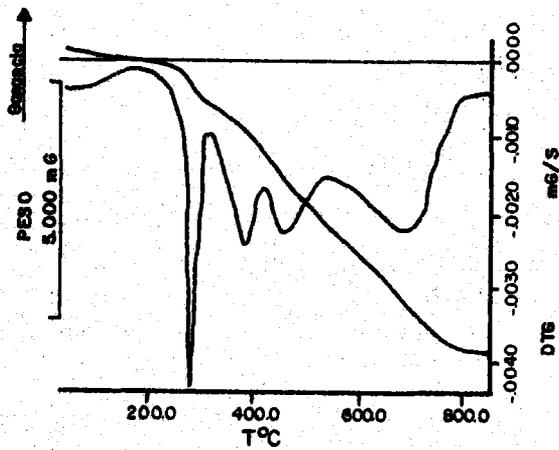
A-28: Hg(TAN)₂

A-25: Zn(TAN)₂·2H₂O

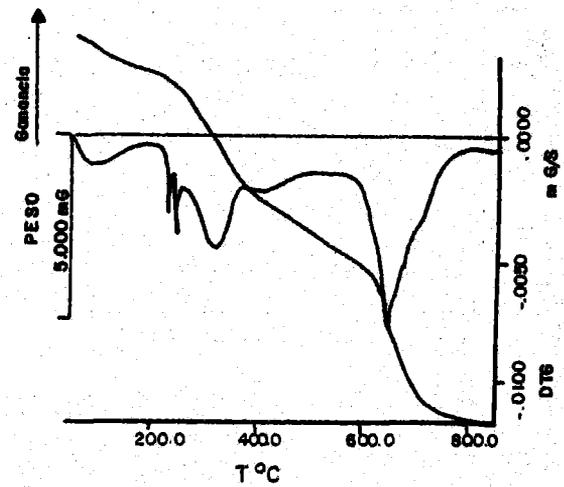
A-27: Cd₂(TAN)₂(NH₃)₄

A-29: Hg₂(TAN)₂(NO₃)₂

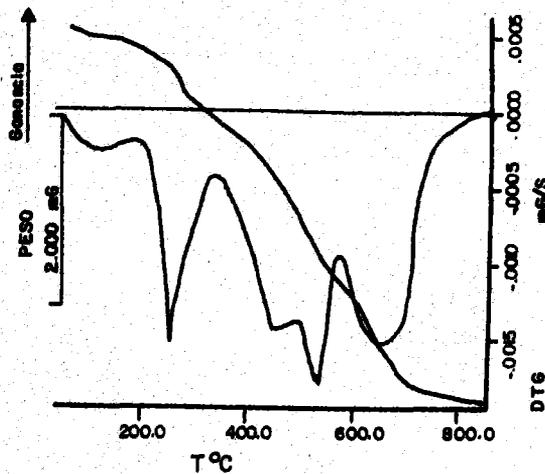
A-30



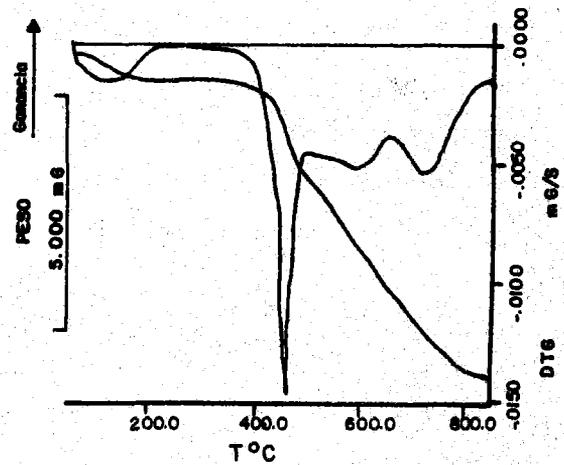
A-31



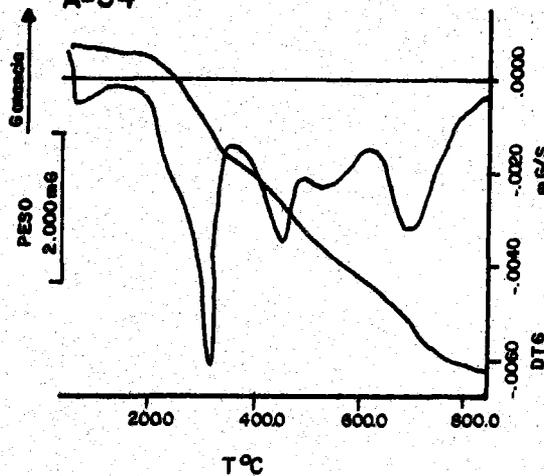
A-32



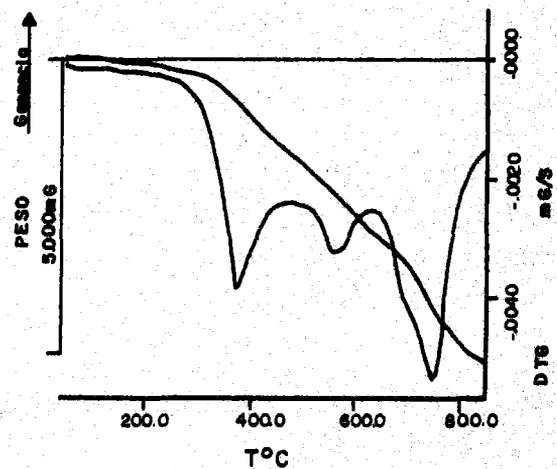
A-33



A-34



A-35



A-30: $\text{Pd}(\text{TANH})_2\text{Cl}_2$

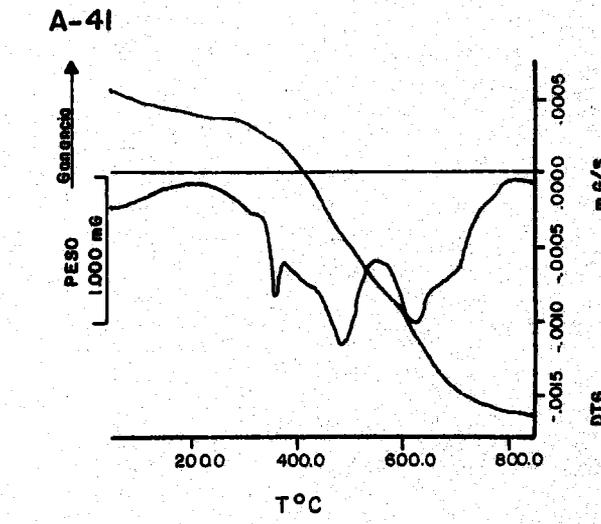
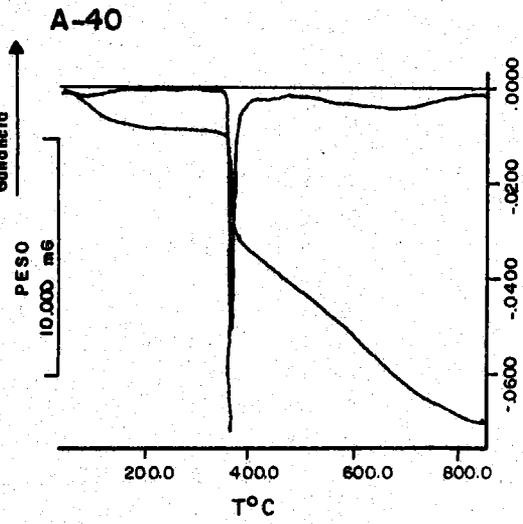
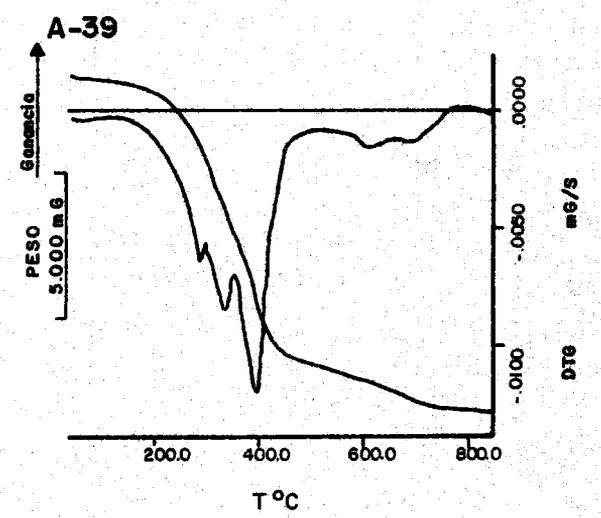
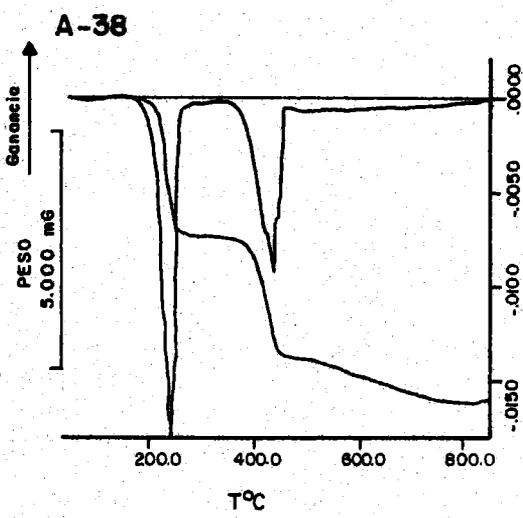
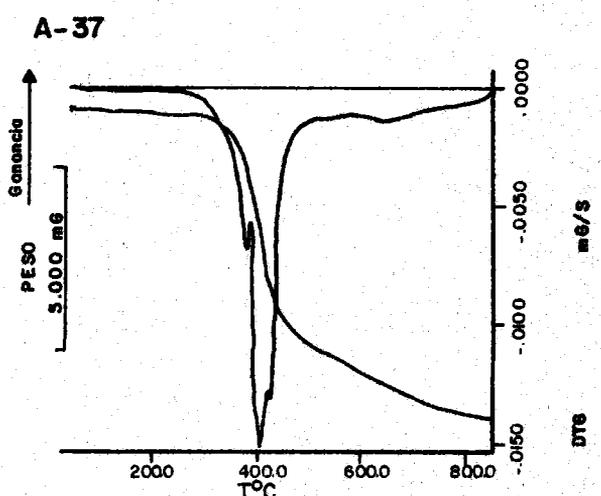
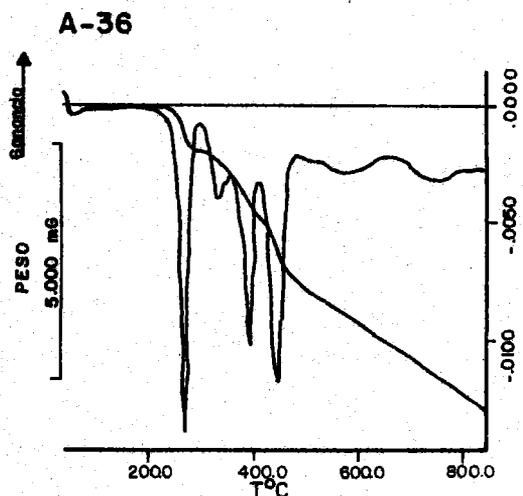
A-32: Au/TANH

A-34: $\text{Ag}_3(\text{TXII})(\text{TX})(\text{NO}_3)_2$

A-31: Pt/TANH

A-33: $\text{Ag}_3(\text{TX}^-)(\text{TX})$

A-35: $\text{Cd}(\text{TX})_2$



A-36: $\text{Cd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$

A-38: $\text{Hg}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2$

A-40: $\text{Pd}(\text{TXH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

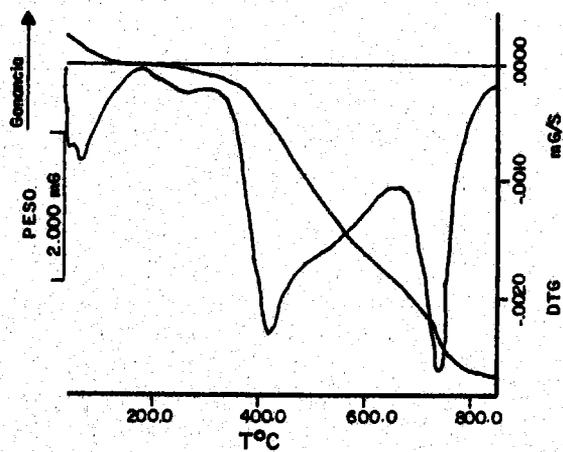
A-37: $\text{Hg}(\text{TXH})\text{Cl}_2$

A-39: $\text{Hg}_2(\text{TX})(\text{NO}_3)$

A-41: $\text{Au}(\text{TX})\text{Cl}_2$

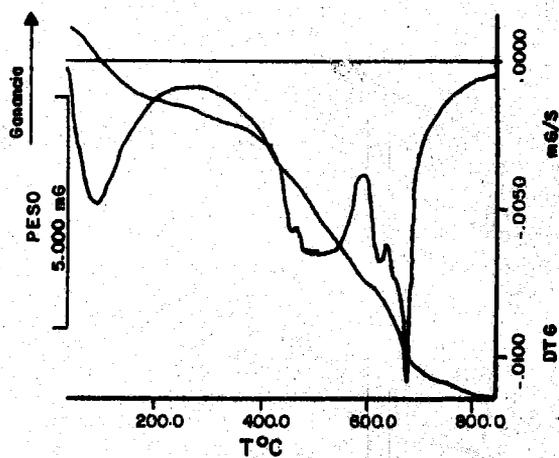


A-42



A-42: $\text{Rh}(\text{TX})_2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A-43



A-43: $\text{Pt}(\text{TX})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$