



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

DON ENRIQUE F. HITA VILLAVERDE, PROFESOR ADJUNTO
NUMERARIO Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIEN- -
CIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm _____

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis
Doctoral corresponde a la presenta
da por D. Enrique Emilio Colacio -
Rodríguez que fué calificada con -
Sobresaliente "Cum Laude" el día -
10 de Mayo de 1.983 por el Tribu--
nal correspondiente que fué aproba
do en JUnta de Facultad celebrada
el día 5 de Mayo de 1.983, siendo
el Tema:"SINTESIS Y CARACTERIZA- -
CION DE LOS COMPUESTOS FORMADOS -
POR DIVERSOS IONER METALICOS CON
LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVA
DOS METILADOS".

Y para que conste y surta los efectos co
rrespondientes se extiende la presente certifi
cación con el visto bueno del Iltmo. Sr. Decano
de esta Facultad en Granada a siete de Noviem--
bre de mil novecientos ochenta y tres.

Vº Bº.
EL DECANO,



[Firma manuscrita]

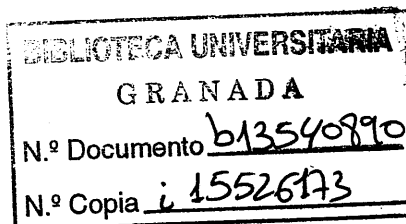
[Firma manuscrita: E. Hita V.]

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS
COMPUESTOS POR DIVERSOS IONES METALICOS
CON LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS
DERIVADOS METILADOS**

ENRIQUE COLACIO RODRIGUEZ

Tesis Doctoral



UNIVERSIDAD DE GRANADA
SECRETARIADO DE PUBLICACIONES
CALLE DE LA PATRIAS 10
18014 GRANADA

Tesis doctoral dirigida por el Dr. D. Juan de Dios López González, catedrático de Química Inorgánica y por el Prof. Adjunto Interino Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín de la Universidad de Granada. Fue leída el día 10 de Mayo de 1983 ante el tribunal formado por los profesores: López González, Madrid; Valenzuela Calahorro, Extremadura; García Rodríguez, Granada; Melgarejo Sampedro, Granada. Obtuvo la calificación de Sobresaliente cum laude.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y al Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín, 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 en especial a mis compañeras y amigas Purificación Sánchez Sánchez y María Angustias Romero Molina.

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

Al Ministerio de Educación y Ciencia, con una de cuyas Becas del Plan de Formación del Personal Investigador ha sido realizado parte de este trabajo.

A mis padres

y hermanos.

A Ana.

INDICE

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I.- INTRODUCCION	
1.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION DE BASES PURICAS COMO AGENTES ANTITUMORALES.....	3
1.2.- COMPLEJOS DE XANTINA Y SUS DERIVADOS.....	6
1.3.- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO.....	8
INFORMACION ADICIONAL.....	9
II.- MATERIALES UTILIZADOS	
2.1.- MEDIDAS DE pH.....	19
2.2.- CONTROL DE TEMPERATURAS.....	19
2.3.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS.....	19
2.4.- ANALISIS ELEMENTAL ORGANICO.....	20
2.5.- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.	20
2.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	20
2.7.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.....	20
2.8.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA.....	21
2.9.- REFLECTANCIA DIFUSA.....	21
2.10.- ESTUDIOS TERMICOS.....	21
2.11.- MEDIDAS MAGNETICAS.....	21
2.12.- ESTUDIOS OPTICOS.....	22
2.13.- PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS.....	22
III.- METODOS EXPERIMENTALES	
3.1.- ESTUDIO DE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METI- LADOS.....	25
3.1.1.- Caracterización de las sustancias utili- zadas como ligandos.....	25
3.1.1.1.- Análisis químico.....	25
3.1.1.2.- Espectroscopía infrarroja.....	26

	Pág.
3.1.1.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear.....	26
3.1.1.4.- Espectroscopia visible y ultravioleta.....	26
3.1.1.5.- Análisis térmico.....	27
3.1.1.6.- Carácter ácido-base.....	28
3.1.1.7.- Estabilidad de las disoluciones de xantina y su derivados en función del pH.....	29
3.2.- CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS ENTRE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS CON LOS IONES DE ALGUNOS ELEMENTOS METALICOS, EN MEDIO ACUOSO.....	30
3.3.- FASES SOLIDAS AISLADAS EN LAS REACCIONES DE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS CON LOS IONES DE ALGUNOS ELEMENTOS METALICOS..	31
3.3.1.- Xantina M^{n+}/XM	31
3.3.1.1.- Medio ácido.....	31
3.3.1.2.- Medio neutro.....	33
3.3.2.- Teofilina M^{n+}/TH	34
3.3.2.1.- Medio ácido.....	34
3.3.2.2.- Medio neutro.....	36
3.3.2.3.- Medio básico.....	37
3.3.3.- Teobromina M^{n+}/TBH	38
3.3.3.1.- Medio ácido.....	38
3.3.3.2.- Medio neutro.....	39
3.3.3.3.- Medio básico.....	40
3.3.4.- 3,8-Dimetilxantina M^{n+}/DNH	40
3.3.4.1.- Medio ácido.....	40
3.3.4.2.- Medio neutro.....	41
3.3.4.3.- Medio básico.....	41
3.3.5.- Cafeina M^{n+}/C	42
3.3.5.1.- Medio ácido.....	42
3.3.5.2.- Medio neutro.....	43

	<u>Pág.</u>
3.3.6.- 1,3,8-Trimetilxantina M ⁿ⁺ /TMH.....	43
3.3.6.1.- Medio ácido.....	44
3.3.6.1.- Medio neutro.....	44
3.3.6.3.- Medio básico.....	45
3.4.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LAS FASES SOLI- DAS FORMAS ENTRE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS CON ALGUNOS IONES METALICOS.....	46
3.4.1.- Análisis químico elemental.....	46
3.4.2.- Espectroscopía en la zona infrarroja del espectro.....	46
3.4.3.- Espectroscopia de resonancia magnética y nuclear.....	46
3.4.4.- Espectroscopia en la zona visible y ul- travioleta del espectro en disolución acuosa y fase sólida (reflectancia difusa)	47
3.4.5.- Análisis termogravimétrico y calorime- tría diferencial de scanning.....	47
3.4.6.- Medidas de susceptibilidad magnética...	47
3.4.7.- Propiedades ópticas.....	47

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- CARACTERIZACION DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS COMO LIGANDO.....	49
4.1.1.- Análisis térmico.....	49
4.1.2.- Espectros de absorción en la zona del infrarrojo.....	51
4.1.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear	51
4.1.4.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta visible.....	51
4.1.5.- Estudio técnico.....	51
4.1.6.- Caracter ácido-base.....	58
4.1.6.1.- Método de Bjerrum.....	58

	<u>Pág.</u>
4.1.7.- Estabilidad de las disoluciones de xantina y sus derivados metilados en función del pH.....	58
4.2.- CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS ENTRE LOS DERIVADOS DE XANTINA Y ALGUNOS IONES METALICOS EN MEDIO ACUOSO.....	64
4.3.- ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS POR REACCION ENTRE LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METILADOS CON IONES METALICOS....	64
4.3.1.- Compuestos de xantina.....	82
4.3.2.- Compuestos de teofilina.....	106
4.3.4.- Compuestos de teobromina.....	140
4.3.4.- Compuestos de 3,8-dimetilxantina.....	154
4.3.5.- Compuestos de cafeina.....	168
4.3.6.- Compuestos de 1,3,8-trimetilxantina.....	184
V.- DISCUSION DE RESULTADOS	
5.1.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LOS LIGANDOS..	201
5.1.1.- Análisis químico.....	201
5.1.2.- Espectros infrarrojos de los ligandos...	202
5.1.3.- Espectros de ¹ H-RMN de los ligandos...	204
5.1.4.- Espectros de absorción en las zonas del ultravioleta y visible.....	204
5.1.5.- Diagramas de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de scanning..	216
5.1.6.- Carácter ácido.....	221
5.2.- CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS ENTRE LOS DERIVADOS DE LA XANTINA Y ALGUNOS IONES METALICOS EN MEDIO ACUOSO.....	225
5.2.1.- Sistemas M ⁿ⁺ /XH.....	225
5.2.2.- Sistemas M ⁿ⁺ /TH.....	226
5.2.3.- Sistemas M ⁿ⁺ /TBH.....	229
5.2.4.- Sistemas M ⁿ⁺ /DMH.....	230

	Pág.
5.2.5.- Sistemas M^{n+}/C	230
5.2.6.- Sistemas M^{n+}/TMH	231
5.3.- ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS POR REACCION ENTRE LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METILADOS CON IONES METALICOS....	231
5.3.1.- Compuestos metálicos de xantina.....	232
5.3.1.1.- Medio ácido.....	232
5.3.1.2.- Medio neutro.....	256
5.3.2.- Compuestos metálicos de teofilina.....	265
5.3.2.1.- Medio ácido.....	265
5.3.2.2.- Medio neutro.....	297
5.3.2.3.- Medio básico.....	305
5.3.3.- Compuestos metálicos de teobromina.....	328
5.3.3.1.- Medio ácido.....	328
5.3.3.2.- Medio neutro.....	339
5.3.3.3.- Medio básico.....	344
5.3.4.- Compuestos metálicos de 3,8-dimetilxanti na.....	347
5.3.4.1.- Medio ácido.....	347
5.3.4.2.- Medio neutro.....	360
5.3.4.3.- Medio básico.....	362
5.3.5.- Compuestos metálicos de cafeina.....	367
5.3.5.1.- Medio ácido.....	367
5.3.5.2.- Medio neutro.....	378
5.3.6.- Compuestos metálicos de 1,3,8-trimetilxan tina.....	385
5.3.6.1.- Medio ácido.....	385
5.3.6.2.- Medio neutro.....	393
5.3.6.3.- Medio básico.....	397
VI.- CONCLUSIONES.....	405
VII.- BIBLIOGRAFIA.....	415

I.- INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

Una de las características más comunes e interesantes de los iones de los elementos de transición, es la de poder formar , con gran facilidad, complejos o compuestos de coordinación. Como es bien sabido, las propiedades de los complejos dependen, por una parte, de la naturaleza del ión central y, por otra, de la naturaleza de los ligandos. En lo concerniente al ión metálico, su carga, tamaño, así como la configuración electrónica de su capa de valencia, regiran su comportamiento en la formación de un compuesto de coordinación y en las propiedades específicas de este último. En cuanto a los ligandos, la basicidad de sus átomos dadores, el número de ellos, así como su tamaño y forma geométrica, son los factores que más van a influir en la formación del complejo y en la conducta química del mismo.

Continuando la línea seguida en este departamento de Química Inorgánica, en el que se viene estudiando, desde hace algunos años, el comportamiento de algunos iones metálicos frente a bases orgánicas nitrogenadas, en la presente Memoria se han estudiado los productos de reacción obtenidos entre aquellos con la xantina y con algunos de sus derivados, los cuales pueden presentar actividad farmacológica (1).

Los iones metálicos utilizados para la síntesis de los diferentes complejos han sido el Co(II), Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III) Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Hg(I). Estos iones han sido elegidos, debido a la poca información bibliográfica que hay sobre sus complejos con las xantinas, así como por el interés que tienen algunos de ellos en usos terapéuticos y en el metabolismo de los seres vivos

(2). Así el cobalto es esencial en la dieta, formando parte de la vitamina B₁₂, cuyo contenido en cobalto es aproximadamente del 4%.

El cobre es un elemento esencial, presente en todos los organismos. Es necesario para la formación de la sangre, y está presente en varios enzimas como tirosinasa, ácido ascórbico oxidasa, citocromo oxidasa etc.

Respecto a la Ag(I), su nitrato se ha empleado en el tratamiento de la epilepsia y otras situaciones nerviosas. Asimismo el nitrato de plata, y los complejos de Ag(I) con las proteínas se usan extensivamente por sus propiedades antisépticas y germicidas.

La cura de úlceras cutáneas se acelera por aplicación de determinados compuestos de oro. Asimismo, los compuestos de oro, se han utilizado en el tratamiento de la artritis reumatoide y de la tuberculosis.

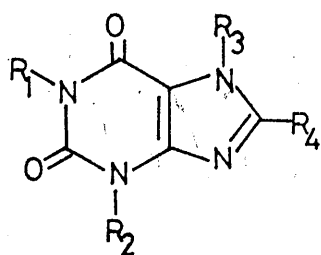
Las sales de cinc son astringentes y ligeramente anti-sépticas. El cadmio tiene afinidad por los ligandos presentes en las células como, grupos hidroxilo, carboxil, fosfatil, cisteinil e histidil en las cadenas de proteínas, así como purinas y porfirinas.

Compuestos de mercurio, tales como el sulfuro de mercurio, benzoato mercurico o ioduro mercurioso, se usaron en el tratamiento de la sífilis. Mercuriales orgánicos como metafen y merbromin presentan una débil acción bacteriostática y se emplean como agentes antisépticos locales. Algunos compuestos de mercurio son usados como diuréticos.

Las xantinas son derivados de la purina, en los cuales el anillo pirimidínico tiene las posiciones 2 y 6 sustituidas con átomos de oxígeno. En estas bases púricas, las posibles posiciones de coordinación corresponderán a aquellos átomos de nitrógeno que

no estén bloqueados por sustituyentes metilo; asimismo, cabe la posibilidad de formación de quelatos, por ejemplo entre el N(7) y el O(6), aunque ésto, por razones estéricas, no es muy probable.

Para el estudio desarrollado en la presente Memoria, hemos elegido, además de la xantina, alguno de sus derivados dimetilados y trimetilados, cuyas fórmulas moleculares y nomenclatura se indican a continuación:



XANTINA: $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$

TEOFILINA: $R_1, R_2 = CH_3; R_3, R_4 = H$

TEOBROMINA: $R_2, R_3 = CH_3, R_1, R_4 = H$

3,8-DIMETILXANTINA: $R_2, R_4 = CH_3, R_1, R_3 = H$

CAFEINA: $R_1, R_2, R_3 = CH_3; R_4 = H$

1,3,8-TRIMETILXANTINA: $R_1, R_2, R_4 = CH_3, R_3 = H$

La elección de estas bases púricas no se ha realizado al azar, sino en función de las interesantes propiedades farmacológicas que presentan algunas de ellas (como cafeína, teofilina y teobromina), y por su intervención en el metabolismo de los seres vivos.

1.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION DE BASES PURICAS COMO AGENTES ANTITUMORALES

Los compuestos de coordinación de Pt son una nueva clase de agentes citotóxicos. Los efectos inhibidores sobre la replicación bacteriana se deben a la formación de compuestos inorgánicos conteniendo Pt en presencia de iones amonio y cloruro (3)(4). El cis-diamin-dicloro-platino (II), es la más activa de estas sustancias y actualmente se usa clínicamente (5)(6). Otros compuestos de

platino se han sintetizado y probado posteriormente contra tumores animales con resultados prometedores (7) (8).

A la vista de los resultados obtenidos con algunas bases púricas como agentes antitumorales, así como con complejos de metales de transición como el cisplatino (cisdiamindicloro-platino (II)), las investigaciones se han encaminado hacia la obtención de complejos entre dichas bases púricas e iones de metales de transición, en orden a establecer la actividad antitumoral de dichos complejos, así como para estudiar la posición por la cual dichos metales se unen a los ácidos nucleicos.

En este sentido Kirschner y col. (9) estudiaron los complejos $\text{Na}_2 \text{Pt}(\text{MP})_2\text{Cl}_4$ y $\text{Na}_2 \text{Pd}(\text{MP})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MP = 6 mercaptopurina), descubriendo su actividad anticancerígena. El complejo de Pt(IV) induce, en ratas, una disminución en el peso del tumor del 29% en el test sarcoma 180. En estos mismos animales, el complejo de Pd tiene actividad en el test sarcoma 180, dando lugar a una disminución del 18% en el peso del tumor, y de un 33% en el test adenocarcinoma 755.

Skinner y col.(10)(11) han tratado la leucemia L-1210 en ratas con 6-mercaptopurina y sus complejos con Pt, Pd y Bi, obteniendo actividad antileucémica para la 6-MP y sus complejos de Pd y Bi (mostrando estos una actividad aproximadamente igual a la del 6 MP), mientras que el complejo de Pt se manifestó inactivo.

En dosis elevadas (400 mg/Kg) la 6 MP es inactiva y presenta carácter tóxico, mientras que a estas mismas dosis el único de los complejos que se manifestó activo fué el de Bismuto.

Das y Livingstone (12) han realizado estudios sobre la actividad anticancerígena de complejos de Pt y Pd con la 6 MP y AMPH (tioguanina). Los complejos que obtuvieron fueron los siguientes $\text{Pd}(\text{MP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{MP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{AMP})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}_3(\text{AMP})_4\text{Cl}_2(\text{AMPH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y observaron en todos ellos una marcada actividad en el tratamiento de la leucemia L-210, en ratas; sin embargo, la actividad de estos complejos era menor que la de las bases púricas, en las mismas dosis.

Mautner y col. (13) han mostrado que la selenoguanina, análoga a la tioguanina, es un inhibidor efectivo del crecimiento de algunos tumores, con la ventaja de ser menos tóxica que la tioguanina, y mostrando a veces mayor índice terapéutico.

Maeda y col. (14) han sintetizado y estudiado la actividad antitumoral frente a la leucemia L-1210 en ratas, de los complejos formados entre selenoguanina, selenoguanosina, tioguanina, tioxantina y el Pt(II); observando que todos estos complejos exhiben una actividad media y muy baja toxicidad. El efecto del complejo selenoguanina-platino (II) en ratas fue menor que el producido por la selenoguanina libre, debido a que el complejo libera lentamente la selenoguanina a la sangre.

Durante los últimos treinta años se han llevado a cabo amplios estudios sobre complejos utilizando otras bases púricas, entre las que ocupan un lugar destacado los derivados de xantina.

1.2.- COMPLEJOS DE XANTINA Y SUS DERIVADOS

Los primeros complejos de xantina fueron obtenidos por Shutz y col. (15) en 1934; a partir de esta fecha, son numerosas las investigaciones al respecto (16-21). Cabe destacar entre ellas las llevadas a cabo por Kistenmacher, Marzilli y col. (20) del complejo bis (dimetilgloximato) (xantinato) (tri-n-butilfosfina) cobalto (III), del cual determinaron su estructura molecular y cristalina. En este complejo la xantina actúa como monoanión, uniéndose al ion metálico a través del N(9).

Weiss y Venner (18) han obtenido varios complejos de xantina con el ión Cu(II), en los cuales la xantina actuaba en forma molecular, siendo este el único caso que hemos encontrado en bibliografía, en el que la xantina actúe de dicha forma.

De los diferentes derivados metilados de la xantina, es la teofilina el más extensivamente estudiado, siendo muy numerosos los trabajos aparecidos en bibliografía, sobre su capacidad complejante frente a diferentes iones metálicos (15-18) (21-41). Entre estos trabajos cabe destacar los de Kistenmacher, Marzilli y col. (25-31, 33), quienes han establecido las estructuras moleculares de un gran número de complejos de teofilina, en los que la teofilina actúa como anión teofilinato. Asimismo, observaron que en todos estos complejos la coordinación de la teofilina al ión metálico tenía lugar a través del N(7).

También son varios los trabajos sobre complejos de teofilina, donde ésta actúa en forma molecular (32,35,36,39). En estos complejos la unión de la teofilina al ión metálico unas veces se realiza por el N(7) (32,35), quedando la posición N(9) protonada, y otras a través del N(9) (36)(39), quedando por tanto protonada la posición N(7).

En los únicos casos en que se ha encontrado el catión teofilinio en un complejo, ha sido en el bis (teofilinio) tetracloro-platinato (II) y tricloroteofilina platinato (II) de teofilinio (36) siendo éste también el único caso existente en bibliografía en donde la teofilina se encuentra a la vez en forma molecular y en forma protonada en un mismo complejo.

Respecto a la cafeína, aunque menos estudiada que la teofilina, existen numerosos trabajos sobre sus complejos en bibliografía (39,41-49). Entre estos ocupan un lugar destacado los estudios de M. Biangini y col., quienes han determinado las estructuras moleculares de varios complejos de cafeína (43,46,48,49). En todos estos complejos se ha podido observar que la unión al ión metálico se realiza a través del N(9), como era presumible.

Clark, Taube y col. (47) han establecido la estructura cristalina y molecular del complejo trans-cloro-cafeína clorotriamin Rutenio (III), en el que la cafeína se une al ión metálico a través del átomo de carbono en posición 8, siendo este el único ejemplo que hemos encontrado en bibliografía de este tipo de enlace metal-ligando en derivados de xantina.

En cuanto a la teobromina, sus complejos han sido poco estudiados, y de una forma muy simple, existiendo solo algunas referencias en bibliografía (15-17)(41)(50).

Kistenmacher, Marzilli y col. han establecido la estructura de un complejo entre la 1,3,9-trimetilxantina y el ión Pt(II) (51). La unión metal-ligando, se realiza lógicamente a través del N(7).

Finalmente, hemos de indicar que no hemos encontrado ninguna información bibliográfica referente a complejos metálicos

en los que actuasen como ligandos los derivados xantínicos: 3,8-dimetil-xantina y 1,3,8-trimetil-xantina.

1.3.- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

No ha sido uno, sino varios los objetivos del trabajo del que se da cuenta en la presente Memoria.

En primer lugar, hemos procedido a la síntesis y caracterización de diferentes complejos, en los que los iones centrales han sido los cationes metálicos Co(II), Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Hg(I), y los ligandos (xantina, 3,8-dimetilxantina, teofilina, teobromina, 1,3,8-trimetilxantina y cafeína).

Al estudiar los complejos formados entre estas bases púricas y los iones metálicos antes citados hemos pretendido cubrir varios objetivos:

- 1.- Realizar un estudio estructural de dichos complejos lo más completo posible, a la vista de los medios de que disponíamos.
- 2.- Utilizar estas bases púricas como sistemas modelo, determinando el sitio por el cual se establece la unión al ión metálico y poder extrapolar los resultados al caso de la unión de estos iones a las cadenas de los ácidos nucleicos.
- 3.- Finalmente, y debido a la actividad farmacológica que presentan algunas de estas bases, 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.

INFORMACION ADICIONAL

9

A continuación vamos a proceder a una breve revisión de las propiedades farmacológicas y metabolismo de las purinas (especialmente de las xantinas) y de sus complejos.

Acciones de las bases derivadas de la xantina

Estudios de las acciones de los análogos de las metilxantinas en seres vivos u otros sistemas biológicos, relativamente complejos, han revelado una relación estructura-actividad difícil de interpretar (52).

Por otra parte, los estudios realizados sobre la inhibición de las fosfodiesterasas de los nucleótidos cíclicos (una acción celular bien conocida de las metilxantinas) han probado que la actividad se asocia a pequeñas sustituciones no polares en las posiciones 1 y 3. La 1-metil-3-isobutilxantina es particularmente potente en este sentido (53) y la adición a ésta de un grupo bencilo en la posición siete o la sustitución del oxígeno por azufre en la posición seis de este compuesto aumenta más aún su acción inhibidora. Por otra parte, la adición de grupos alifáticos en la posición ocho de la teofilina también aumenta su potencia inhibidora enzimática (52). La teofilina es mucho más potente que la cafeína como inhibidor de las fosfodiesterasas de los nucleótidos cíclicos y de las acciones de la adenosina medidas por receptores (54)

La teofilina y la cafeína son asimismo, grandes estimulantes del sistema nervioso central. La teobromina es prácticamente inactiva en este sentido. Las personas que ingieren cafeína o bebidas que la contienen experimentan generalmente menos fatiga y piensan con mayor rapidez y claridad. Al aumentar la dosis, las metilxantinas producen nerviosidad, inquietud, insomnio, temblores, hiperestesia y otros signos de estimulación del sistema nervioso central.

Las metilxantinas también estimulan los centros respiratorios bulbares y parecen aumentar la sensibilidad de los centros bulbares a las acciones estimuladoras del CO_2 y el volumen minuto respiratorio aumenta con cualquier valor de la presión parcial de CO_2 alveolar (55).

En concentraciones plasmáticas terapéuticas (10 a 20 $\mu\text{gr/ml}$), la teofilina produce un ligero aumento de la frecuencia cardíaca en individuos normales (56). Bajas concentraciones de cafeína pueden producir pequeñas disminuciones de la frecuencia cardíaca (57), consecuencia de la estimulación de los núcleos vagales bulbares. En concentraciones mayores, ambas metilxantinas producen taquicardia definida.

Estudios oncométricos en animales muestran que existe un aumento definido del volumen orgánico después de la administración de xantinas.

Las xantinas causan marcado aumento de la resistencia cerebrovascular con la consiguiente disminución de la circulación cerebral y de la tensión de oxígeno del encéfalo (58). Asimismo dilatan las arterias coronarias y aumentan la circulación coronaria. Relajan los músculos lisos de los bronquios, especialmente si se han contraído por asma. La teofilina es la más efectiva y produce un definido aumento de la capacidad vital, por lo que tiene utilidad en el tratamiento del asma bronquial.

La cafeína aumenta la capacidad de trabajo muscular en el hombre (59).

Las metilxantinas, especialmente la teofilina, aumentan la producción de orina. La teofilina puede causar un aumento transitorio del flujo renal y de la filtración glomerular. Con agentes diuréticos fuertes, la administración de teofilina produce excreción adicional de iones sodio, potasio y cloruro (60).

Las metilxantinas aumentan la liberación de productos secretorios de muchos tejidos endocrinos y exócrinos. El hombre es relativamente sensible a dosis moderadas orales o parenterales de cafeína, causando secreción de ácido y pepsina (61). La teofilina parece ser por los menos tan potente como la cafeína en este sentido (62). Concentraciones terapéuticas de cafeína, elevan la actividad de la renina plasmática en el hombre. La administración de teofilina también produce aumentos de las concentraciones plasmáticas de gastrina (63). La cafeína, administrada por vía oral, puede producir un ligero aumento del índice metabólico basal en el hombre (64). La infusión de teofilina en pequeñas dosis puede elevar la concentración de ácidos grasos libres y glicerol en el plasma del hombre en 10 minutos (65).

Bases celulares de la acción de las metilxantinas

Las acciones celulares básicas enumeradas en orden de sensibilidad creciente a las metilxantinas son: a) Las asociadas con traslocaciones del calcio intracelular b) Las mediadas por acumulación creciente de nucleótidos cíclicos, especialmente AMP cíclico. c) Las mediadas por el bloqueo de los receptores para la adenosina.

También hay varios tipos más de acciones, como su potenciación de los inhibidores de la síntesis de prostaglandinas y la posibilidad de que las metilxantinas reduzcan la captación y/o el metabolismo de las catecolaminas en tejidos no neurales(66).

Toxicología

El envenamiento mortal humano por ingestión de cafeína es extremadamente raro (67). Los primeros síntomas de toxicidad,

suelen ser insomnio, inquietud y excitación, que pueden avanzar hasta un ligero delirio. Son comunes las perturbaciones sensoriales como acúfenos y los relampagos de luz, los músculos se ponen tensos y son frecuentes la taquicardia y extrasistole, acelerándose la respiración.

Las intoxicaciones fatales con teofilina han sido mucho más frecuentes que con cafeína. La rápida administración intravenosa de dosis terapéuticas de aminofilina (un complejo orgánico que contiene teofilina y etilendiamina), lleva a veces a una muerte súbita, probablemente de origen cardíaco. Se cree que esto puede ser una consecuencia de la precipitación de teofilina libre, al pH sanguíneo, con la consiguiente producción de altas concentraciones locales. Los síntomas adicionales de toxicidad son taquicardia, gran inquietud, agitación etc. (68). También son posibles crisis focales generalizadas, a veces sin signos previos de toxicidad, produciéndose generalmente cuando las concentraciones plasmáticas exceden de 40 g/ml (69).

Efectos mutágenos

La cafeína induce anomalías cromosómicas en las células vegetales y en células de mamíferos en cultivo, y tiene potentes efectos mutágenos sobre los microorganismos, sola o combinada con otros mutágenos. Estos efectos parecen estar asociados a la inhibición de los procesos de reparación del D.N.A. Se observan únicamente con concentraciones de cafeína mucho mayores de las que siguen a la ingestión de bebidas y medicaciones. En dosis muy altas, la cafeína parece tener cierta actividad teratógena en los mamíferos.

Excreción

Las metilxantinas se eliminan principalmente por su metabolismo hepático. Aproximadamente un 10% y un 1% de teofilina y cafeína administradas, respectivamente, se recuperan en la orina sin cambios. La cafeína suele tener una vida media plasmática de 3,5 horas en el hombre. La vida media de la teofilina suele ser de 8 a 9 horas en adultos (70).

Metabolismo

Los principales metabolitos de la cafeína en la orina son el ácido 1-metilúrico y la 1-metilxantina. Se detectan cantidades mucho menores de ácido 1,3-dimetilúrico, 7-metilxantina y 1,7-dimetilxantina (71).

Aunque el principal metabolito urinario de la teofilina es el ácido 1,3-dimetilúrico (72), también se excretan cantidades considerables de ácido 1-metilúrico y 3-metilxantina. Este último compuesto se acumula hasta concentraciones aproximadas del 25% de la teofilina (73), como la 3-metilxantina tiene aproximadamente la mitad de la potencia de la teofilina para relajar el músculo liso de las vías aéreas (74), puede contribuir en cierto grado a los efectos terapéuticos de la teofilina. En la Figura 1, se representan los metabolitos de cafeína, teofilina y teobromina.

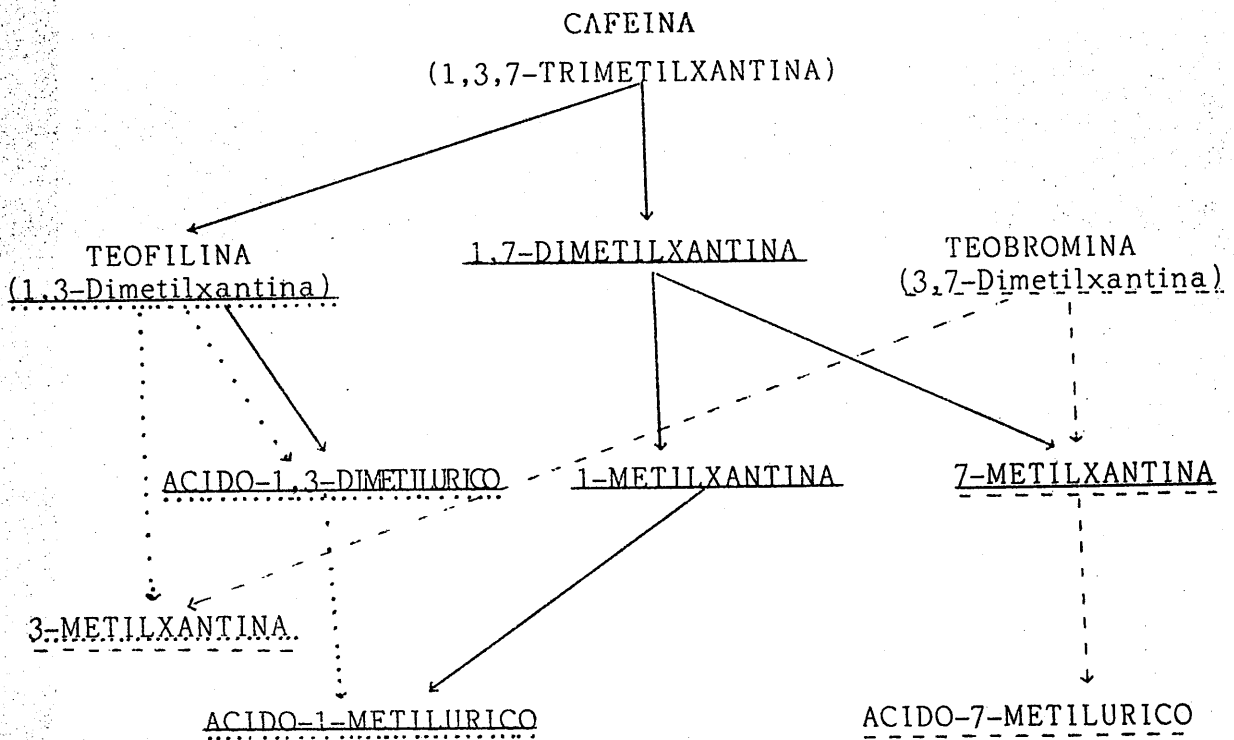


FIGURA 1.- Compuestos excretados después de la ingestión de -
cafeína (—), teofilina (.....) y teobromina(---)

Principales usos terapéuticos de la metilxantinas

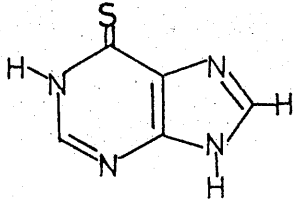
La cafeína se ha incorporado a numerosas preparaciones muy usadas en analgesia, presumiblemente por su efecto sobre el estado de ánimo. Su uso como estimulante del S.N.C. en el tratamiento de la sobredosis de barbitúricos u opiáceos ha disminuido. Las preparaciones de teofilina se emplean principalmente para relajar el músculo liso bronquial en el tratamiento del asma y de la enfermedad pulmonar obstructiva crónica, y tiene particular importancia en el tratamiento de la apnea prolongada que se observa a veces en los niños pretérmino. Se usa también la teofilina para

estimular el miocardio en el tratamiento de episodios agudos de insuficiencia cardíaca congestiva. La cafeína también se ha utilizado como diurético.

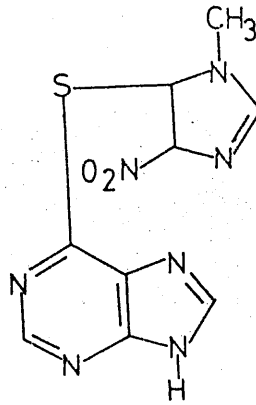
Se ha observado que el postratamiento con cafeína disminuye el tumor del pulmón inducido por 4NQO (4-nitroquinolina-N-óxido) en el ratón (75). La cafeína en una dosis de 1 g/Kg reduce la inducción de los adenomas de pulmón en el ratón iniciados por la morfolina más nitrito sódico, de 17'1 a 6'0 adenomas por ratón (76). En combinación con varias drogas psicótropicas, la cafeína aumenta significativamente el efecto antitumoral del 1,3-bis (2-cloro etil)-1-nitrosourea contra la leucemia L1210 (77). La acción del citoxano y R-X, contra los plasmotocitos implantados en los Hamsters "Golden-Syrium", se incrementó cuando un 1% de cafeína se añadió al agua de beber (78). Un efecto similar se observó con melanomas malignos tratados con R-X, citoxano y fenil alanina (79). La incidencia del cáncer de piel inducida en ratas por vapores de mercurio desciende a un 50% desde un 90%, cuando la piel es pretratada con un 0'2% de cafeína (80). Si la cafeína se administra durante el segundo o tercer día de vida de la larva de *Drosophila*, inhibe el desarrollo de los tumores melanóticos espontáneos (81).

Efectos antitumorales de análogos de la purina

La introducción de la mercaptopurina por Elion y col. representa un hito fundamental en la historia de la terapéutica antineoplásica e inmunosupresora. Hoy esta purina y su derivado azatioprina figuran entre las drogas más importantes y clínicamente útiles de su clase:



6-Mercaptopurina



Azatioprina

El tratamiento con 6-mercaptopurina en casos de leucemia aguda, indica una rápida disminución del número de leucocitos 5 ó 6 días después de la iniciación. El tiempo promedio necesario para la aparición de remisiones de la médula ósea en los adultos que responden es de 7 a 8 semanas. Esta droga ha sido un progreso notable en el tratamiento de la leucemia linfoblástica, más por mantener que por inducir remisiones (82).

En el tratamiento de la leucemia granulocítica crónica, el mantenimiento terapéutico con mercaptopurina puede ser útil. Aunque activa como agente inmunosupresor, ha sido reemplazada por su imidazol derivado, la azotioprina.

La azotioprina se usa actualmente como coadyuvante en la prevención del rechazo de los transplantes renales. Las afecciones contra las cuales se está estudiando la acción de la azotioprina, son: púrpura trombocitopénica idiopática, anemias homolíticas autoinmunes, lupus erimatoso sistemático y otros trastornos que se consideran asociados con alteraciones de la reactividad inmunológica. La droga se ha usado sola y junto con corticosteroides y otros agentes antiproliferativos.

La tioguanina se ha utilizado en el tratamiento de la leucemia aguda y junto con la citabarina es uno de los agentes más efectivos para la inducción de las remisiones en la leucemia granulocítica aguda (83). La tioguanina se ha utilizado como agente inmunosupresivo, particularmente en los pacientes con nefrosis, y con trastornos colágeno vasculares.

Siguiendo las investigaciones sobre los efectos metabólicos de la tioguanina y 6-mercaptopurina, se obtuvo la conclusión de que la inhibición tumoral estaba directamente relacionada con la incorporación de estas bases al D.N.A. (84)(85)(86).

II.- MATERIALES UTILIZADOS

II.- MATERIALES UTILIZADOS

En la realización del presente trabajo, se han empleado las técnicas, equipos, materiales y productos que se indican a continuación :

2.1.- MEDIDAS DE pH

Las medidas de pH se llevaron a cabo en un equipo Radiometer TTT-60, de escala digital, cuya sensibilidad es de 0'01 unidades de pH.

2.2.- CONTROL DE TEMPERATURAS

Para la estabilidad y control de temperaturas, en aquellos casos en que ha sido necesario, se ha utilizado un equipo termostático "Hermin" provisto de sistema circulatorio, capaz de mantener el control de temperaturas entre 0°C y 100°C con error de $\pm 0'1^{\circ}\text{C}$.

2.3.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Las curvas potenciométricas de valoración de las disoluciones acuosas de xantina (2,6-dioxipurina), 1,3-dimetilxantina, 3,7-dimetilxantina, 3,8-dimetilxantina, 1,3,7-trimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina, en un medio de fuerza iónica 0'1M en NaNO_3 , así como las de otras disoluciones acuosas conteniendo estos reactivos e iones metálicos se efectuaron en un equipo Radiometer TTT-60, provisto de registrador gráfico.

2.4.- ANALISIS ELEMENTAL ORGANICO

Las determinaciones cuantitativas del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y cloro, de los compuestos sólidos aislados, se llevaron a cabo en un analizador elemental Carlo Erba mod. 1106.

2.5.- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación de los metales Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Cu^{2+} , en las especies complejas sólidas preparadas, se ha llevado a cabo utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 290.

2.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de absorción I.R. 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 fué necesario se utilizó como agente dispersante polietileno.

2.7.- 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, dimetilsulfóxido hexadeuterado y óxido de deuterio.

2.8.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Los espectros de absorción en las zonas del visible y ultravioleta, de las sustancias empleadas u obtenidas en este trabajo, se han efectuado 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.

2.9.- REFLECTANCIA DIFUSA

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

2.10.- 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 D.S.C.-20 y una termobalanza TG-50.

2.11.- MEDIDAS MAGNETICAS

Para la determinación de las susceptibilidades magnéticas, a temperaturas comprendidas entre 77K y 294K, se ha utilizado un equipo "Bruker" mod. B-M4.

2.12.- ESTUDIOS OPTICOS

Para el estudio óptico de los cristales de los compuestos obtenidos, se han utilizado los siguientes instrumentos:

- Microrrefractómetro A.Wilke, fabricado por A.Hoffman.
- Microscopio Ultraphot II, Pol, de la casa Karl Zeiss.
- Microscopio petrográfico Reichert.Mod. Zetopan.
- Accesorios de contraste de fase, según Zernike.
- Cámara fotográfica Zeiss-Ikon-Voigtlander.
- Fotomicroscopio Zeiss, con cámara incorporada.

2.13.- PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS

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

- Xantina(2,6-dioxopurina)..... Merck (R.P.)
- Teofilina(1,3-dimetilxantina)... Carlo Erba (R.P.)
- Teobromina(3,7-dimetilxantina). Carlo Erba (R.P.)
- Cafeína(1,3,7-trimetilxantina).. Carlo Erba (R.P.)

La 1,3,8-trimetilxantina y la 3,8-trimetilxantina se sintetizaron siguiendo procedimientos descritos en la bibliografía (87) (88).

Para es estudio de la reaccionabilidad de la xantina y sus derivados en disolución acuosa, frente a algunos iones de elementos metálicos de transición se han empleado los siguientes reactivos:

- NaNO_3 ----- Carlo Erba (R.P.)
- NaOH ----- Carlo Erba (R.A.)
- HCl ----- Merck (R.A.)

NH ₄ OH -----	Probus (R.A.)
H ₂ SO ₄ -----	Probus (R.A.)
HNO ₃ -----	Carlo Erba (R.A.)
KOOC-C ₆ H ₄ -COOH -----	Carlo Erba (R.A.)
Ascarita -----	Carlo Erba (R.A.)
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O -----	Carlo Erba (R.A.)
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O -----	Carlo Erba (R.A.)
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O -----	Carlo Erba (R.A.)
CuCl ₂ -----	Fluka AG (R.A.)
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O -----	Carlo Erba (R.P.)
ZnCl ₂ -----	Probus (Q.P.)
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O -----	Panreac (R.P.)
CdCl ₂ .2½H ₂ O -----	Carlo Erba (R.P.)
HgCl ₂ -----	Probus (Q.P.)
Hg ₂ (NO ₃) ₂ -----	Panreac (R.A.)
H ₂ AuCl ₄ -----	Merck (R.A.)
PdCl ₂ -----	Carlo Erba (R.P.)
AgNO ₃ -----	Panreac (R.A.)
NaCl -----	Carlo Erba (R.P.)
P ₄ O ₁₀ -----	Probus (Q.P.)
Brucina -----	Merck (R.A.)
BaSO ₄ -----	Carlo Erba (R.P.E.)
KSCN -----	Probus (R.A.)
KI -----	Panreac (R.P.)
KBr -----	Merck (R.A.)
Alumbre férrico -----	Panreac (R.P.)
Eter etílico -----	Quimon (Q.P.)
Etanol -----	Probus (R.A.)
Polietileno -----	Merck (R.P.E.)
DMSO-d ₆ (99'5%D) -----	Stholer isotope.
D ₂ O (99'8%D) -----	Stholer isotope.

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 LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS

La teofilina (que se designará también por TH), teobromina (TBH) y la cafeína (C), fueron suministrados, como ya se ha indicado, por la casa Carlo Erba. La xantina fue adquirida a la casa Merck.

La síntesis de los reactivos 3,8-dimetilxantina (DMH) y 1,3,8-trimetilxantina (TMH), se efectuó siguiendo procedimientos descritos por Bredereck y Speer respectivamente (88) (87).

3.1.1.- CARACTERIZACION DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS COMO LIGANDOS

Para comprobar el grado de pureza de las sustancias citadas anteriormente, que fueron adquiridas comercialmente, y para la caracterización del DMH y TMH obtenidos por nosotros se utilizaron los métodos experimentales que se indican a continuación.

3.1.1.1.- Análisis químico

La determinación de C,H y N en las diferentes bases púricas seleccionadas, se ha llevado a cabo en un analizador Carlo Erba mod. 1106, del Departamento de Química Orgánica, de la Facultad de Ciencias de Granada.

3.1.1.2.- Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción de la xantina y sus derivados metilados, en la zona del infrarrojo comprendida entre 200 y 4000 cm^{-1} se obtuvieron a partir de muestras de dichas sustancias dispersas en KBr y preparadas en forma de pastillas. Asimismo se registró la zona comprendida entre 600 y 200 cm^{-1} utilizando como medio dispersante polietileno.

3.1.1.3.- Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protones

Con objeto de completar el estudio espectroscópico de la xantina y sus derivados metilados, se han registrado los espectros de ^1H -R.M.N. de dichas sustancias, utilizando como disolventes dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-d_6), y óxido de deuterio (D_2O). En todos los casos se investigó la zona comprendida entre 0 y 20 p.p.m.

3.1.1.4.- Espectroscopía visible y ultravioleta

Los espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de las bases púricas, en disolución acuosa de concentración $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$, se han obtenido en un espectrofotómetro Beckman Acta CIII para el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 190 nm.

Se han registrado también los espectros de reflectancia difusa de las distintas bases púricas seleccionadas, utilizando para ello, un espectrofotómetro Beckman, provisto de los accesorios necesarios. Las muestras se prepararon en forma de pastillas, utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles de base púrica (excepto en el caso de la

teobromina en la que se utilizaron 10^{-3} moles) y 3 gr de BaSO_4 como medio dispersante. En todos los casos se investigó el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 760 y 200 nm.

3.1.1.5.- Análisis térmico

El estudio del comportamiento térmico de la xantina y sus derivados, se ha llevado a cabo en un equipo Mettler T.A.-3000, provisto de un calorímetro diferencial C.D.S.-20 y una termobalanza T.G.-50.

Para el registro de los correspondientes diagramas termogravimétricos se utilizó una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Los pesos de producto, así como los correspondientes intervalos de temperatura a los que se ha estudiado la estabilidad de dichos compuestos, aparecen indicados en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1
PESOS E INTERVALOS DE TEMPERATURA SELECCIONADOS PARA LA
OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE
LAS DIFERENTES BASES PURICAS ESTUDIADAS

Base púrica	Peso en mg	Intervalo de temperatura en $^\circ\text{C}$
XH	7.099	40 - 700
TH	4.454	35 - 500
TBH	10.077	35 - 500
DMH	3.860	35 - 650
C	2.853	45 - 400
TMH	4.056	35 - 450

Los diagramas de calorimetría diferencial de scanning se obtuvieron utilizando en todos los casos una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C. min}^{-1}$. Los pesos de base púrica y los correspondientes intervalos de temperatura seleccionados se indican en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2

PESOS E INTERVALOS DE TEMPERATURA SELECCIONADOS EN LA OBTENCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE SCANNING PARA LAS DIFERENTES BASES PURICAS UTILIZADAS

Base púrica	Peso en mg	Intervalo de temperatura en $^{\circ}\text{C}$
XH	2.526	50 - 570
TH	3.757	100 - 400
TBH	4.684	35 - 425
C	2.723	100 - 320
TMH	3.764	50 - 425
DMH	4.134	50 - 425

3.1.1.6.- Caracter ácido-base

A fin de obtener información acerca de la fortaleza ácida de la 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina, así como para completar la existente en bibliografía para la xantina (89)(90)(91)(92)(93) y teobromina (89)(92), se han determinado las respectivas constantes ácidas de disociación en disolución acuosa.

Para determinar potenciométricamente las constantes de disociación K_a , se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica, de disoluciones acuosas de XH, TH, TBH, DMH y TMH en un medio de fuerza iónica 0.1M en NaNO_3 y distintas temperaturas.

Las temperaturas de trabajo, concentraciones de agente valorante (NaOH) y concentraciones de base púrica utilizada, se indican en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3

DATOS DE LAS VALORACIONES POTENCIOMETRICAS DE LAS DISTINTAS BASES PURICAS

Base púrica	temperaturas de trabajo °C	C Base púrica mol. l ⁻¹	C NaOH mol. l ⁻¹
XH	25,30,40,50	5.10 ⁻⁴	1'23.10 ⁻²
TBH	20,25,30,40,50	5.10 ⁻⁴	1'02.10 ⁻²
DMH	10,20,30,40,50	4'5.10 ⁻⁴	1'09.10 ⁻²
TMH	10,20,30,40,50	5.10 ⁻⁴	1'09.10 ⁻²

La aplicación de la ecuación propuesta por Bjerrum (94) a las correspondientes curvas de valoración, ha permitido calcular en cada caso los diferentes valores de la constante ácida de disociación (ka), a las temperaturas de trabajo ya indicadas.

3.1.1.7.- Estabilidad de las disoluciones de xantina y sus derivados en función del pH

Se ha estudiado la influencia ejercida por el pH, sobre la estabilidad de las disoluciones acuosas de las correspondientes bases púricas. En todos los casos se tomaron 100 ml de disolución acuosa 2.10⁻⁵ M de base púrica, y se estudió la variación de la curva espectral de dichas disoluciones en función del pH, para valores de este comprendidos entre 1'4 y 12'5.

3.2.- CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS ENTRE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS, Y LOS IONES DE ALGUNOS ELEMENTOS METALICOS, EN MEDIO ACUOSO

Con el fin de determinar la estabilidad de los complejos formados en disolución acuosa, se opero de manera habitual, utilizando disoluciones de base púrica y agente valorante (NaOH), cuyas concentraciones se indican en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4

CONCENTRACIONES DE LAS DISOLUCIONES UTILIZADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CURVAS POTENCIOMETRICAS DE VALORACION

Base púrica	Cationes	NaOH.10 ² mol.l ⁻¹	Base púrica x 10 ⁻⁴ (mol.l ⁻¹)
XH	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	1'76	1'0
	Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺	1'02	
TH	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Cd ²⁺ , Hg ²⁺	1'76	2'0
TBH	Ag ⁺ , Hg ²⁺	0'46	2'0
DMH	Cu ²⁺ , Ag ⁺	1'76	2'0
TMH	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	1'76	2'0
	Ag ⁺ , Hg ²⁺	0'95	5'0

Se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica de las disoluciones acuosas que contenían el ión metálico y la base púrica en relación molar $|M^{n+}| / |base\ púrica| = 1/1$ y $1/2$. A partir de estas curvas y por aplicación del método propuesto por Bjerrum (94), para el caso de ligandos que en disolución actuen

como ácidos débiles, se obtuvieron los valores de \bar{n} que representados en función del pA ($A = X^- , DM^- , T^- , TB^- \text{ ó } TM^-$), permiten obtener $pK_1 = pA$ y $pK_2 = pA$, para valores de \bar{n} 0'5 y 1'5 respectivamente.

3.3.- FASES SOLIDAS AISLADAS EN LAS REACCIONES DE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS CON LOS IONES DE ALGUNOS ELEMENTOS METALICOS .

En el presente trabajo se han obtenido un total de 54 fases sólidas, productos de reacción entre las distintas bases púricas seleccionadas y los iones metálicos: Co(II),Pd(II),Cu(II),Ag(I) Au(III),Zn(II),Cd(II), Hg(II) y Hg(I).

3.3.1.- XANTINA M^{n+}/XH

Las distintas fases sólidas obtenidas por reacción entre la xantina y algunos iones de metálicos, se sintetizaron en dos medios acuosos diferentes: Acido y neutro.

3.3.1.1.- Medio ácido

A) Sistema Pd^{2+}/XH

Se disolvieron 0'15 gr de $PdCl_2$ ($8'5 \cdot 10^{-4}$ moles) en 50 cc de una disolución acuosa 2'4 N en HCl. A esta disolución se le añadió otra conteniendo $1'7 \cdot 10^{-3}$ moles de xantina en 50 cc de una disolución acuosa 2'4N en HCl. Se mezclaron ambas disoluciones y se agitó, calentando a 70°C, durante 30 minutos obteniéndose al cabo de 10 días de evaporación al aire, un precipitado de color pardo claro.

B) Sistema Pd^{2+}/XH

Se disolvieron 0'15gr de PdCl_2 ($8'5 \cdot 10^{-4}$ moles) en 50cc de una disolución acuosa 0'25 N en HCl; asimismo se disolvieron $1'7 \cdot 10^{-3}$ moles de xantina en 100 cc de agua. Se mezclaron ambas disoluciones y se agitó calentando a 60°C la disolución resultante, apareciendo rápidamente un precipitado pulverulento de color amarillo-pálido.

C) Sistema Ag^+/XH

Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de xantina en 50 cc de una disolución acuosa 4'8N en HNO_3 ; asimismo se disolvieron $6 \cdot 10^{-3}$ moles de AgNO_3 en 50 cc de una disolución acuosa 4'8N en NO_3H . Se mezclaron ambas disoluciones, obteniéndose instantáneamente un precipitado blanco. Después de filtrar dicho precipitado, al cabo de cinco días de evaporación al aire, apareció en las aguas de filtrado un nuevo precipitado constituido por unas bolitas de color amarillo.

D) Sistema Zn^{2+}/XH

Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de xantina en 50 cc de una disolución acuosa 4'8N en HCl; por otra parte, se disolvieron $6 \cdot 10^{-3}$ moles de ZnCl_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°C durante 30 minutos. Al cabo de 24 horas de evaporación al aire, se obtuvieron unos cristales aciculares incoloros.

E) Sistema Cd^{2+}/XH

El método de preparación es análogo al del apartado anterior, habiéndose utilizado en este caso $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron asimismo cristales aciculares incoloros.

F) Sistema Hg^{2+}/XH

Para la obtención de esta fase sólida, se procedió de igual forma que en los apartados D y E, utilizando en este caso HgCl_2 ; al cabo de 24 horas se obtuvo, un sólido constituido por cristales aciculares incoloros.

G) Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{XH}$

Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de xantina en 50 cc de una disolución acuosa 2'5N en HNO_3 y $6 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ en 50cc de una disolución acuosa 2'5N en HNO_3 . Se mezclaron ambas disoluciones, dando instantáneamente un precipitado de color amarillo.

3.3.1.2.- Medio neutro

A) Sistema Co^{2+}/XH

Se disolvieron $5 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc de agua y $1 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ moles de xantina en 1 litro de agua. Se mezclaron - ambas disoluciones obteniéndose, al cabo de dos días de agitación a 60°C , un precipitado de color rojo ladrillo.

B) Sistema Cu^{2+}/XH

El método de preparación es análogo al descrito en el apartado anterior, habiéndose utilizado en este caso $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Al cabo de 24 horas de evaporación al aire, se separó de la disolución un sólido de color verde claro.

C) Sistema Cd^{2+}/XH

El procedimiento de obtención es análogo al de los apartados A y B, utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En este caso al mezclar las disoluciones se produce instantáneamente un precipitado de color blanco amarillento.

3.3.2.- TEOFILINA M^{n+}/TH

Para la obtención de los distintos productos de reacción entre la teofilina y algunos iones de transición se operó en tres medios diferentes: Básico, neutro y ácido.

3.3.2.1.- Medio ácido

A) Sistema Pd^{2+}/TH

El método de preparación es análogo al descrito en el apartado 3.3.1.1.A, obteniéndose un sólido cristalino de color pardo claro.

B) Sistema Pd²⁺/TH

Se preparó este sólido, de forma análoga al descrito en el apartado 3.3.1.1.B, obteniéndose un sólido pulverulento de color amarillo.

C) Sistema Cu²⁺/TH

Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de teofilina en una disolución 2'5N en HCl y $6 \cdot 10^{-3}$ moles de CuCl₂ en 50cc de agua. Se hicieron - reaccionar ambas disoluciones y se agitó calentando a 70°C durante 30 minutos. La disolución resultante de color verde oscuro, se dejó evaporar al aire, obteniéndose al cabo de diez días unos cristales de forma rómbica y color verde oscuro. Al añadir 20cc de alcohol a la disolución anterior conteniendo los cristales verde oscuro, se obtuvieron unos nuevos cristales de color rojo.

D) Sistema Au³⁺/TH

Se disolvieron 0'12gr de teofilina ($6 \cdot 10^{-4}$ moles) en 50 cc de agua; a esta disolución le fueron añadidos 50 cc de otra 0'012N de HAuCl₄. A este conjunto se le adicionaron 2 cc de HCl 12N, y se puso a agitar durante 2 horas a 60°C. A partir de la disolución amarilla obtenida precipitó, al cabo de dos días de evaporación al aire, un sólido pulverulento de color amarillo

E) Sistema Cd²⁺/TH

Para la síntesis se ha seguido el mismo procedimiento descrito en el apartado C, utilizando en este caso CdCl 2'5 H₂O. Al cabo de 10 días de evaporación al aire se obtuvo un sólido constituido por cristales aciculares incoloros.

F) Sistema Hg^{2+}/TH

El método seguido en la preparación de esta fase sólida es análogo al descrito en los apartados C y E, utilizando HgCl_2 . De la disolución original se separaron al cabo de 20 días de evaporación al aire un sólido constituido por cristales tabulares incoloros.

G) Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{TH}$

Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de teofilina en 50 cc de una disolución acuosa 2'5N en HNO_3 ; asimismo se disolvieron $6 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ en 50cc de una disolución acuosa 2'5N en HNO_3 . Se mezclaron ambas disoluciones obteniéndose instantáneamente un precipitado pulverulento de color blanco.

3.3.2.2.- Medio neutroA) Sistema Cd^{2+}/TH

Se disolvieron 1'37g ($6 \cdot 10^{-3}$ moles) de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc de alcohol (90%); asimismo se disolvieron 0'595 g de teofilina ($3 \cdot 10^{-3}$ moles) en 50 cc de alcohol (90%). Se mezclaron ambas disoluciones y se agitó calentando durante media hora. Al enfriarse la disolución resultante, precipitó un sólido pulverulento blanco, el cual se recrystalizó en agua. Al cabo de quince días se obtuvieron unos cristales incoloros.

B) Sistema Hg^{2+}/TH

Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el apartado A, utilizando HgCl_2 . En este caso al recrystalizar se

obtuvieron dos fases sólidas: una primera a los dos días, de color blanco, y una segunda, al cabo de quince días, formada por cristales incoloros.

3.3.2.3.- Medio básico

A) Sistema Co^{2+}/TH

Se disolvieron 0'991g de teofilina ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) en 25 cc de NH_4OH (0'25N). Por otra parte se disolvieron 0'873g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ moles), en 100 cc de disolución de NH_4Cl 0'1M. Se mezclaron ambas disoluciones y a la disolución resultante se le fué agregando NH_4OH (0'25N) con agitación constante. Al añadir lentamente NH_4OH , el color de la disolución pasó de azul intenso a rosa, dando lugar rápidamente a un precipitado pulverulento de color rosa.

B) Sistema Cu^{2+}/TH

Al mezclar dos disoluciones acuosas 7M en NH_4OH , las cuales contenían $5 \cdot 10^{-3}$ moles de teofilina y $3 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, se obtuvo por precipitación instantánea un precipitado pulverulento de color azul.

C) Sistema Ag^+/TH

Al operar de forma análoga a la descrita en el apartado anterior, se obtuvo un precipitado gelatinoso. Este se agitó calentando a 70°C , durante dos horas, después de lo cual se obtuvo un sólido pulverulento de color blanco.

D) Sistema Zn^{2+}/TH

Se disolvieron 0'705 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($3 \cdot 10^{-3}$ moles) en 100cc de disolución 0'1M en NH_4Cl y 0'991 g de teofilina ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) en 50 cc de NH_4OH (0'25N). Se mezclaron ambas disoluciones apareciendo instantáneamente un precipitado de color blanco y aspecto gelatinoso, el cual se calentó agitando durante dos horas a $70^\circ C$, obteniéndose un sólido pulverulento de color blanco.

E) Sistema Cd^{2+}/TH

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 3.3.2.3.B se obtuvo un sólido formado por cristales de color blanco.

3.3.3.- TEOBROMINA M^{n+}/TBH

Las fases sólidas obtenidas por reacción entre la teobromina y algunos iones de transición, se sintetizaron en tres medios diferentes: Acido, neutro y básico.

3.3.3.1.- Medio ácidoA) Sistema Pd^{2+}/TBH

El método de preparación es análogo al descrito en el apartado 3.3.1.1.A, obteniéndose al cabo de diez días de evaporación al aire, un sólido formado por cristales de color pardo-oscuro.

B) Sistema $\text{Pd}^{2+}/\text{TBH}$

La fase sólida aislada de este sistema se sintetizó de forma análoga a la descrita en el apartado 3.3.1.1.B. Se obtuvo un sólido de color amarillo por precipitación instantánea.

C) Sistema $\text{Au}^{3+}/\text{TBH}$

El método de obtención es análogo al descrito en el apartado 3.3.2.1.D. Al cabo de dos días de evaporación a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido pulverulento de color amarillo.

3.3.3.2.- Medio neutro

A) Sistema Ag^+/TBH

En 200 cc de agua se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de teobromina; por otra parte $6 \cdot 10^{-3}$ moles de AgNO_3 se disolvieron en 50 cc de agua. Se mezclaron ambas disoluciones, y se dejó reposar la disolución resultante, de la cual al cabo de siete días se separó un precipitado constituido por cristales aciculares incoloros.

B) Sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{TBH}$

El método de preparación es análogo al del apartado A, obteniéndose en este caso por precipitación instantánea, un sólido de color blanco.

3.3.3.3.- Medio básico

A) Sistema Ag^+ /TBH

En 200 cc de una disolución acuosa 0'25N en NH_4OH . Se disolvieron $3 \cdot 10^{-3}$ moles de teobromina; asimismo en 50 cc de una disolución acuosa 0'25M en NH_4OH . Se disolvieron $6 \cdot 10^{-3}$ moles de AgNO_3 . Se mezclaron ambas disoluciones dando lugar instantáneamente a un precipitado de color blanco.

3.3.4.- 3,8-DIMETILXANTINA M^{n+} /DMH

Los productos aislados de la reacción entre la 3,8-dimetilxantina y algunos iones metálicos se obtuvieron en tres medios diferentes: Acido, Neutro y Básico.

3.3.4.1.- Medio ácido

A) Sistema Pd^{2+} /DMH

El método de preparación fué análogo al indicado en el apartado 3.3.1.1.B. Se obtuvo como producto de reacción un sólido pulverulento de color amarillo.

B) Sistema Cu^{2+} /DMH

Se disolvieron $1 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ moles de DMH en 50 cc de una disolución acuosa 2'5N en HCl; asimismo se disolvieron $4 \cdot 10^{-3}$ moles de CuCl_2 en 50 cc de una disolución acuosa 2'5N en HCl. Se mezclaron ambas disoluciones y al cabo de diez días de evaporación a la temperatura ambiente, se obtuvieron unos cristales de color pardo.

C) Sistema $\text{Au}^{3+}/\text{DMH}$

La fase sólida de este sistema, se sintetizó de forma análoga a la descrita en el apartado 3.3.2.1.D, obteniéndose al cabo de diez días de evaporación a temperatura ambiente unos cristales de color naranja.

D) Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{DMH}$

Se disolvieron $1.3 \cdot 10^{-3}$ moles de DMH en 40 cc de una disolución acuosa 2'5N en HNO_3 y $4 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ en 30cc de una disolución acuosa 2'5N en HNO_3 . Se mezclaron ambas disoluciones, obteniéndose instantáneamente un precipitado pulverulento - de color blanco.

3.3.4.2.- Medio neutroA) Sistema Ag^+/DMH

Se disolvieron $1.3 \cdot 10^{-3}$ moles de DMH en 40 cc de agua; asimismo se disolvieron $4 \cdot 10^{-3}$ moles de AgNO_3 en 30cc de agua. Se mezclaron ambas disoluciones obteniéndose instantáneamente un precipitado pulverulento de color blanco.

3.3.4.3.- Medio básicoA) Sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{DMH}$

Se disolvieron 1'3 moles de DMH en 50 cc de una disolución acuosa 7M en NH_4OH y $4 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc de una disolución acuosa 7M en NH_4OH . Se mezclaron ambas diso

luciones agitando y en caliente, dando lugar instantáneamente a un precipitado pulverulento de color marrón.

3.3.5.- CAFEINA M^{n+}/C

Para la síntesis de los productos de reacción entre la cafeína y los iones de algunos elementos metálicos se operó en dos medios diferentes: Acido y Neutro.

3.3.5.1.- Medio ácido

A) Sistema Pd^{2+}/C

La fase sólida de este sistema se obtuvo de forma análoga a la descrita en el apartado 3.3.1.1.B, aislándose por precipitación instantánea un sólido de color amarillo.

B) Sistema Au^{3+}/C

Se operó de modo análogo al descrito en el apartado 3.3.2.1.D, obteniéndose al enfriar hasta la temperatura ambiente un sólido formado por cristales aciculares amarillos.

C) Sistema Hg^{2+}/C

El método de síntesis es análogo al descrito en el apartado 3.3.2.1.F. Al cabo de veinte días de evaporación a temperatura ambiente, se obtuvieron unos cristales incoloros.

D) Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{C}$

El método de preparación es análogo al descrito en el apartado 3.3.2.1.G. Se obtuvieron al cabo de un día de reposo unos cristales aciculares incoloros muy bien formados.

3.3.5.2.- Medio neutroA) Sistema Ag^+/C

Se prepararon dos disoluciones disolviendo $3 \cdot 10^{-3}$ moles de cafeina en 50 cc de agua y $6 \cdot 10^{-3}$ moles en 50 cc de agua. Se mezclaron ambas disoluciones y se obtuvo al cabo de un día un só lido blanco.

B) Sistema Cd^{2+}/C

Se operó de forma análoga a la descrita en el apartado A, obteniéndose al cabo de quince días de evaporación a temperatura ambiente, un precipitado blanco.

C) Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{C}$

Se sintetizó de modo análogo al descrito en los apartados A y B. En este caso se obtuvieron al enfriar hasta la temperatura ambiente unos cristales aciculares de color blanco.

3.3.6.- 1,3,8-TRIMETILXANTINA M^{n+}/TMH

La síntesis de los compuestos aislados de los diferentes sistemas TMH/M^{n+} , se llevó a cabo en tres medios diferentes: Acido, Neutro y Básico.

3.3.6.1.- Medio ácido

A) Sistema Pd²⁺/TMH

Se operó de forma análoga a la descrita en el apartado 3.3.1.1.B., obteniéndose de forma instantánea un precipitado de color amarillo.

B) Sistema Au³⁺/TMH

El método de síntesis fué análogo al descrito en el apartado 3.3.2.1.D, obteniéndose un precipitado constituido por cristales aciculares muy bien formados de color amarillo intenso.

C) Sistema Hg₂²⁺/TMH

El sólido aislado del sistema Hg₂²⁺/TMH se sintetizó de modo análogo al descrito en el apartado 3.3.4.1.D, obteniéndose por precipitación instantánea un sólido de color blanco.

3.3.6.2.- Medio neutro

A) Sistema Ag⁺/TMH

El método de síntesis seguido fué análogo, al ya indicado en el apartado 3.3.4.2.1.A, obteniéndose un sólido pulverulento de color blanco.

B) Sistema Hg²⁺/TMH

El método de preparación es análogo al descrito en el apartado 3.3.5.2.C, obteniéndose al enfriar hasta la temperatura ambiente, unos cristales aciculares de color blanco.

3.3.6.3.- Medio básico

A) Sistema Cu^{2+} /TMH

Para la síntesis de este sólido se procedió de forma análoga a la descrita en el apartado 3.3.4.3.A., obteniéndose por precipitación instantánea un sólido de color marrón oscuro. Al recristalizarlo en agua / NH_4OH al 50%, se obtuvieron al cabo de un día de reposo, unos cristales del mismo color muy bien formados.

B) Sistema Zn^{2+} /TMH

Se disolvieron $1 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ moles de TMH en 50 cc de disolución acuosa 7M en NH_4OH y $4 \cdot 10^{-3}$ moles de ZnCl_2 en 50 cc de una disolución acuosa 7M en NH_4OH . Se mezclaron ambas disoluciones. Se calentó hasta 70°C y se agitó durante 10 minutos. Al cabo de un día de reposo se separaron unos cristales de forma prismática rectangular de color blanco y muy brillantes.

C) Sistema Cd^{2+} /TMH

El método de síntesis fué análogo al descrito en el apartado B, utilizando $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron al cabo de un día de reposo, unos cristales planorectangulares de color blanco.

En todos los casos los productos obtenidos por reacción entre la xantina y sus derivados metilados, con algunos iones metálicos, se lavaron consecutivamente con agua, alcohol y eter, secándose al vacío.

3.4.-CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS ENTRE LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS Y ALGUNOS IONES METALICOS

Todas las fases sólidas aisladas han sido estudiadas siguiendo los métodos que se describen a continuación:

3.4.1.-ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL

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

El análisis elemental orgánico de las muestras sólidas, se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en el Instituto Nacional de Química Orgánica (Madrid).

Asimismo se ha determinado el contenido en ión metálico de las especies obtenidas. Los iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} , se han determinado por espectrofotometría de absorción atómica (95). El Pd^{2+} y Au^{3+} se han determinado llevando las muestras a 800°C en un horno y pesando los residuos obtenidos. El ión Ag^{+} se determinó por el método de Volhard (96). El ión Cl^{-} unas veces se determinó volumétricamente (96) y otras por análisis elemental en el Instituto Nacional de Química Orgánica.

3.4.2.-ESPECTROSCOPIA EN LA ZONA INFRARROJA DEL ESPECTRO

3.4.3.-ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

3.4.4.-ESPECTROSCOPIA EN LAS ZONAS VISIBLE Y ULTRAVIOLETA DEL ESPECTRO EN DISOLUCION ACUOSA Y EN FASE SOLIDA (REFLECTANCIA DIFUSA)

3.4.5.-ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (T.G.) Y CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE SCANNING (C.D.S.)

3.4.6.-MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Para la aplicación de las técnicas indicadas en los apartados 3.4.1. a 3.4.5, se ha operado de la forma descrita en los apartados 3.1.1.1 a 3.1.1.5

La determinación de las propiedades magnéticas de los diferentes compuestos aislados, se ha realizado en un equipo "BRUKER mod. B-M4" a las temperaturas de 77K, 151K, 206K y 294K.

Dicho estudio ha permitido determinar, una vez hechas las oportunas correcciones diamagnéticas, el valor del momento magnético del ión metálico en el compuesto, así como el valor de constante de Weiss (θ).

3.4.7.-PROPIEDADES OPTICAS

En aquellos casos en los que el sólido aislado presentaba aspecto cristalino, se ha procedido a estudiar algunas de sus propiedades ópticas, utilizando para ello todo el material descrito en el apartado 2.12.

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.-RESULTADOS EXPERIMENTALES

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

4.1.-CARACTERIZACION DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS COMO LIGANDOS

La aplicación de las técnicas descritas en el apartado 3.1 han permitido obtener los siguientes resultados:

4.1.1.-ANALISIS QUIMICO

Los resultados obtenidos para el análisis elemental de cada uno de los ligandos, han sido los siguientes:

A) Xantina

C.....	39,7%
H.....	2,7%
N.....	36,6%
O (por diferencia).....	21,0%

B) Teofilina

C.....	46,5%
H.....	4,7%
N.....	31,2%
O (por diferencia).....	17,6%

C) Teobromina

C.....	47,1%
H.....	4,6%
N.....	30,9%
O (por diferencia).....	17,4%

D) 3,8-Dimetilxantina

C.....	46,2%
H.....	4,5%
N.....	31,4%
O (por diferencia).....	17,9%

Como se trata de una sustancia hidratada el contenido en H_2O de esta base púrica fue determinado mediante análisis térmico a partir de la pérdida de peso a $127^{\circ}C$. La pérdida total de H_2O en estas condiciones fue del 8,8%.

E) Cafeína

C.....	49,7%
H.....	5,0%
N.....	28,6%
O (por diferencia).....	16,7%

F) 1,3,8-Trimetilxantina

C.....	49,5%
H.....	5,4%
N.....	29,4%
O (por diferencia).....	15,7%

4.1.2.-ESPECTROS DE ABSORCION EN LA ZONA DEL INFRARROJO

Los espectros de la xantina y de sus derivados metilados, se han registrado en la zona comprendida entre 200 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , y en la forma indicada en el apartado 3.1.1.2. Dichos espectros aparecen representados en las figs. 4.1 a 4.6.

4.1.3.-ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTONES

Los espectros de ^1H -RMN de la xantina y sus derivados metilados, disueltos en DMSO-d_6 , se han representado en las figs. 4.1 a 4.6.

4.1.4.-ESPECTROS DE ABSORCION EN LAS ZONAS DEL ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.1.1.2, se han registrado los espectros de absorción, de las disoluciones acuosas de las distintas bases púricas empleadas en nuestro estudio en la zona del ultravioleta. El intervalo de λ registrado ha sido el comprendido entre 352nm y 190nm . Las curvas espectrales obtenidas aparecen representadas en las figuras 4.9 a 4.13.

Asímismo, se han registrado los espectros de reflectancia difusa, en la zona comprendida entre 760nm y 200nm , en las condiciones señaladas en el apartado 3.1.1.4. Dichos espectros se encuentran representados en las figs. 4.1 a 4.6.

4.1.5.-ESTUDIO TERMICO

Para obtener información acerca del comportamiento

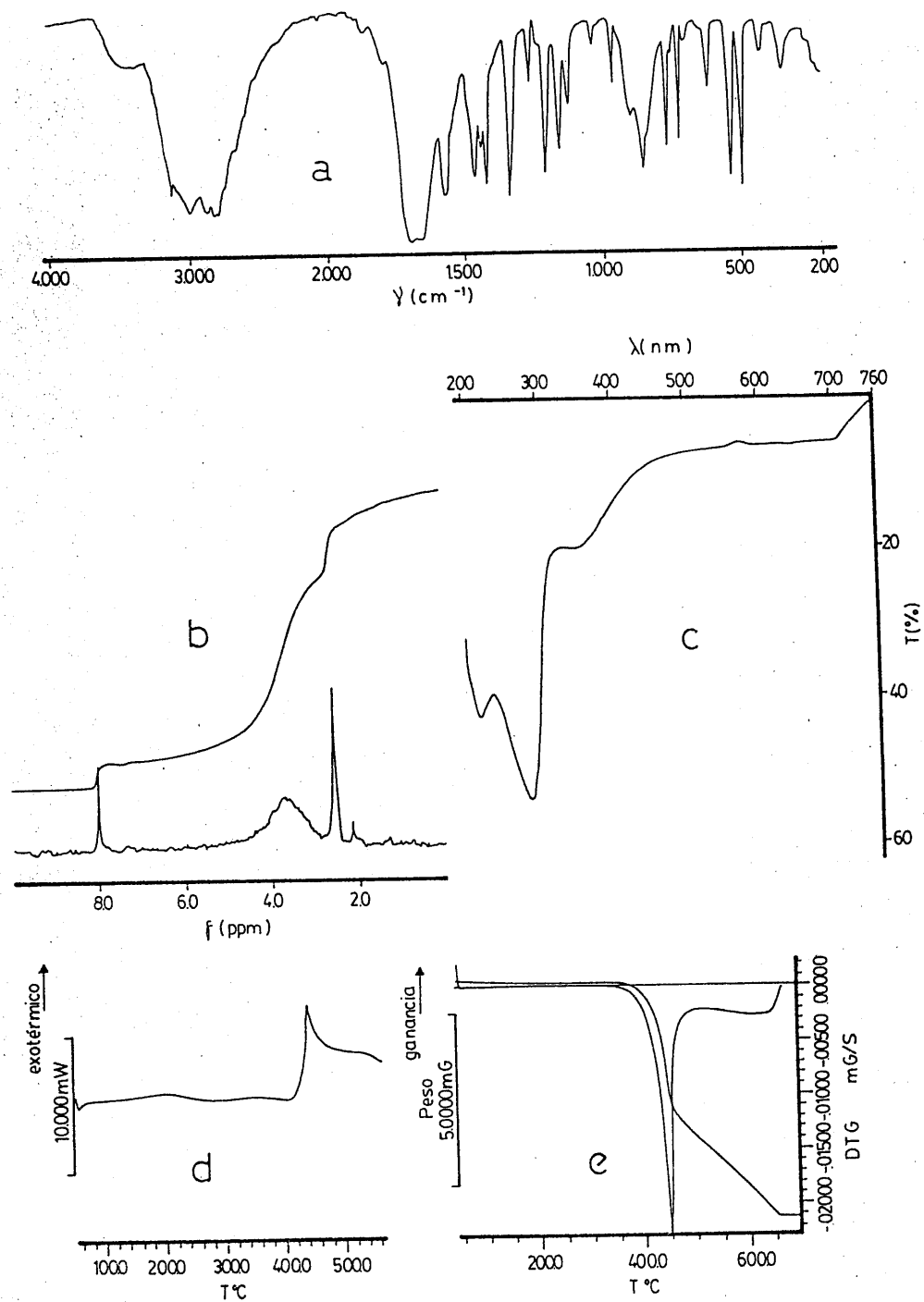


FIGURA 4.1.-Xantina. a) Espectro I.R. b) Espectro de ¹H-RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

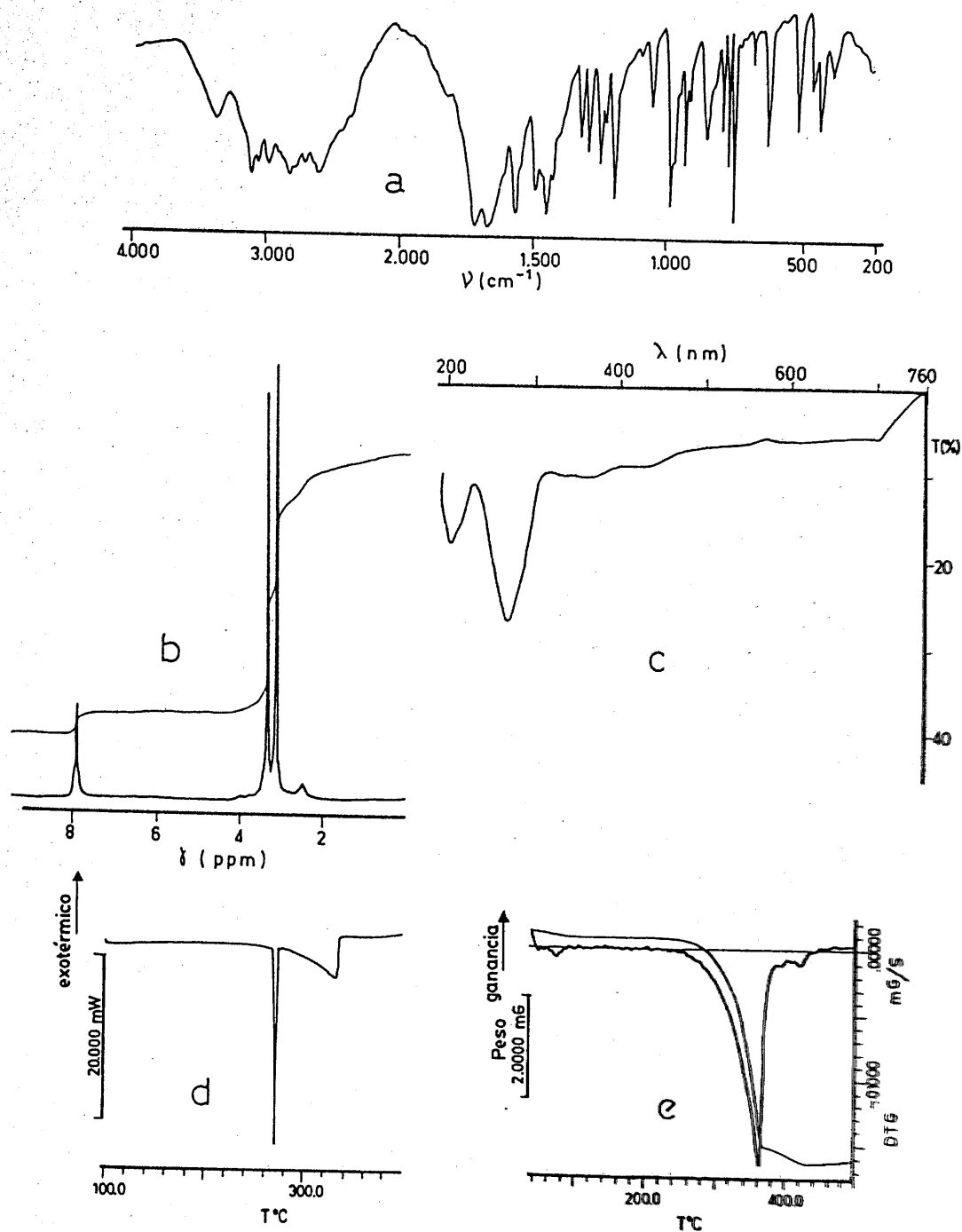


FIGURA 4.2.-Teofilina. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

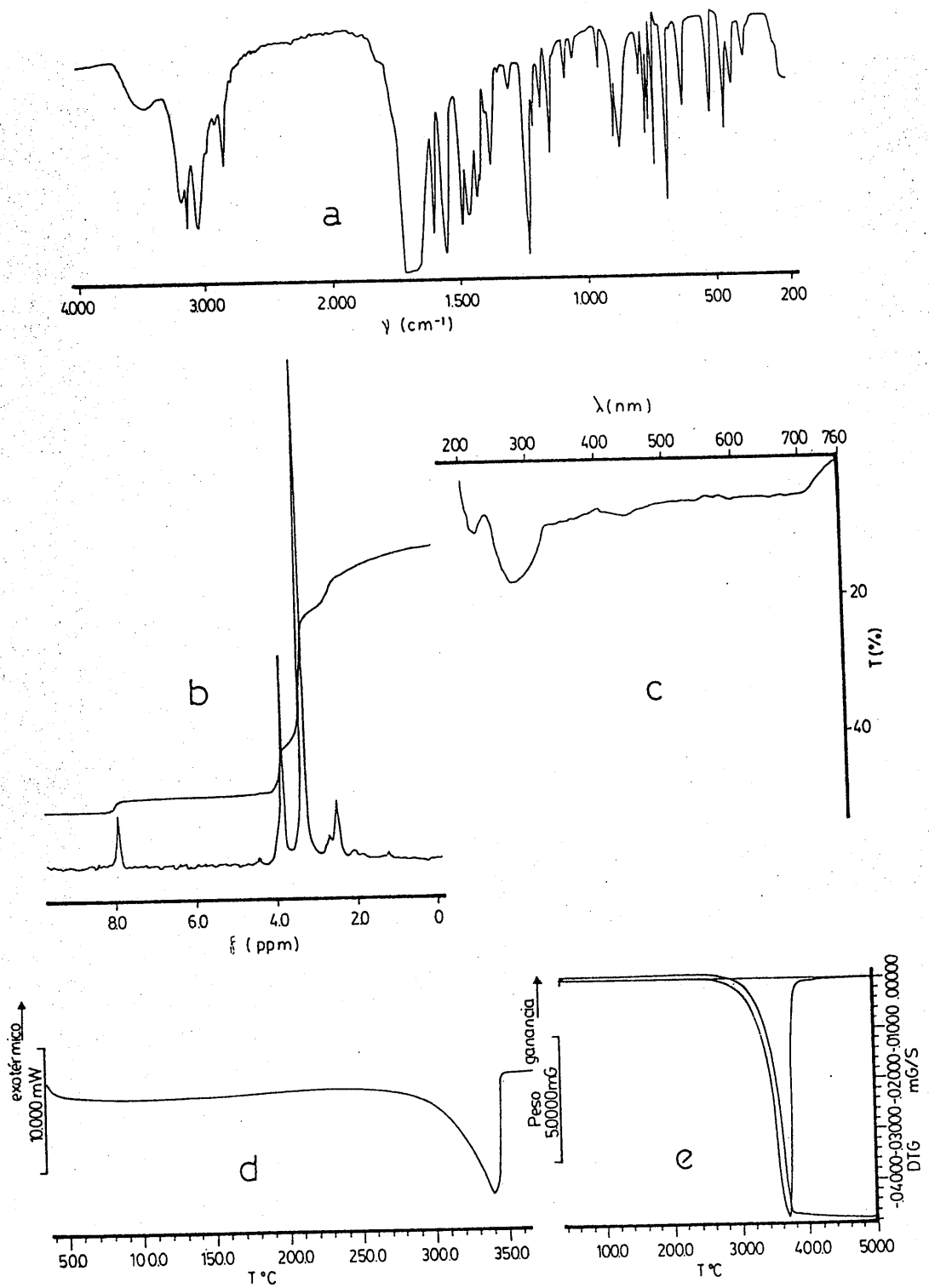


FIGURA 4.3.-Teobromina. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

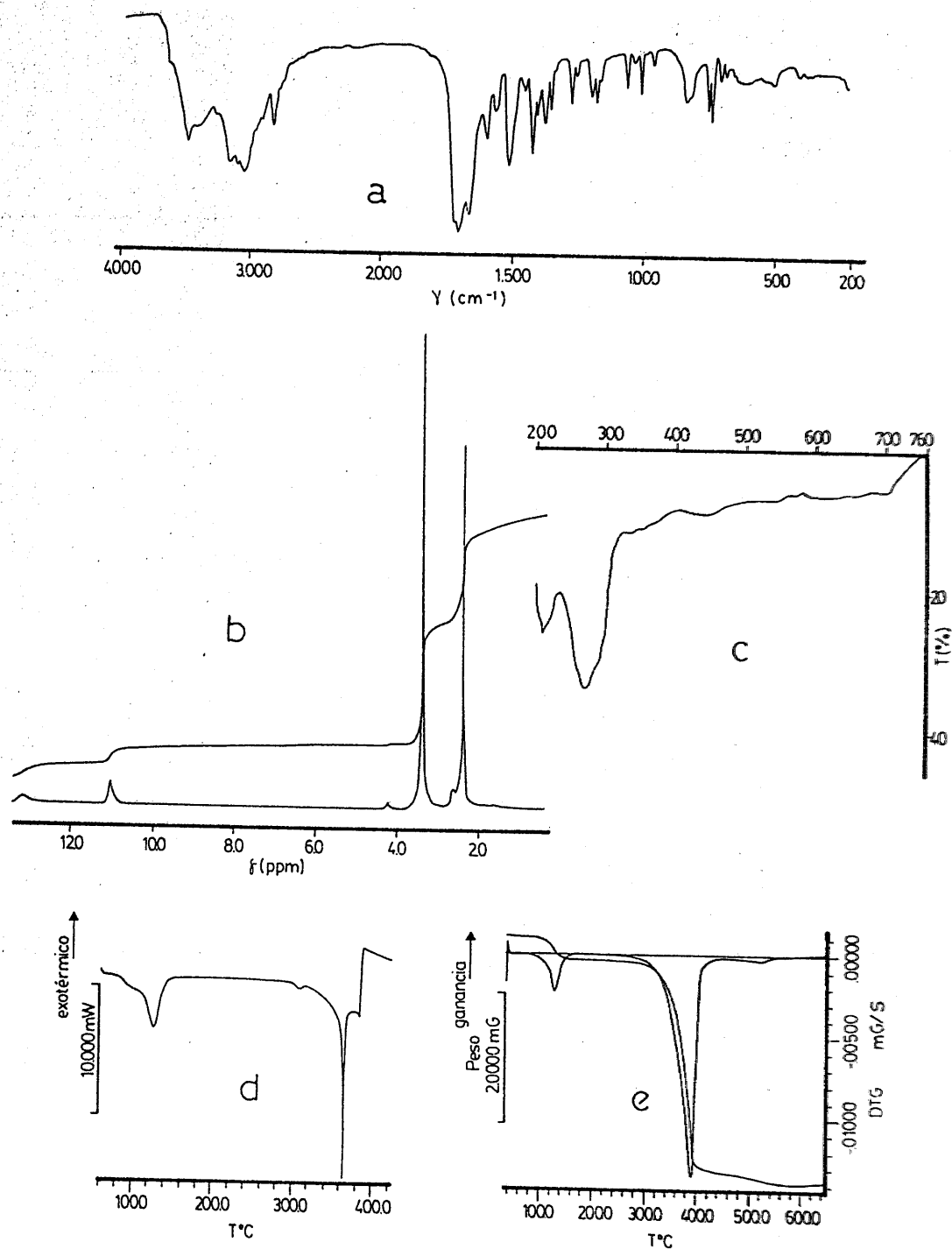


FIGURA 4.4.-3,8-Dimetilxantina. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

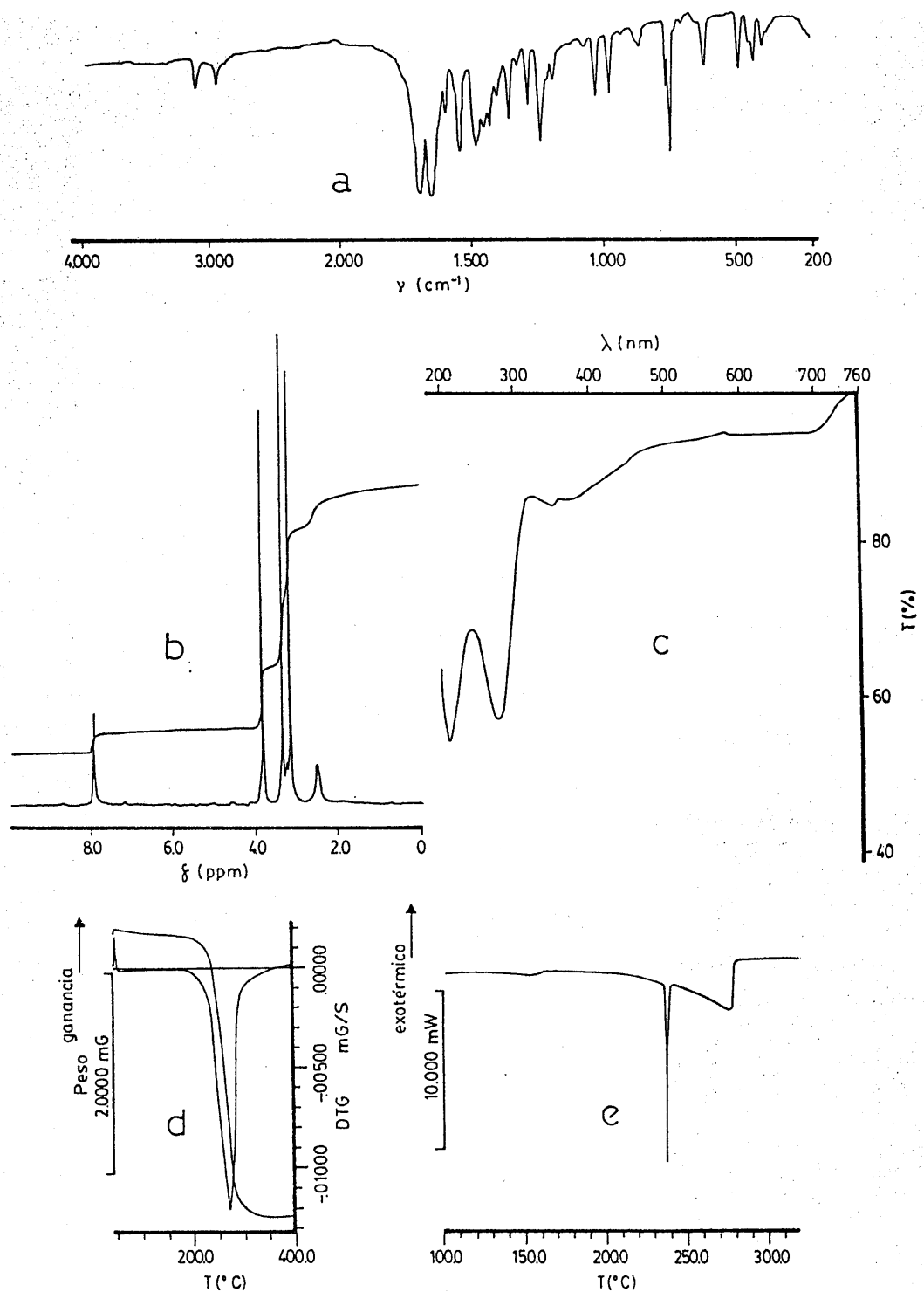


FIGURA 4.5.-Cafeína. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

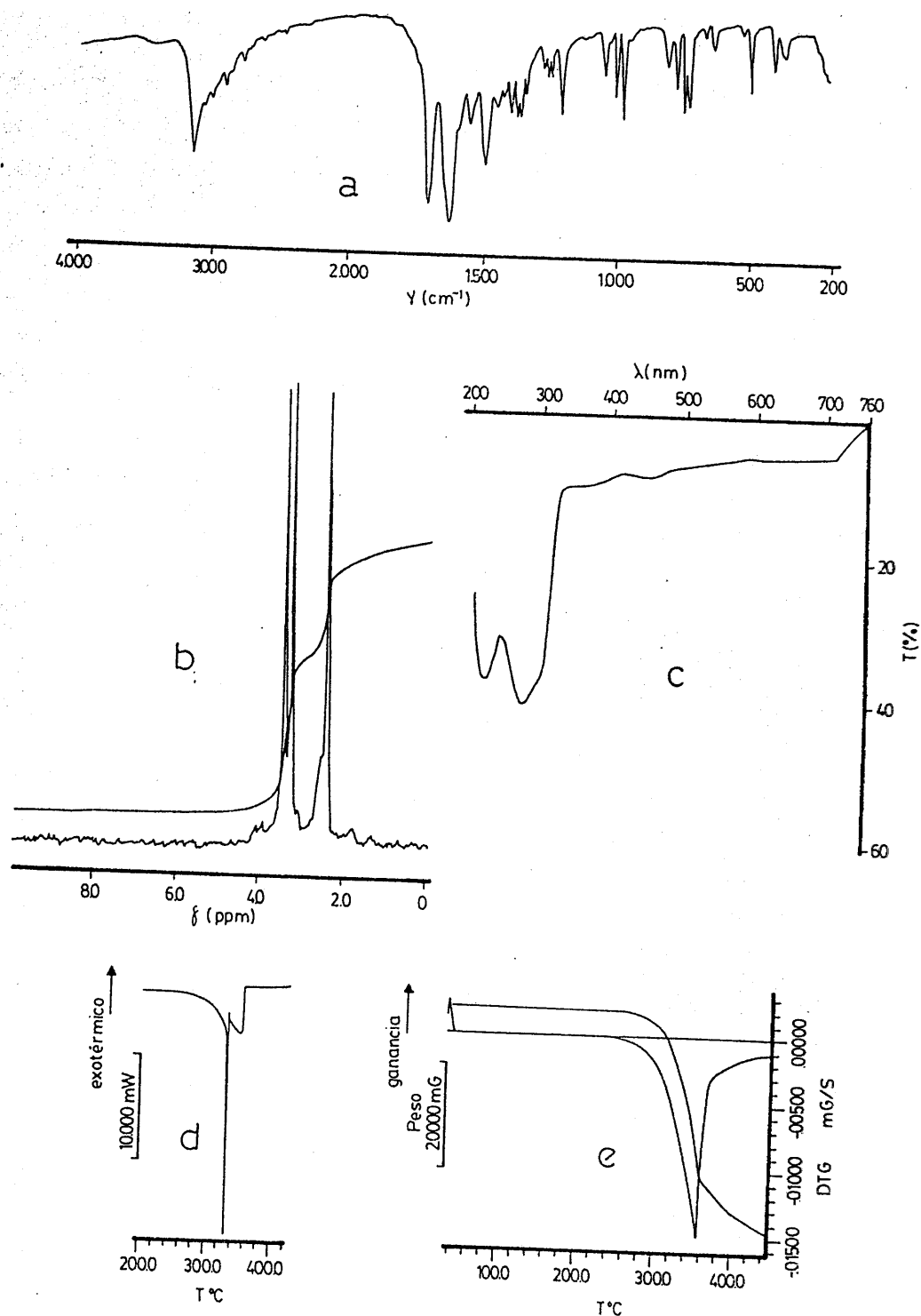


FIGURA 4.6.-1,3,8-Trimetilxantina a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

térmico de la xantina y sus derivados metilados, se han obtenido los diagramas termogravimétricos (T.G.), y los diagramas de calorimetría diferencial de scanning (C.D.S.), en las condiciones y con los pesos de muestra que se indican en el apartado 3.1.1.5. Dichos diagramas aparecen representados igualmente en las figs. 4.1 a 4.6.

4.1.6.-CARACTER ACIDO-BASE

El cálculo de las constantes de disociación ácida, K_a , en disolución acuosa de la xantina y sus derivados metilados, excepto la de la teofilina previamente calculada (97), se ha realizado según lo indicado en el apartado 3.1.1.6, obteniéndose las curvas que aparecen representadas en la fig. 4.7. No se incluye la cafeína debido a que no presenta hidrógenos protonizables.

4.1.6.1.-Método de Bjerrum

La aplicación del método de Bjerrum (94) a las curvas de valoración de la fig. 4.7, ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en las tablas 4.1 a 4.4.

La representación de los valores de pH y n de las tablas 4.1 a 4.4, en la forma $pH=f(n)$, han conducido a la obtención de la fig. 4.8. Para cada sustancia, y a partir de cada una de las gráficas obtenidas a las diferentes temperaturas de trabajo, se han obtenido los valores de pKa que (junto con los correspondientes K_a), se indican en la tabla 4.5.

4.1.7.-ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS EN FUNCION DEL pH

Se ha estudiado el efecto del pH del medio sobre los

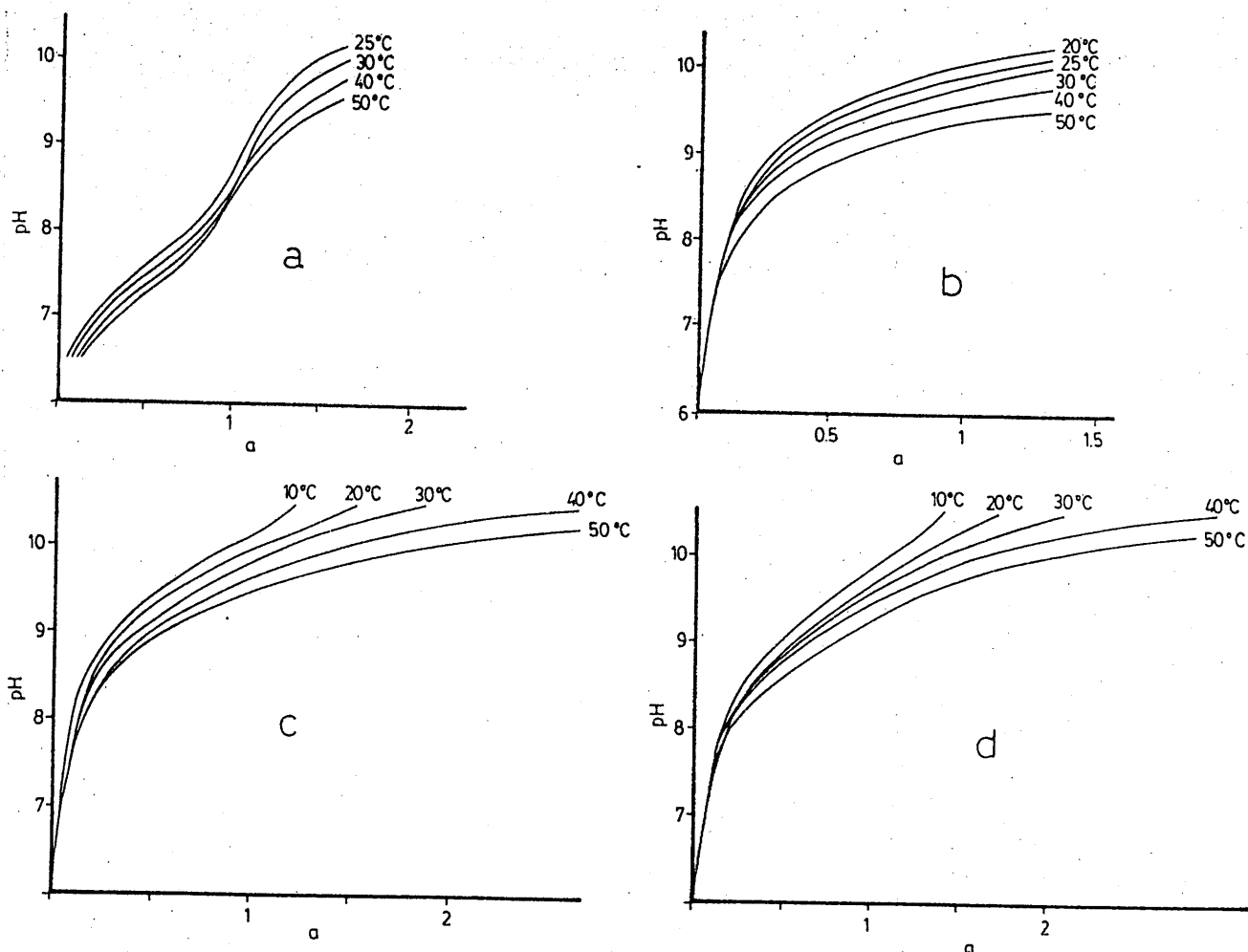


FIGURA 4.7.-Curvas potenciométricas de valoración a diferentes temperaturas de a) Xantina b) Teobromina c) 1,3,8-Trimetilxantina d) 3,8-Dimetilxantina.

TABLA 4.1

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE LA XANTINA, EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M EN NaNO_3 .

T(°C)	25		31		40		50	
	a	pH	n	pH	n	pH	n	pH
0,000	5,89	0,997	5,77	0,996	5,74	0,996	5,71	0,996
0,123	6,71	0,877	6,62	0,877	6,50	0,876	6,43	0,876
0,246	7,04	0,754	6,94	0,754	6,83	0,754	6,75	0,754
0,942	7,49	0,509	7,39	0,509	7,27	0,509	7,20	0,510
0,615	7,70	0,386	7,60	0,386	7,48	0,387	7,41	0,388
0,738	7,92	0,264	7,82	0,264	7,70	0,265	7,65	0,263
0,861	8,21	0,142	8,09	0,142	7,98	0,144	7,95	0,141
0,984	8,63	0,024	8,49	0,025	8,37	0,029	8,38	0,021

TABLA 4.2

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE LA TEOBROMINA EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M en NaNO_3 .

T(°C)	20		25		30		40		50	
	a	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n	pH
0,000	5,85	0,997	5,99	0,998	6,10	0,998	5,75	0,996	5,90	0,997
0,081	7,70	0,919	7,61	0,919	7,72	0,920	7,60	0,920	7,31	0,921
0,163	8,54	0,843	8,42	0,842	8,43	0,844	8,39	0,850	8,09	0,851
0,245	8,92	0,771	8,80	0,767	8,75	0,770	8,66	0,780	8,44	0,787
0,326	9,17	0,701	9,07	0,695	8,98	0,699	8,85	0,712	8,63	0,723
0,408	9,35	0,634	9,23	0,624	9,14	0,630	8,98	0,644	8,74	0,656
0,489	9,49	0,569	9,37	0,554	9,25	0,559	9,09	0,577	8,83	0,589
0,571	9,59	0,502	9,48	0,486	9,35	0,490	9,21	0,517	8,94	0,531
0,653	9,69	0,439	9,58	0,419	9,46	0,427	9,29	0,454	9,03	0,473
0,734	9,77	0,377	9,68	0,356	9,59	0,373	9,37	0,395	9,11	0,418
0,816	9,85	0,318	9,75	0,291	9,65	0,308	9,46	0,343	9,18	0,364
0,898	9,92	0,262	9,82	0,229	9,73	0,252	9,52	0,286	9,25	0,314
0,979	9,98	0,205	9,88	0,167	9,79	0,193	9,58	0,232	9,30	0,260

TABLA 4.3

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE LA 3,8-DIMETILXANTINA EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M EN NaNO_3 .

T(°C)	11		20,5		31		41,5		51	
	a	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n	pH
0,000	5,10	0,981	5,50	0,992	5,58	0,994	5,82	0,996	5,77	0,996
0,122	7,70	0,879	7,30	0,879	7,72	0,880	7,73	0,881	7,62	0,884
0,243	8,40	0,762	8,20	0,760	8,22	0,762	8,19	0,766	8,04	0,771
0,365	8,73	0,646	8,57	0,643	8,53	0,645	8,47	0,653	8,31	0,661
0,487	8,97	0,533	8,82	0,527	8,75	0,530	8,68	0,542	8,51	0,555
0,608	9,17	0,422	9,03	0,414	8,98	0,421	8,87	0,437	8,69	0,455
0,730	9,37	0,319	9,23	0,306	9,14	0,312	9,04	0,337	8,86	0,365
0,852	9,55	0,223	9,39	0,200	9,31	0,211	9,18	0,241	9,01	0,283
0,973	9,74	0,142	9,56	0,104	9,48	0,120	9,34	0,161	9,16	0,218

TABLA 4.4

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE LA 1,3,8-TRIMETILXANTINA, EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M EN NaNO_3 .

T(°C)	11		20,5		31		41		51	
	a	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n	pH
0,000	5,50			5,62		5,78		5,63		5,92
0,109	8,10	0,89	7,72	0,89	7,82	0,89	7,71	0,89	7,88	0,90
0,219	8,71	0,79	8,52	0,79	8,43	0,79	8,31	0,79	8,28	0,81
0,328	9,02	0,69	8,86	0,69	8,75	0,69	8,61	0,70	8,53	0,71
0,438	9,25	0,60	9,11	0,59	8,97	0,59	8,80	0,60	8,72	0,63
0,547	9,44	0,51	9,28	0,49	9,15	0,50	8,97	0,51	8,88	0,55
0,657	9,61	0,43	9,45	0,40	9,31	0,40	9,13	0,42	9,02	0,48
0,766	9,77	0,36	9,60	0,32	9,46	0,32	9,27	0,35	9,14	0,41
0,876	9,93	0,30	9,74	0,24	9,60	0,25	9,39	0,27	9,26	0,36

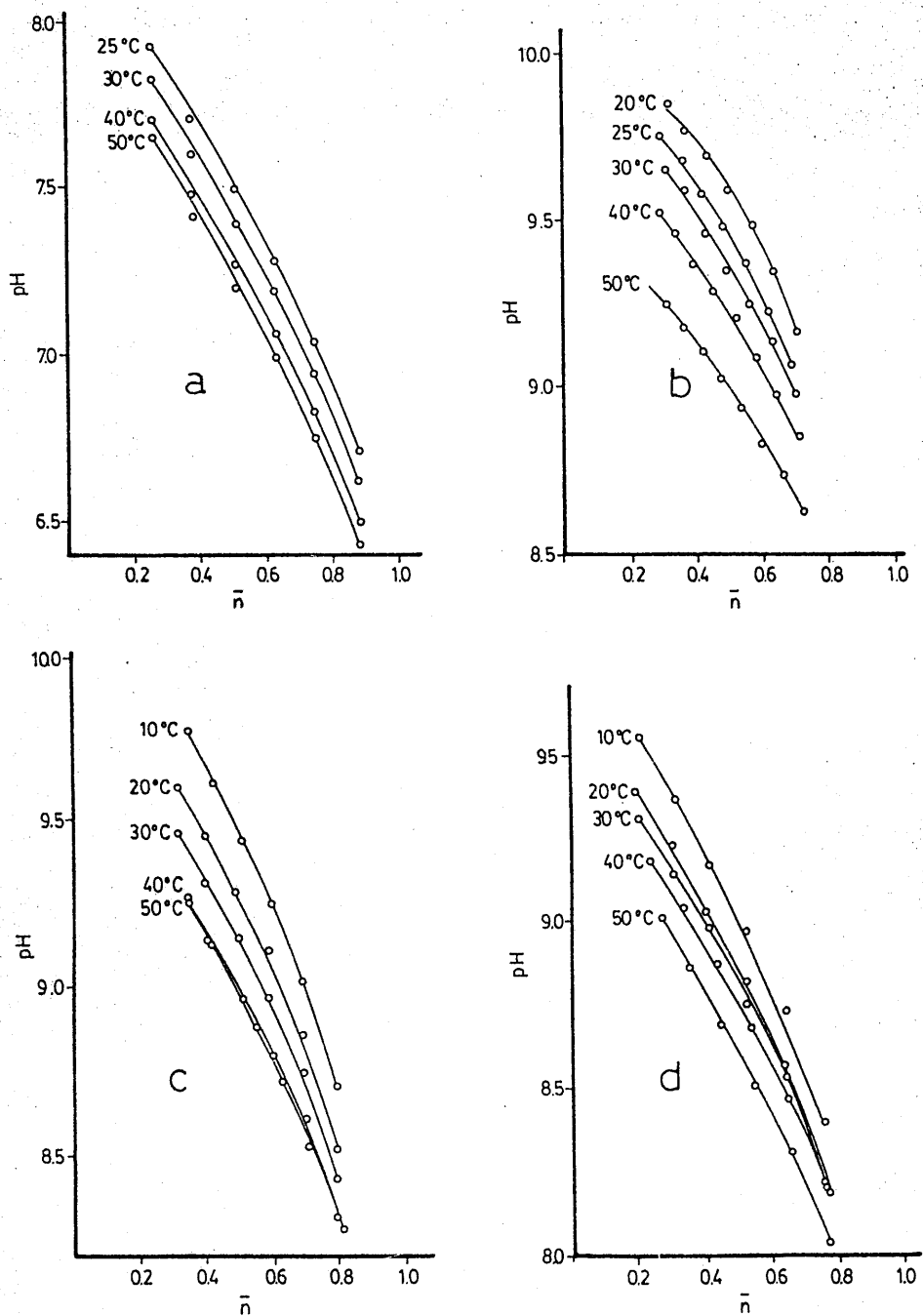


FIGURA 4.8.-Aplicación del método de Bjerrum a la determinación del pKa a distintas temperaturas a) Xantina b) Teobromina c) 1,3,8-Trimetilxantina d) 3,8-Dimetilxantina.

TABLA 4.5
 CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE LA XANTINA, TEOBROMINA, 3,8-
 3,8-DIMETILXANTINA, EN DISOLUCION ACUOSA 0,1M EN NaNO_3 .

XANTINA			TEOBROMINA		
T(°C)	pKa	$K_a \cdot 10^8$	T(°C)	pKa	$K_a \cdot 10^{10}$
25	7,53	2,95	20	9,61	2,45
30	7,42	3,80	25	9,45	3,55
40	7,31	4,90	30	9,36	4,36
50	7,25	5,62	40	9,22	6,02
			50	9,00	10,00

3,8-DIMETILXANTINA			1,3,8-TRIMETILXANTINA		
T(°C)	pKa	$K_a \cdot 10^{10}$	T(°C)	pKa	$K_a \cdot 10^{10}$
10	9,01	9,77	10	9,47	3,39
20	8,86	13,80	20	9,26	5,49
30	8,83	14,79	30	9,14	7,24
40	8,75	17,78	40	9,00	10,00
50	8,61	24,54	50	8,98	10,47

espectros de absorción, de disoluciones acuosas de las distintas bases púricas en la zona del ultravioleta. Las curvas obtenidas para valores de pH comprendidos entre 1,4 y 12,5, aparecen en las figuras 4.9 y 4.13.

4.2.-CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS ENTRE LOS DERIVADOS DE XANTINA Y ALGUNOS IONES METALICOS EN MEDIO ACUOSO

La aplicación del método propuesto por Bjerrum (94) a las curvas de valoración potenciométrica obtenidas de la forma descrita en el apartado 3.2, para la determinación de las constantes de estabilidad de especies complejas en disolución acuosa, ha conducido a los datos que expresan las tablas 4.6 a 4.12. La representación de estos datos en la forma $p|L^-|$ en función de n (número medio de iones L^- coordinados a M^{n+}), se muestra, para cada base púrica y los correspondientes iones M^{n+} , en la fig. 4.14 y fig. 4.15.

4.3.-ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS POR REACCION ENTRE LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METILADOS CON IONES METALICOS

Con objeto de simplificar al máximo y al mismo tiempo poder visualizar de una forma rápida los resultados obtenidos en el estudio de cada una de las 54 fases sólidas obtenidas en las reacciones, entre la xantina y algunos de sus derivados metilados con diferentes iones metálicos, se ha procedido tal y como se indica a continuación:

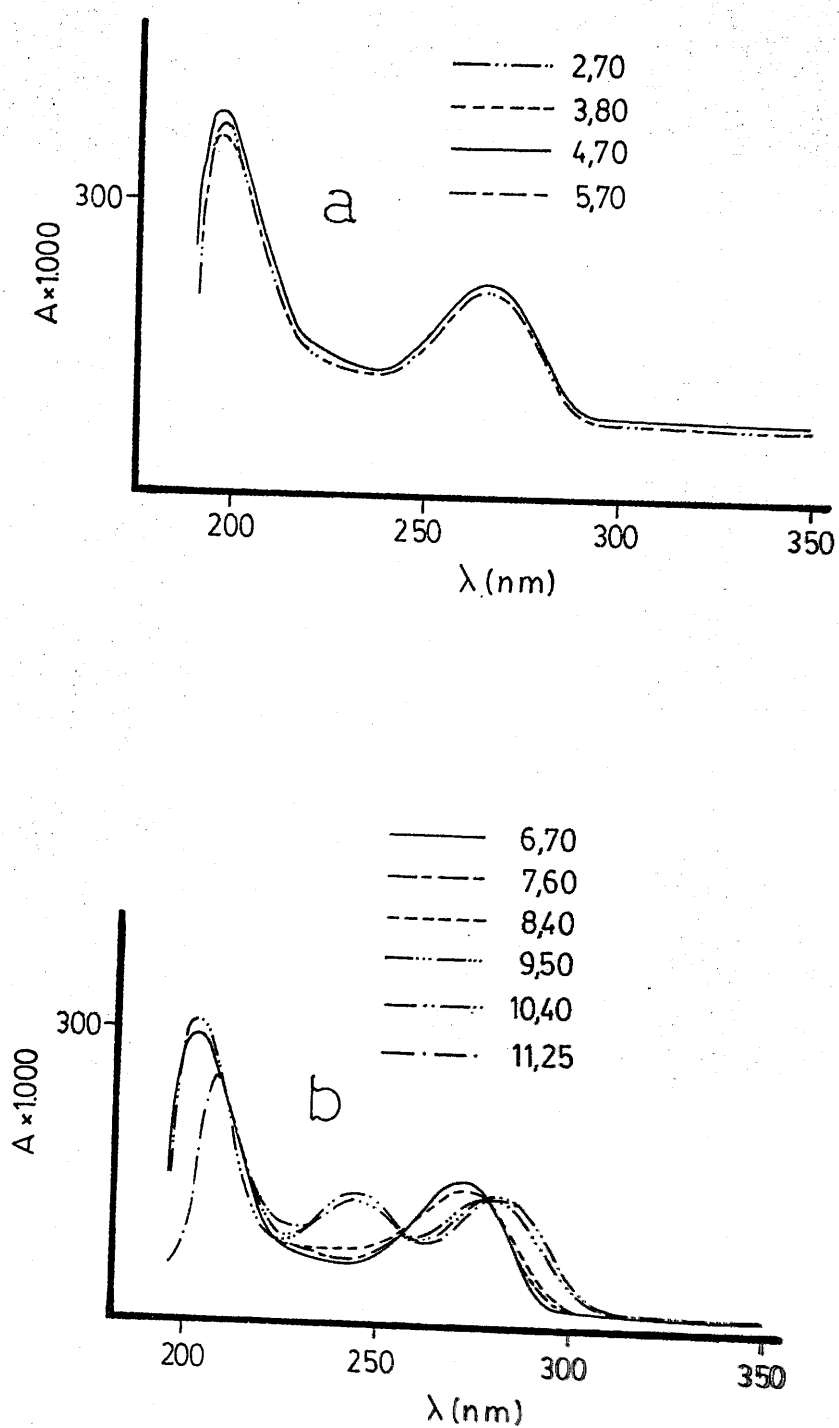


FIGURA 4.9.-Variación con el pH de la curva espectral de la Xantina a) Medio ácido b) Medio básico.

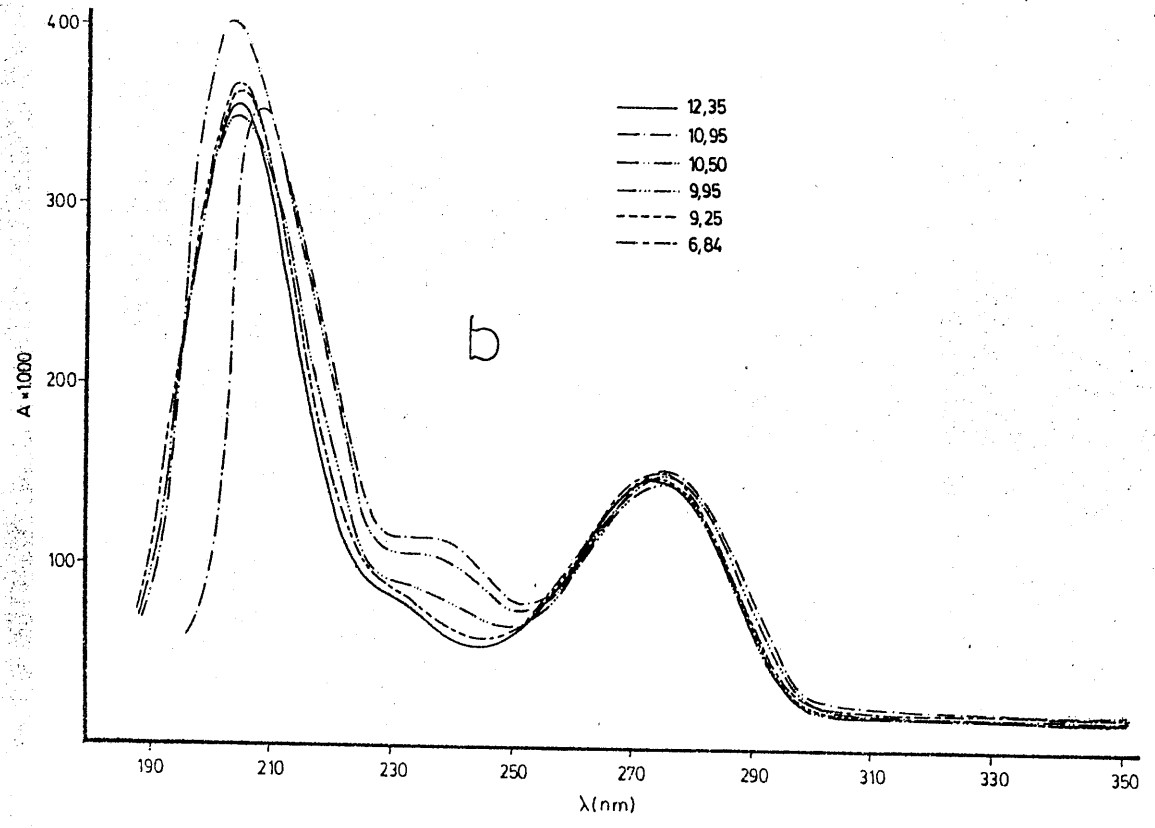
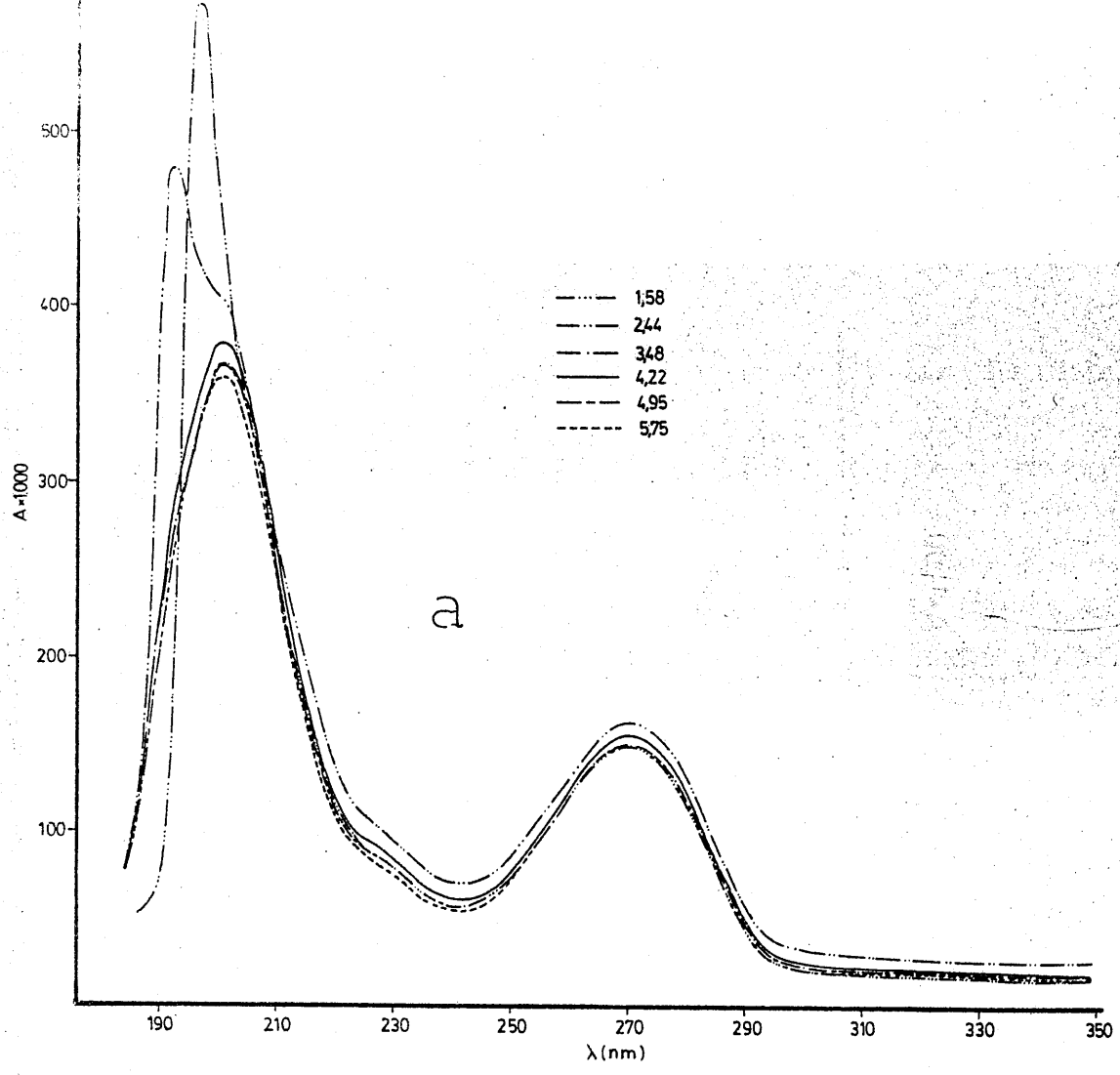


FIGURA 4.10.-Variación con el pH de la curva espectral de la Geobromina a) Medio ácido b) Medio básico.

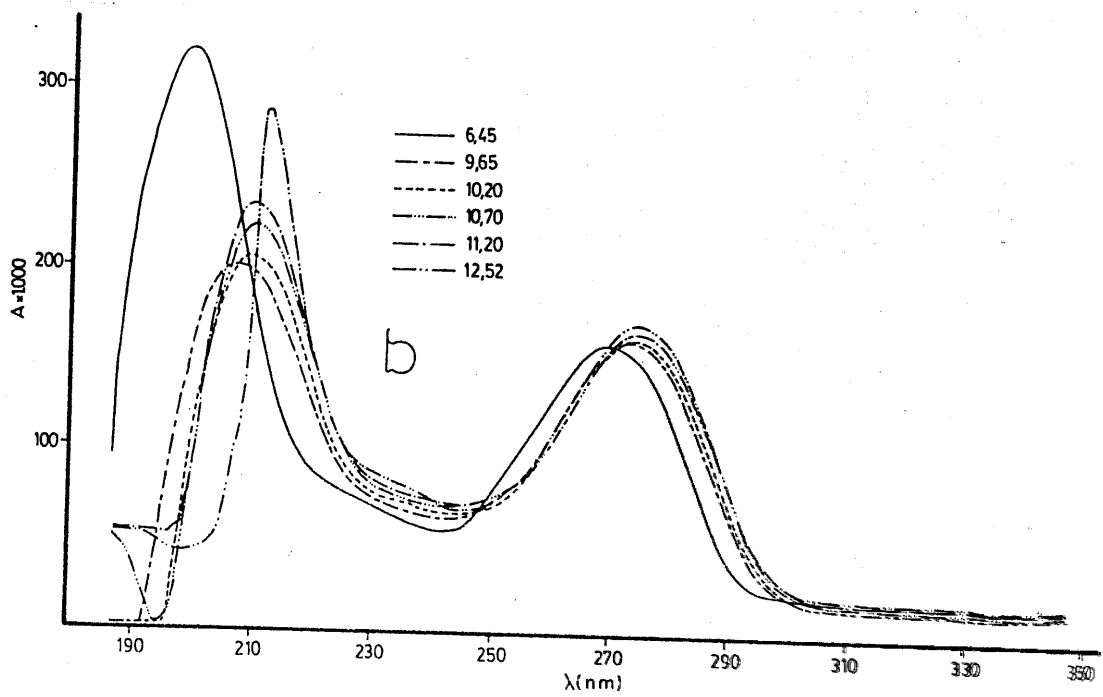
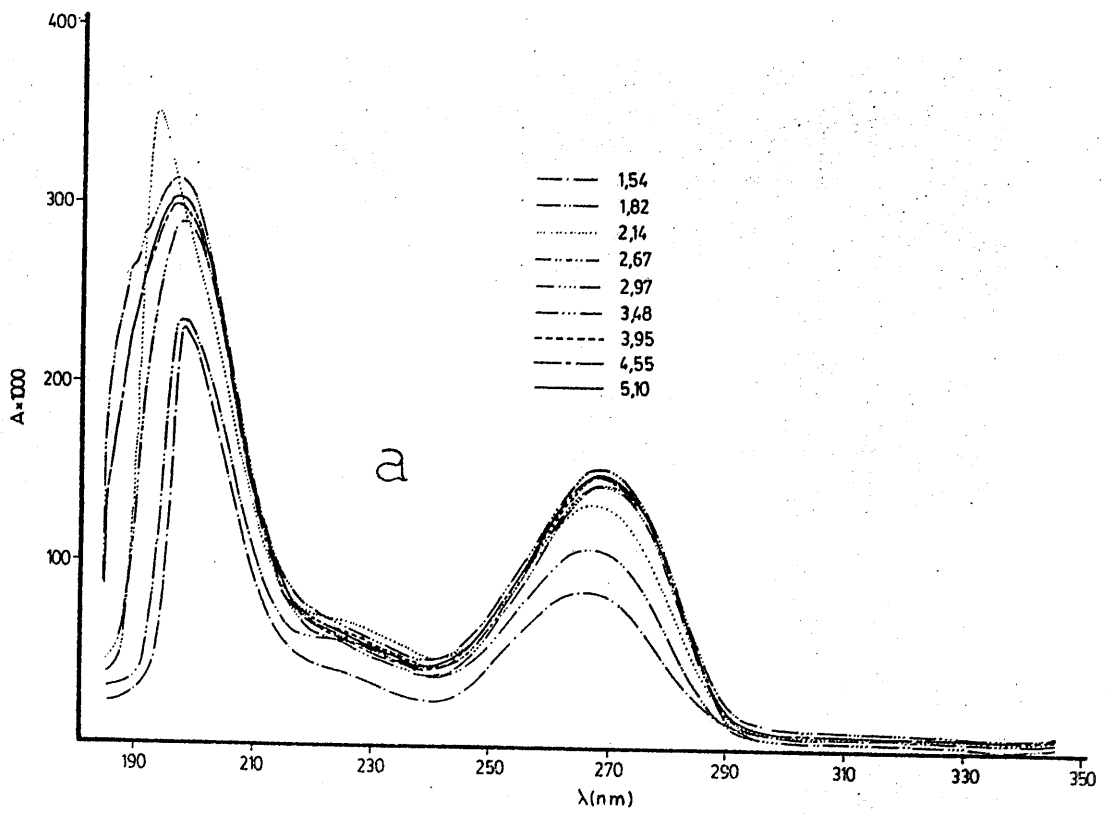


FIGURA 4.11.-Variación con el pH de la curva espectral de la 3,8-Dimetilxantina a) Medio ácido b) Medio básico.

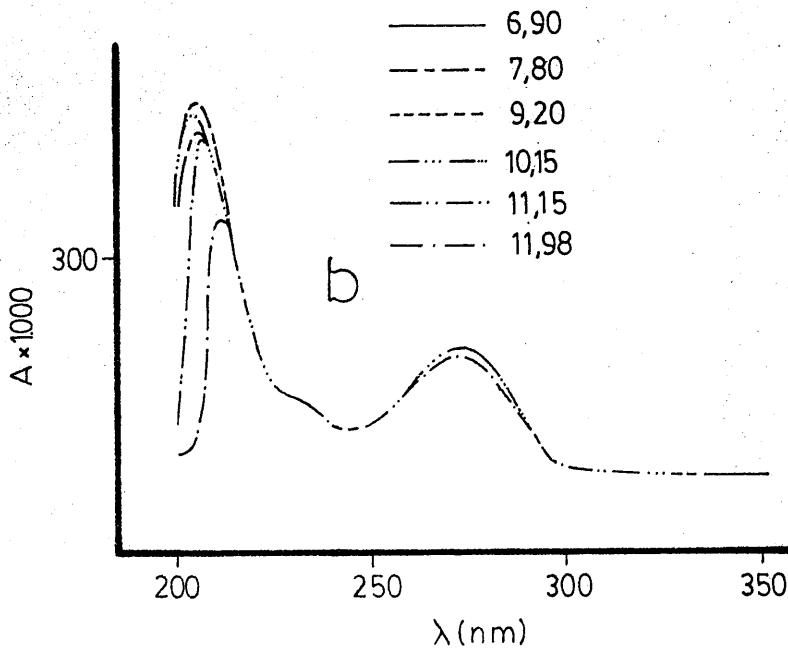
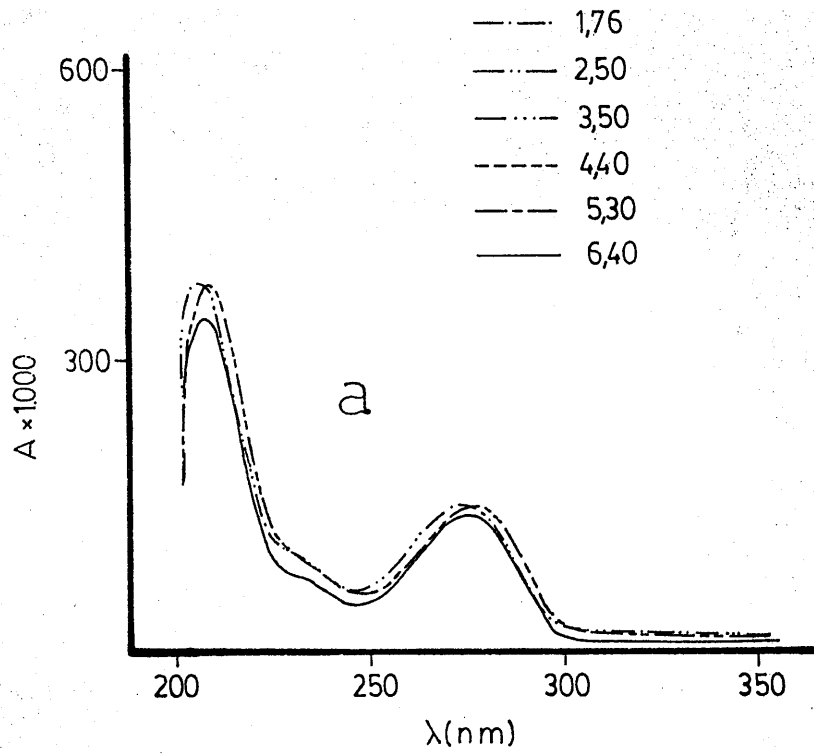


FIGURA 4.12.-Variación con el pH de la curva espectral de la Cafeína a) Medio ácido b) Medio básico.

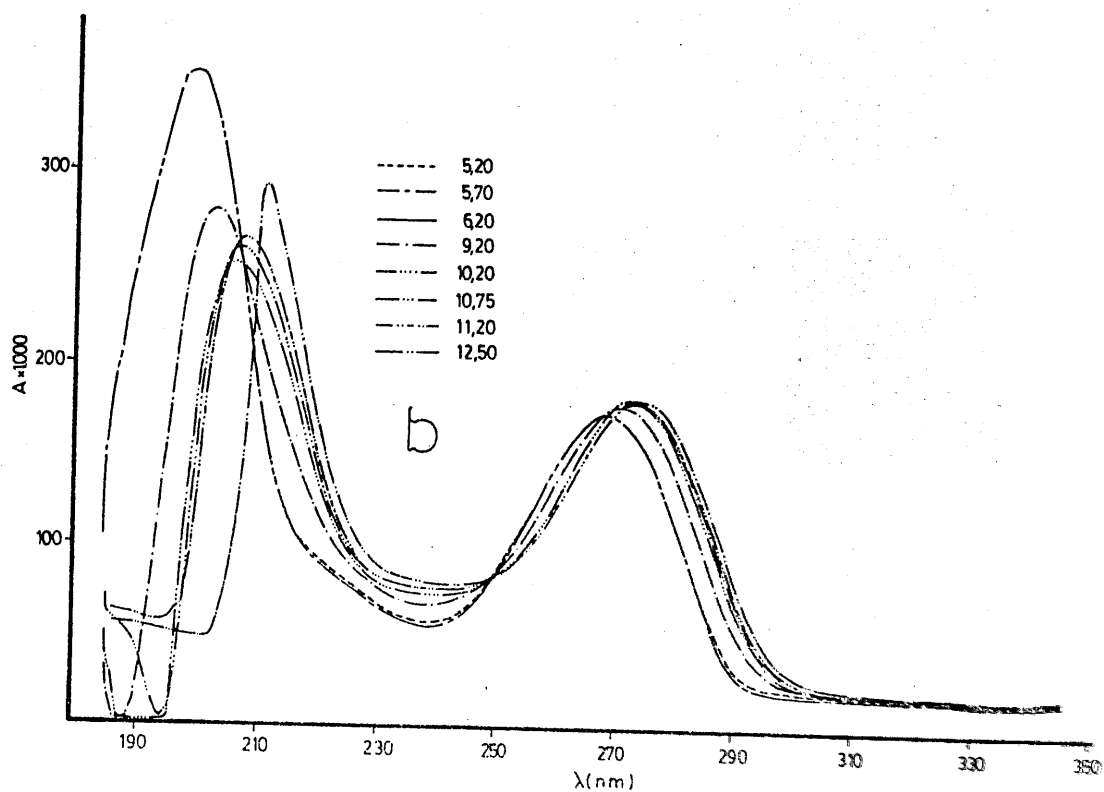
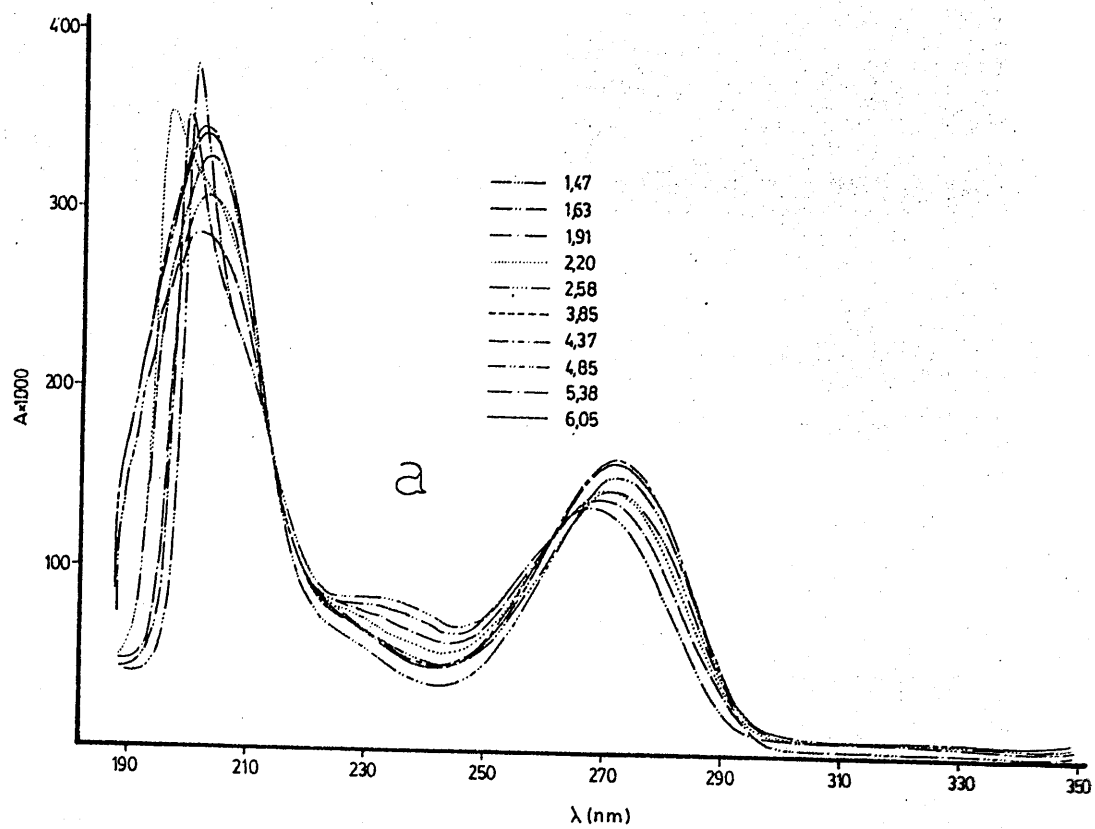


FIGURA 4.13.-Variación con el pH de la curva espectral de la 1,3,8-Trimetilxantina a) Medio ácido b) Medio básico.

TABLA 4.6.

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO $|M^{n+}|/|XH|=1/1$.

ION	a	V(ml)	pH	n	p X ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p X ⁻
Co ²⁺	0,000	25,00	5,96		5,62	Zn ²⁺	0,000	25,00	5,91		
	0,141	25,02	6,43	0,083	5,21		0,141	25,02	6,47	0,076	0,157
	0,282	25,04	6,71	0,184	5,01		0,282	25,04	6,72	0,182	0,269
	0,422	25,06	6,93	0,291	4,88		0,422	25,06	6,93	0,291	0,387
	0,563	25,08	7,11	0,411	4,82		0,563	25,08	7,09	0,418	0,512
	0,704	25,10	7,27	0,554	4,83		0,704	25,10	7,22	0,571	0,644
	0,845	25,12	7,40	0,737	4,98		0,845	25,12	7,32	0,755	0,799
	0,986	25,14	7,53	0,967	5,81		0,986	25,14	7,39	0,973	0,979
Ni ²⁺	0,000	40,00	6,58		4,99	Cd ²⁺	0,000	25,00	5,15		6,46
	0,128	40,05	6,81		4,82		0,141	25,02	5,63	0,157	6,02
	0,255	40,10	7,00	0,055	4,70		0,282	25,04	6,06	0,269	5,66
	0,383	40,15	7,18	0,130	4,60		0,422	25,06	6,41	0,387	5,40
	0,510	40,20	7,38	0,191	4,50		0,563	25,08	6,66	0,512	5,27
	0,638	40,25	7,60	0,242	4,41		0,704	25,10	6,88	0,644	5,22
	0,765	40,30	7,82	0,331	4,37		0,845	25,12	7,04	0,799	5,34
	0,893	40,35	8,05	0,527	4,45		0,986	25,14	7,19	0,979	6,20
Cu ²⁺	0,000	20,00	5,96		5,68	Hg ²⁺	0,000	40,00	6,74		4,83
	0,176	20,02	6,00	0,165	5,66		0,128	40,05	6,99		4,64
	0,352	20,04	6,07	0,341	5,70		0,255	40,10	7,12		4,58
	0,528	20,06	6,11	0,520	5,80		0,383	40,15	7,21	0,112	4,57
	0,704	20,08	6,15	0,701	5,96		0,510	40,20	7,28	0,257	4,60
	0,880	20,10	6,18	0,883	6,34		0,638	40,25	7,34	0,422	4,67
Ag ⁺	0,000	40,00	5,90		5,68	0,765	40,30	7,40	0,603	4,80	
	0,128	40,05	6,17	0,100	5,46	0,893	40,35	7,46	0,805	5,07	
	0,255	40,10	6,36	0,214	5,34						
	0,383	40,15	6,56	0,325	5,22						
	0,510	40,20	6,77	0,434	5,11						
	0,638	40,25	7,03	0,533	4,98						
	0,765	40,30	7,35	0,621	4,85						
	0,893	40,35	7,74	0,722	4,78						

TABLA 4.7

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $|M^{n+}|/|TH|=1/1$

ION	a	V(ml)	pH	n	p T ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p T ⁻
Co ²⁺	0,000	25,00	5,84	0,06	6,50	Zn ²⁺	0,000	25,00	6,03	0,03	6,31
	0,176	25,05	6,85	0,163	5,58		0,176	25,05	6,89	0,162	5,54
	0,352	25,10	7,53	0,300	5,00		0,352	25,10	7,51	0,303	5,02
	0,528	25,15	7,91	0,436	4,76		0,528	25,25	7,79	0,458	4,88
	0,704	25,20	8,15	0,600	4,71		0,704	25,20	8,00	0,631	4,87
	0,880	25,25	8,34	0,805	4,89		0,880	25,20	8,15	0,833	5,09
Ni ²⁺	0,000	25,00	5,76	0,008	6,59	Cd ²⁺	0,000	25,00	5,16	0,038	7,20
	0,176	25,05	6,71	0,167	5,72		0,176	25,05	6,37	0,174	6,06
	0,352	25,10	7,37	0,316	5,16		0,352	25,10	7,24	0,326	5,29
	0,528	25,15	7,74	0,466	4,93		0,528	25,15	7,75	0,465	4,92
	0,704	25,20	8,00	0,631	4,87		0,704	25,20	7,99	0,633	4,88
	0,880	25,25	8,20	0,827	5,04		0,880	25,25	8,20	0,827	5,04
Cu ²⁺	0,000	25,00	5,51	0,016	6,84	Hg ²⁺	0,000	25,00	5,49	0,017	6,86
	0,176	25,05	6,03	0,179	6,40		0,176	25,05	6,48	0,172	5,95
	0,352	25,10	6,32	0,351	6,21		0,352	25,10	6,97	0,338	5,56
	0,528	25,15	6,52	0,526	6,15		0,528	25,15	7,27	0,507	5,40
	0,704	25,20	6,67	0,702	6,20		0,704	25,20	7,50	0,681	5,37
	0,880	25,25	6,80	0,879	6,47		0,880	25,25	7,69	0,864	5,57
Ag ⁺	0,000	25,00	4,43	0,204	8,01						
	0,176	25,05	4,68	0,291	7,81						
	0,352	25,10	4,82	0,435	7,77						
	0,528	25,15	4,95	0,590	7,78						
	0,704	25,20	5,11	0,747	7,83						
	0,880	25,25	5,30	0,908	8,08						

TABLA 4.8

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $|M^{n+}|/|TH|=1/2$

ION	a	V(ml)	pH	n	p T ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p T ⁻
	0,000	25,00	6,25		6,09		0,000	25,00	4,73	2,04	7,66
	0,176	25,05	7,15	0,351	5,29		0,176	25,05	5,10	0,490	7,36
	0,352	25,10	7,67	0,674	4,90		0,352	25,10	5,32	0,858	7,27
Ni ²⁺	0,528	25,15	7,99	1,022	4,75	Ag ⁺	0,528	25,15	5,62	1,235	7,14
	0,704	25,20	8,21	1,448	4,83		0,704	25,20	6,08	1,620	6,99
	0,880	25,25	8,39	1,998	6,39		0,880	25,25	6,82		
	0,000	25,00	5,78	0,015	6,56		0,000	25,00	5,06	0,095	7,30
	0,176	25,05	6,35	0,400	6,09		0,176	25,05	6,19	0,404	6,25
	0,352	25,10	6,62	0,797	5,95		0,352	25,10	6,95	0,782	5,62
Cu ²⁺	0,528	25,15	6,84	1,198	5,91	Hg ²⁺	0,528	25,15	7,36	1,166	5,39
	0,704	25,20	7,01	1,603	6,05		0,704	25,20	7,63	1,570	5,42
	0,880	25,25	7,15				0,880	25,25	7,85		

TABLA 4.9

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $|M^{n+}|/|TBH|=1/1$

ION	a	V(ml)	pH	n	p TB ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p TB ⁻
Ag ⁺	0,000	20,00	4,47	0,186	8,81	Hg ²⁺	0,000	20,00	5,20	0,014	7,76
	0,116	20,10	5,01	0,170	8,26		0,099	20,10	6,99	0,097	6,01
	0,232	20,20	5,77	0,241	7,54		0,198	20,20	7,84	0,184	5,21
	0,347	20,30	6,35	0,349	7,03		0,297	20,30	8,21	0,268	4,90
	0,463	20,40	7,06	0,461	6,41		0,396	20,40	8,42	0,355	4,76
	0,579	20,50	7,36	0,575	6,21		0,495	20,50	8,58	0,444	4,67
	0,695	20,60	7,58	0,689	6,13		0,594	20,60	8,69	0,539	4,66
	0,810	20,70	7,79	0,804	6,13		0,693	20,70	8,79	0,637	4,67
	0,926	20,80	8,01	0,919	6,30		0,792	20,80	8,87	0,741	4,75
						0,891	20,90	8,95	0,849	4,90	
						0,990	21,00	9,02	0,963	5,47	

$|M^{n+}|/|TBH|=1/2$

ION	a	V(ml)	pH	n	p TB ⁻
Hg ²⁺	0,000	20,00	5,00	0,044	7,96
	0,099	20,10	6,90	0,195	6,10
	0,198	20,20	7,98	0,358	5,07
	0,297	20,30	8,41	0,503	4,70
	0,396	20,40	8,65	0,653	4,52
	0,495	20,50	8,84	0,804	4,41
	0,594	20,60	8,98	0,971	4,36
	0,693	20,70	9,11	1,146	4,34
	0,792	20,80	9,24	1,330	4,35
	0,891	20,90	9,36	1,538	4,43
	0,990	21,00	9,49	1,765	4,64

TABLA 4.10

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $|M^{n+}|/|DMH|=1/1$

ION	a	V(ml)	pH	n	p DM ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p DM ⁻
	0,000	25,00	5,62	0,013	7,13		0,000	25,00	4,22	0,330	8,70
	0,176	25,05	6,27	0,203	6,58		0,176	25,05	4,58	0,356	8,35
Cu ²⁺	0,352	25,10	6,58	0,402	6,40	Ag ⁺	0,352	25,10	5,10	0,447	7,91
	0,528	25,15	6,77	0,603	6,39		0,528	25,15	5,48	0,623	7,70
	0,704	25,20	6,91	0,805	6,56		0,704	25,20	5,68	0,818	7,81

$|M^{n+}|/|DMH|=1/2$

ION	a	V(ml)	pH	n	p DM ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p DM ⁻
	0,000	25,00	5,20	0,069	7,56		0,000	25,00	4,81	0,170	7,98
	0,176	25,05	6,13	0,409	6,72		0,176	25,05	5,56	0,433	7,30
Cu ²⁺	0,352	25,10	6,60	0,804	6,38	Ag ⁺	0,352	25,10	5,79	0,823	7,19
	0,528	25,15	6,91	1,208	6,24		0,528	25,15	6,00	1,219	7,16
	0,704	25,20	7,11	1,607	6,35		0,704	25,20	6,26	1,618	7,21

TABLA 4.11

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $|M^{n+}|/|TMH|=1/1$.

ION	a	V(ml)	pH	n	p TM ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p TM ⁻
Cu ²⁺	0,000	25,00	5,93	0,006	7,07	Cd ²⁺	0,000	25,00	6,03	0,005	6,97
	0,176	25,05	6,34	0,178	6,75		0,176	25,05	6,87	0,173	6,21
	0,352	25,10	6,58	0,352	6,61		0,352	25,10	7,68	0,334	5,51
	0,528	25,15	6,76	0,527	6,57		0,528	25,15	8,25	0,477	5,07
	0,704	25,20	6,88	0,703	6,65		0,704	25,20	8,58	0,627	4,93
	0,880	25,25	6,98	0,879	6,95		0,880	25,25	8,80	0,804	5,03
Ag ⁺	0,000	20,00	4,24	0,126	8,31	Hg ²⁺	0,000	20,00	5,97	0,002	6,52
	0,095	20,10	4,34	0,196	8,25		0,095	20,10	7,05	0,088	5,49
	0,189	20,20	4,46	0,267	8,17		0,189	20,20	7,50	0,173	5,09
	0,285	20,30	4,63	0,337	8,05		0,285	20,30	7,76	0,257	4,88
	0,379	20,40	4,87	0,410	7,86		0,379	20,40	7,96	0,341	4,75
	0,474	20,50	5,24	0,487	7,55		0,474	20,50	8,12	0,427	4,66
	0,569	20,60	5,72	0,573	7,13		0,569	20,60	8,25	0,516	4,62
	0,664	20,70	6,16	0,666	6,82		0,664	20,70	8,37	0,608	4,60
	0,759	20,80	6,64	0,759	6,49		0,759	20,80	8,48	0,705	4,64
	0,854	20,90	7,24	0,852	6,11		0,854	20,90	8,59	0,808	4,73
0,949	21,00	8,46	0,933	5,30	0,949	21,00	8,71	0,919	5,02		
Zn ²⁺	0,000	25,00	5,24	0,031	7,77						
	0,176	25,05	6,21	0,179	6,88						
	0,352	25,10	6,93	0,349	6,26						
	0,528	25,15	7,67	0,515	5,66						
	0,704	25,20	8,11	0,679	5,41						
	0,880	25,25	8,32	0,857	5,57						

TABLA 4.12

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $|M^{n+}|/|TMH|=1/2$

ION	a	V(ml)	pH	n	p TM ⁻	ION	a	V(ml)	pH	n	p TM ⁻
	0,000	25,00	5,59	0,028	7,42		0,000	25,00	5,25	0,061	7,76
	0,176	25,05	6,25	0,357	6,84		0,176	25,05	6,25	0,357	6,84
	0,352	25,10	6,67	0,703	6,52		0,352	25,10	7,17	0,694	6,02
Cu ²⁺	0,528	25,15	6,95	1,052	6,38	Cd ²⁺	0,528	25,15	8,05	0,992	5,27
	0,704	25,20	7,15	1,403	6,38		0,704	25,20	8,50	1,280	5,01
	0,880	25,25	7,27	1,757	6,65		0,880	25,25	8,77	1,618	5,07
	0,000	25,00	5,29	0,056	7,72		0,000	20,00	6,05	0,002	6,44
	0,176	25,05	6,22	0,357	6,87		0,095	20,10	7,33	0,164	5,21
	0,352	25,10	7,01	0,697	6,18		0,189	20,20	7,85	0,303	4,74
Zn ²⁺	0,528	25,15	7,80	1,020	5,53		0,285	20,30	8,12	0,442	4,52
	0,704	25,20	8,28	1,332	5,24		0,379	20,40	8,32	0,583	4,38
	0,880	25,25	8,52	1,684	5,35	Hg ²⁺	0,474	20,50	8,49	0,725	4,29
							0,569	20,60	8,64	0,875	4,22
							0,664	20,70	8,78	1,036	4,19
							0,759	20,80	8,92	1,211	4,18
							0,854	20,90	9,06	1,416	4,23
							0,949	21,00	9,19	1,677	4,42

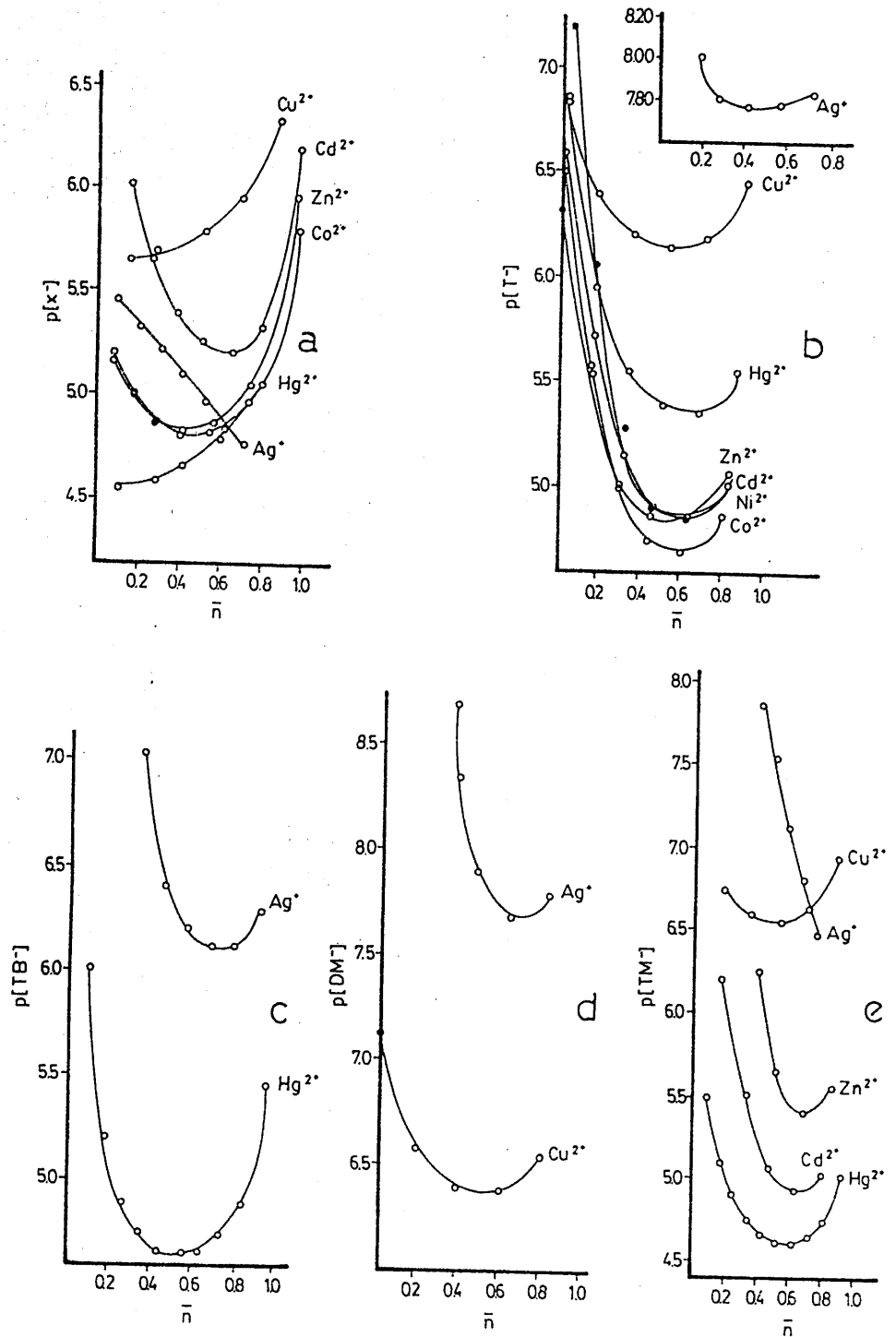


FIGURA 4.14.-Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas en el sistema acuoso $[M^{n+}]/[base\ púrica]=1/1$ a) Xantina b) Teofilina c) Teobromina d) 3,8-Dimetilxantina e) 1,3,8-Trimetilxantina.

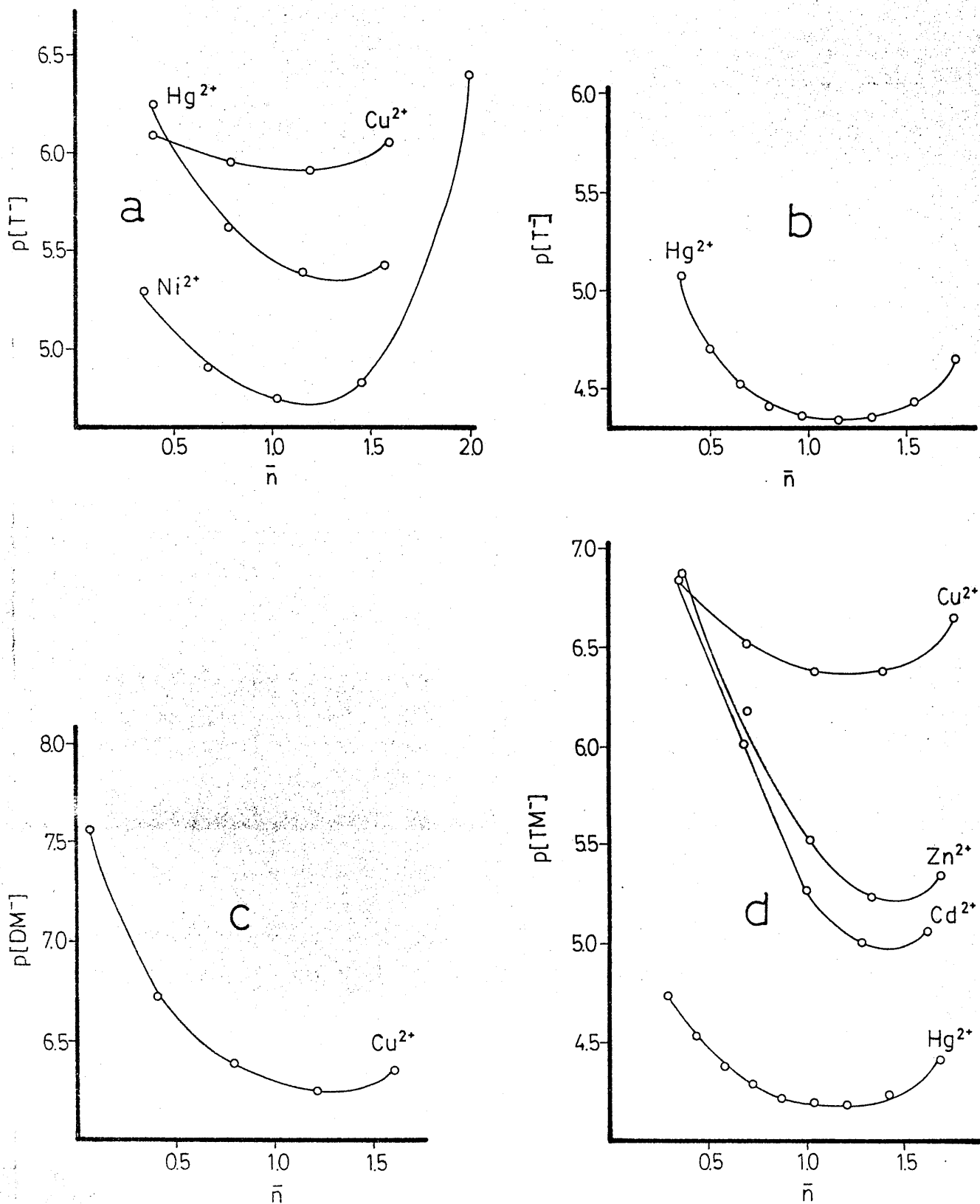


FIGURA 4.15.-Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas en el sistema acuoso $[M^{n+}]/[base\ púrica]=1/2$ a) Teofilina b) Teobromina c) 3,8-Dimetilxantina d) 1,3,8-Trimetilxantina.

Los resultados obtenidos para cada una de las 54 fases sólidas aisladas se han recogido en dos páginas consecutivas. En la primera de ellas se han indicado los datos de análisis químico de dichas fases sólidas, así como las condiciones experimentales empleadas en la obtención de los espectros I.R, $^1\text{H-RMN}$, ultravioleta-visible y diagramas de análisis térmico (CDS y ATG) con objeto de que dichos resultados puedan ser fácilmente visualizables. En la segunda página aparecen los resultados experimentales obtenidos por aplicación de las técnicas y condiciones experimentales indicadas en la página anterior.

4.3.1.- COMPUESTOS DE XANTINA

4.3.1.1.A.-Sistema Pd²⁺, en medio ácido HCl 2,4 N

El estudio del sólido pulverulento de color pardo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.A, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=21,1%; H=2,4%; N=18,7%; Cl=23,9%; Pd=17,5%; O(por dif.)=16,4%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{10}H_{14}N_8O_6PdCl_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=20,3%; H=2,4%; N=19,0%; Cl=24,0%; Pd=18,0%; O(por dif.)=16,3%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} se utilizó como medio dispersante, polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	2,10 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	5,97 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.16..

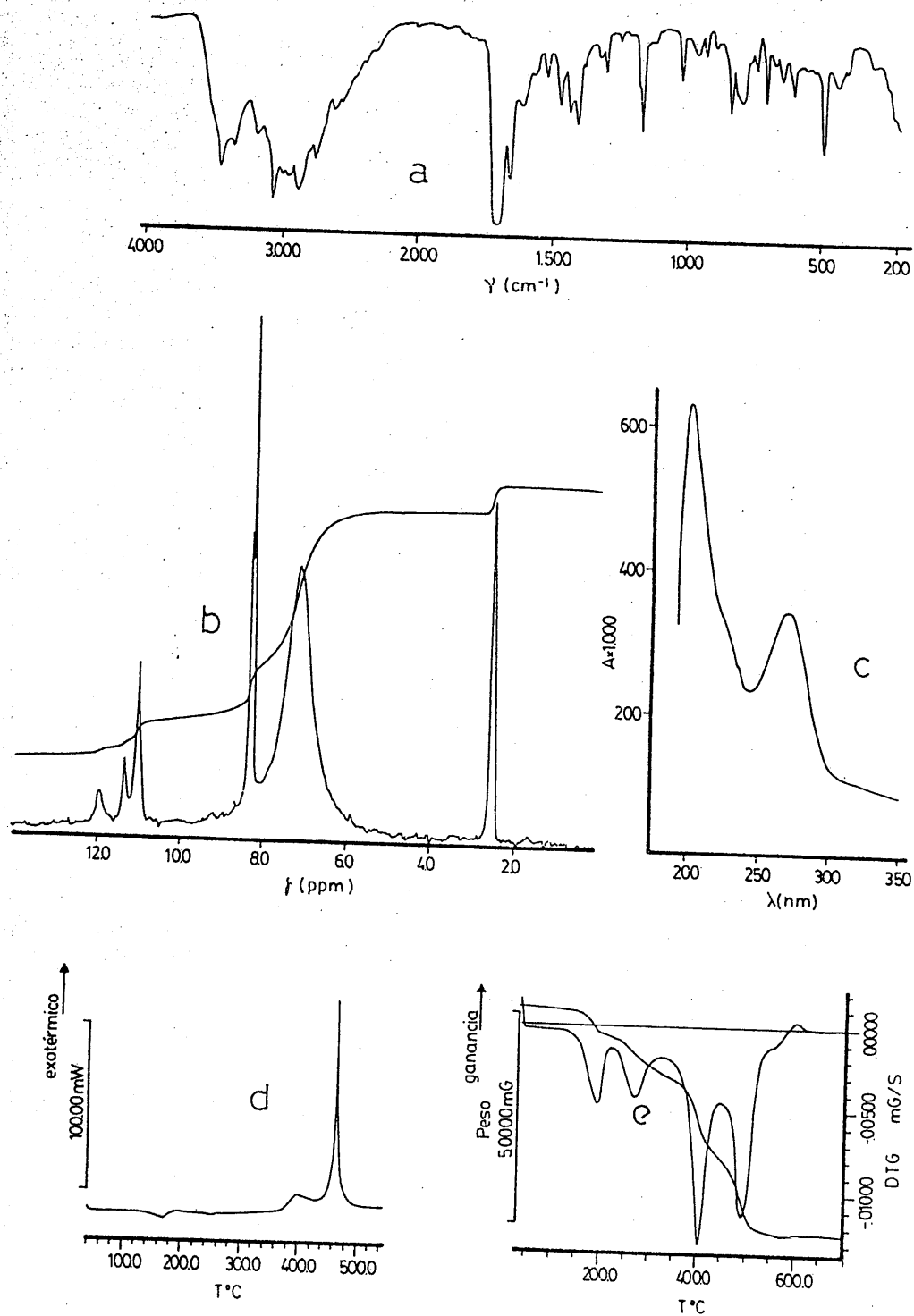


FIGURA 4.16.- $[\text{XH}_2]_2[\text{PdCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.B.-Sistema Pd²⁺/XH, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido de color amarillo pálido, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.B, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=22,9%; H=2,0%; N=21,4%; Cl=13,8%; Pd=19,7%; O(por dif.)=20,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: C₁₀H₁₂N₈O₆PdCl₂, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=23,3%; H=2,3%; N=21,7%; Cl=13,8%; Pd=20,6%; O(por dif.)=18,3%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm⁻¹ se utilizó como medio dispersante, polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	4,98 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	12,69 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.17..

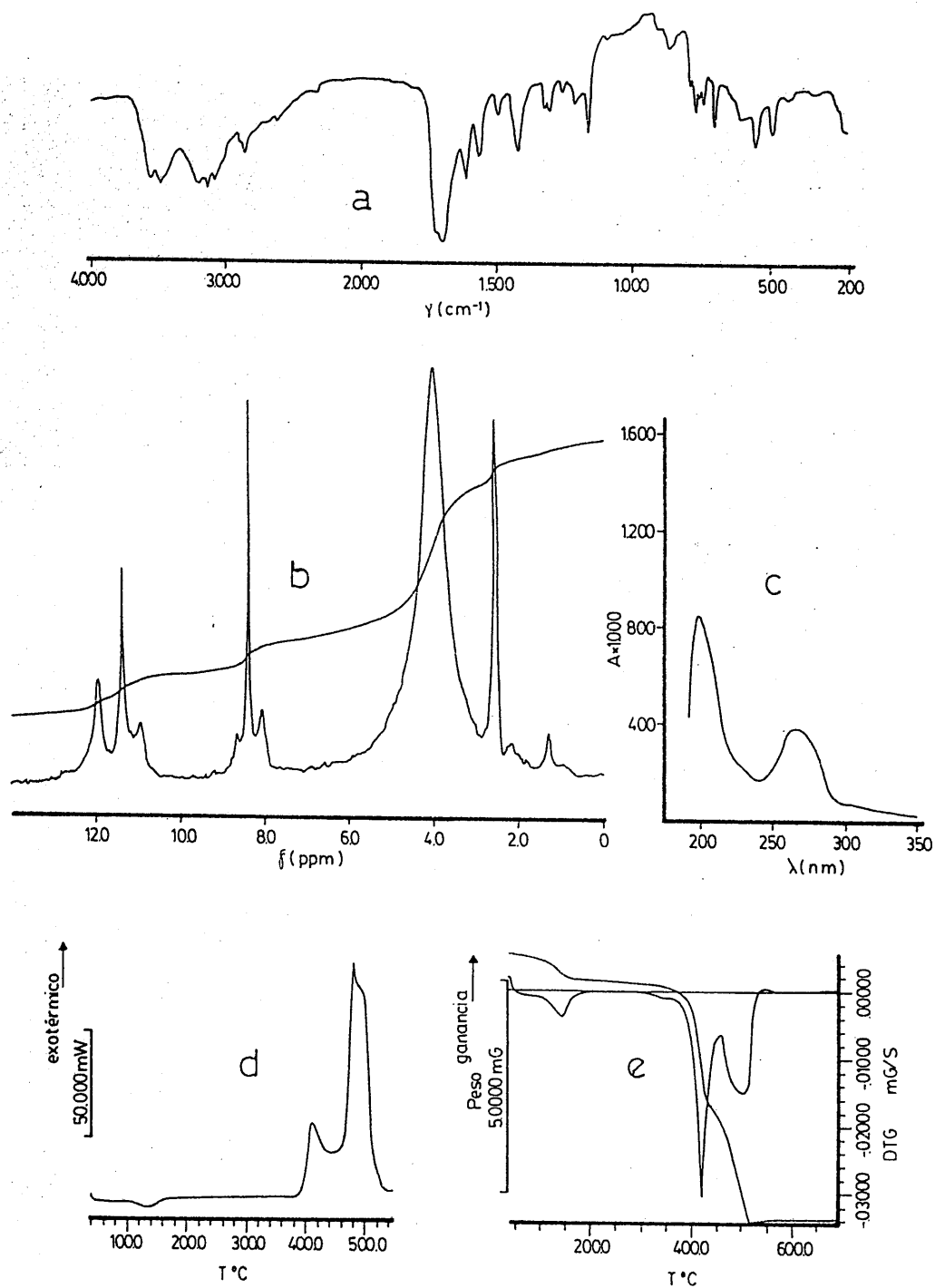


FIGURA 4.17.- $[XH]_2PdCl_2 \cdot 2H_2O$. a) Espectro I.R. b) Espectro de 1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.C.-Sistema Ag^+/XH , en medio HNO_3 4,8 N

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.C, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=25,2%; H=1,6%; N=25,9%; ----; Ag=22,8%; O(por dif.)=24,5%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_9\text{O}_7\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=25,3%; H=1,7%; N=26,6%; ----; Ag=22,7%; O(por dif.)=23,7%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado, dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.Tª	Atmósfera
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,28 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	12,42 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.18..

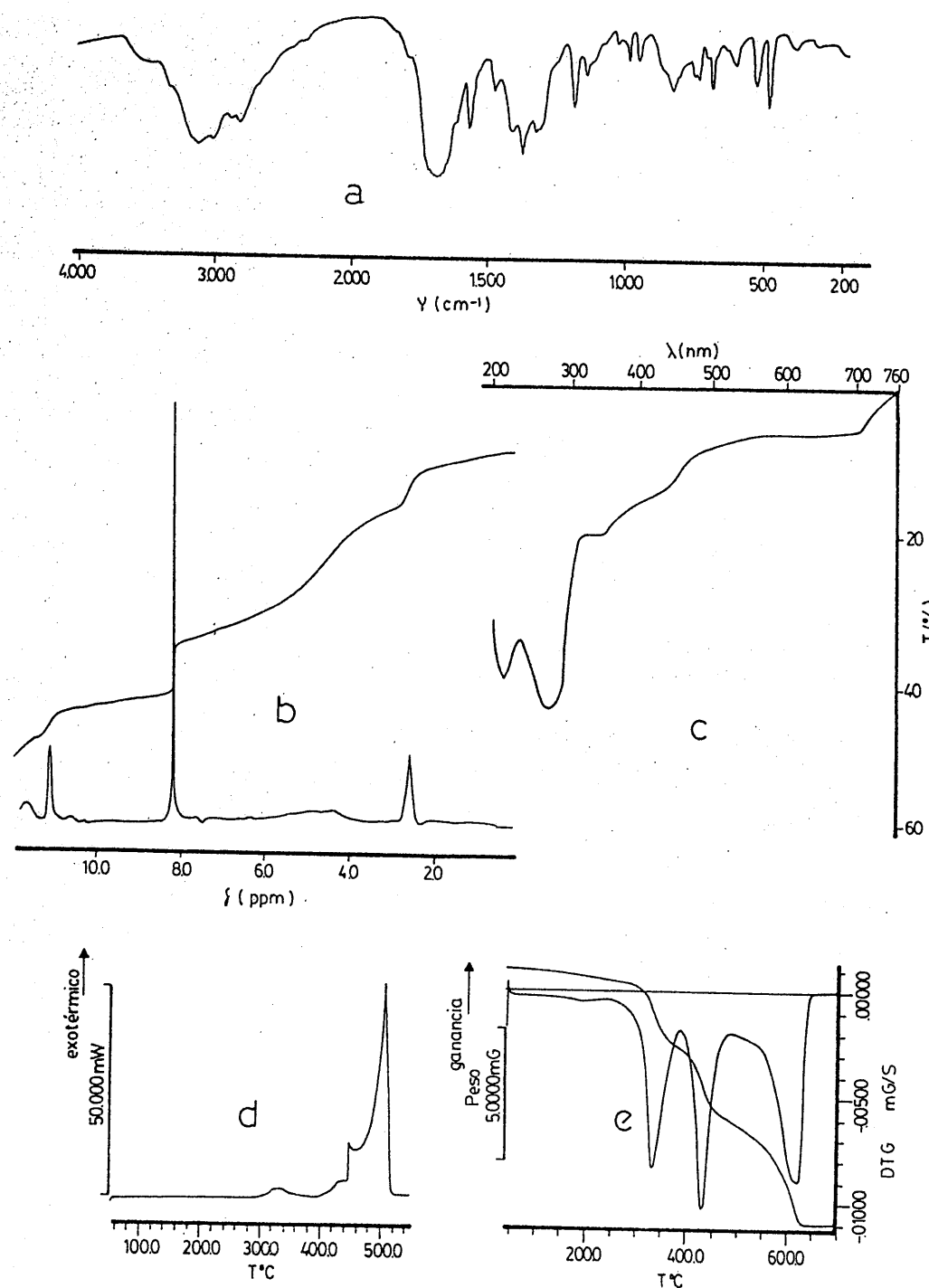


FIGURA 4.18.- $|Ag(XH)_2|NO_3$. a) Espectro I.R. b) Espectro de 1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.C'.--Sistema Ag^+/XH , en medio HNO_3 4,8 N

El estudio del sólido de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.C, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=24,4%; H=2,1%; N=25,6%; -----; Ag=21,8%; O(por dif.)=26,1%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_9\text{O}_8\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=24,4%; H=2,0%; N=25,6%; -----; Ag=21,9%; O(por dif.)=26,1%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,46 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	3,52 mg.	50-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.19..

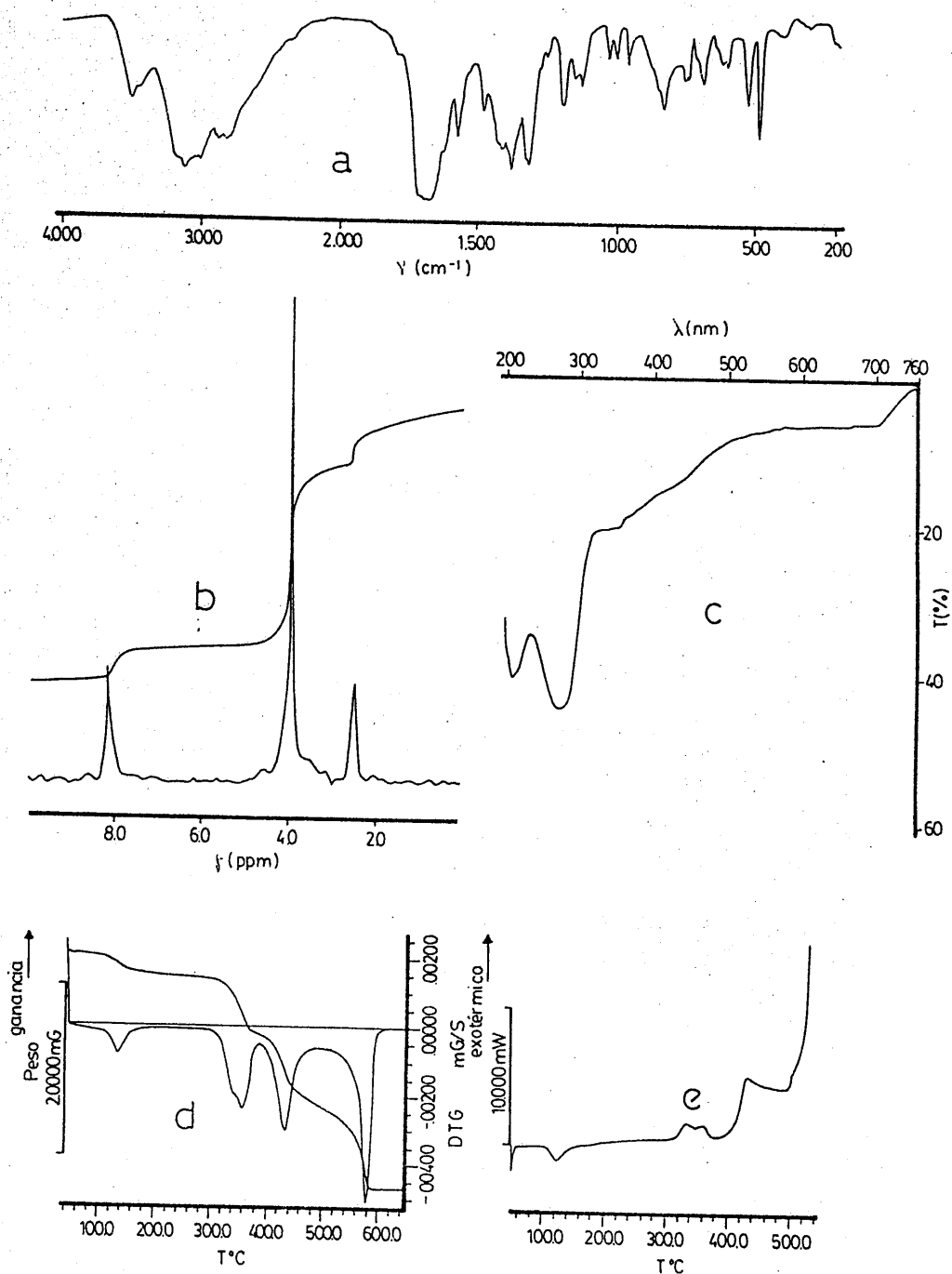


FIGURA 4.19.- $[\text{Ag}(\text{XH})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.D.-Sistema Zn^{2+}/XH , en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.D, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=23,8%; H=1,7%; N=21,8%; Cl=28,2%; Zn=11,5%; O(por dif.)=13,0%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{10}H_{10}N_8O_4ZnCl_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=23,4%; H=1,9%; N=22,6%; Cl=27,6%; Zn=12,7%; O(por dif.)=11,8%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$ se utilizó como medio dispersante, polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro 1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado, dispersadas en 3g de $BaSO_4$.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.Tª	Atmósfera
C.D.S.	$5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1,75 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	7,12 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.20..

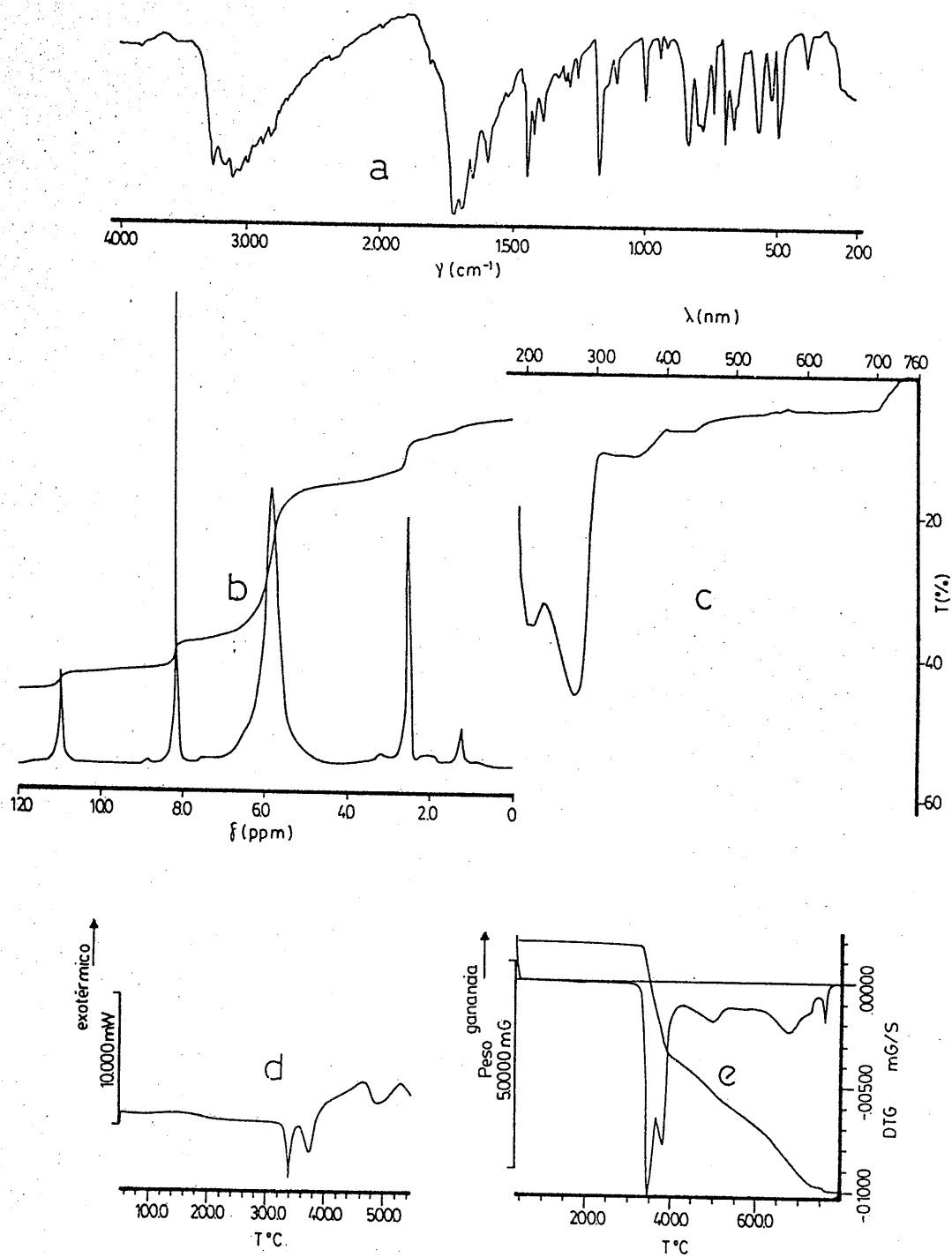


FIGURA 4.20.- $|XH_2|_2|ZnCl_4|$ a) Espectro I.R. b) Espectro de 1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.E.-Sistema Cd^{2+}/XH , en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.E, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=21,8%; H=1,7%; N=19,9%; Cl=25,7%; Cd=19,0%; O(por dif.)=11,9%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4\text{CdCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=21,4%; H=1,8%; N=20,0%; Cl=25,3%; Cd=20,0%; O(por dif.)=11,5%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.Tª	Atmósfera
C.D.S.	$5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	4,99 mg.	50-450°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	12,21 mg.	50-850°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.21..

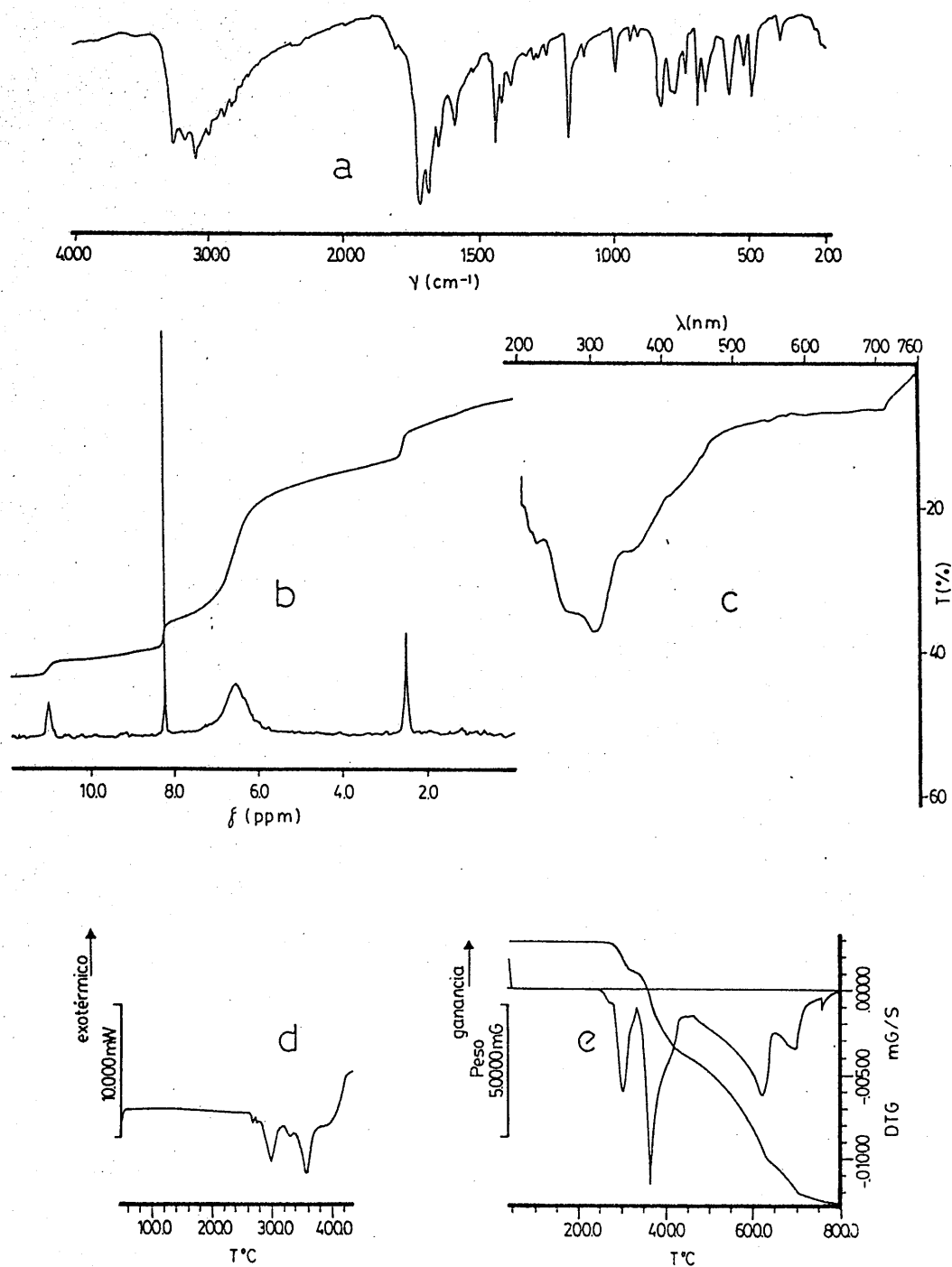


FIGURA 4.21.- $[\text{XH}_2]_2[\text{CdCl}_4]$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.F.-Sistema Hg^{2+}/XH , en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.F., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=19,3%; H=1,5%; N=17,4%; Cl=-----; Hg=-----%; O(por dif.)=---%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4\text{HgCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=18,5%; H=1,5%; N=17,3%; Cl=21,9%; Hg=30,9%; O(por dif.)=9,9%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr . Para estudiar la zona comprendida entre $650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	2,88 mg.	50-350°C	Dinámica
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	7,05 mg.	50-700°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.22..

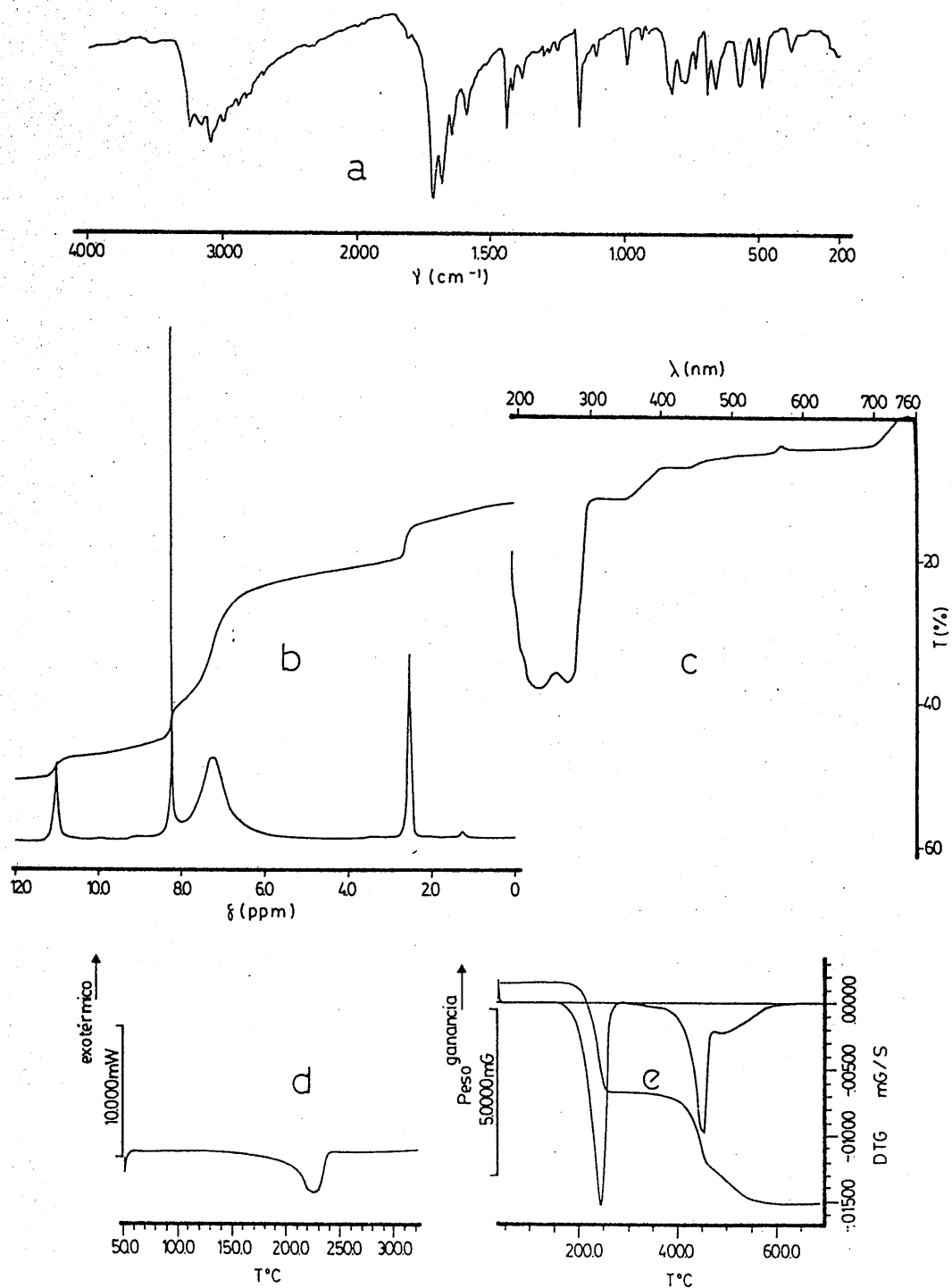


FIGURA 4.22.- $[\text{XH}_2]_2[\text{HgCl}_4]$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.1.G.-Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{XH}$, en medio HNO_3 2,5 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.G., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=10,0%; H=0,7%; N=11,1%; ---% ; Hg=---% ; O(por dif.)=---%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_5\text{Hg}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=9,8%; H=0,5%; N=11,4%; ---% ; Hg=65,3%; O(por dif.)=13,0%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se pudo registrar debido a la escasa solubilidad del compuesto.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	4,97 mg.	50-300°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	12,99 mg.	50-650°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.23.

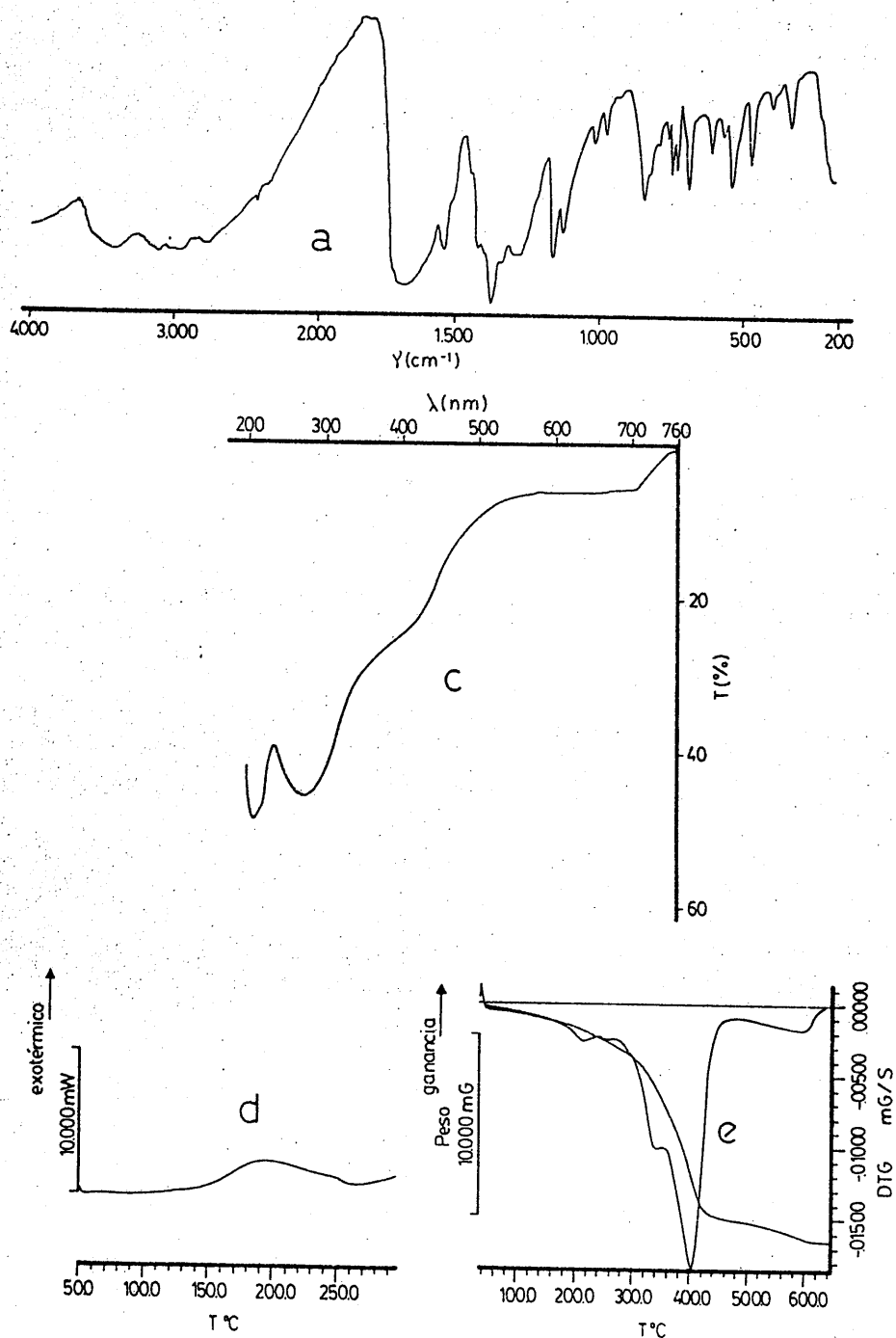


FIGURA 4.23.- $|\text{Hg}_2\text{X}|\text{NO}_3$. a) Espectro I.R. c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.2.A.-Sistema Co^{2+}/XH , en medio acuoso neutro

El estudio del sólido pulverulento de color rosa intenso, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.2.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=27,9%; H=3,2%; N=26,0%; -----%; Co=13,1%; O(por dif.)=29,8%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=27,7%; H=3,2%; N=25,8%; -----%; Co=13,6%; O(por dif.)=29,7%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Co^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.Tª	Atmósfera
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	4,87 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	7,85 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

No se pudo realizar debido a la poca cantidad de muestra disponible.

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.24.

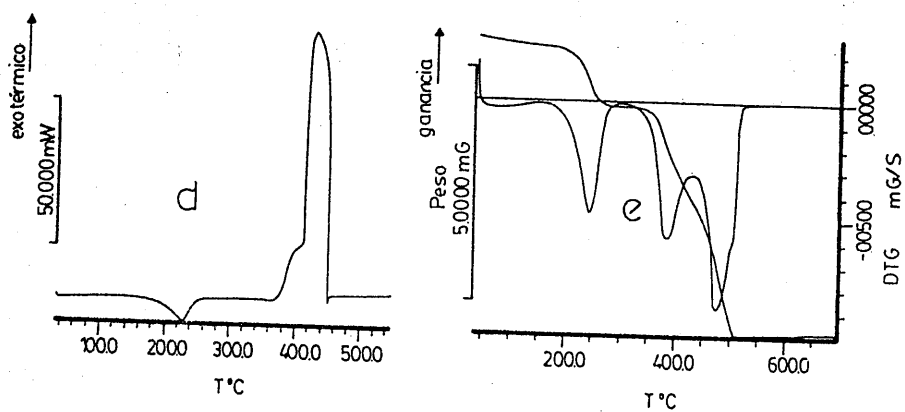
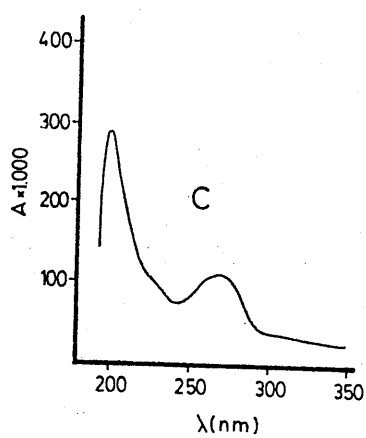
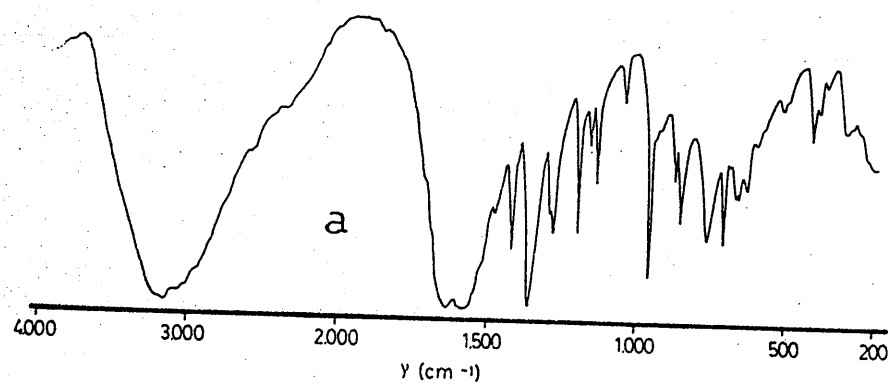


FIGURA 4.24.- $\text{CoX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.2.B.-Sistema Cu^{2+}/XH , en medio acuoso neutro

El estudio del sólido pulverulento de color verde, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.2.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=27,5%; H=3,2%; N=25,7%; ---% ; Cu=14,2%; O(por dif.)=29,4%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=27,4%; H=3,2%; N=25,6%; ---% ; Cu=14,5%; O(por dif.)=29,3%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	2,94 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	6,27 mg.	60-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

No se pudo realizar debido a la poca cantidad de muestra disponible.

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.25.

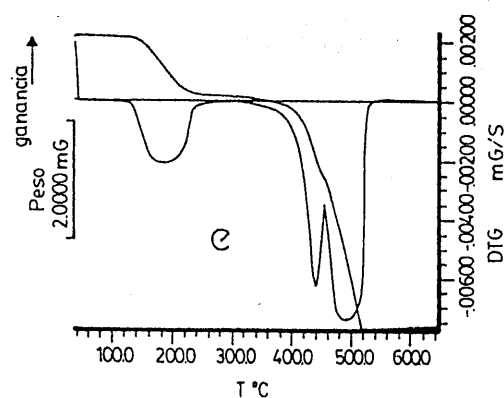
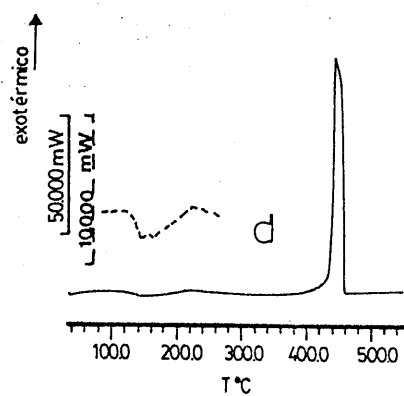
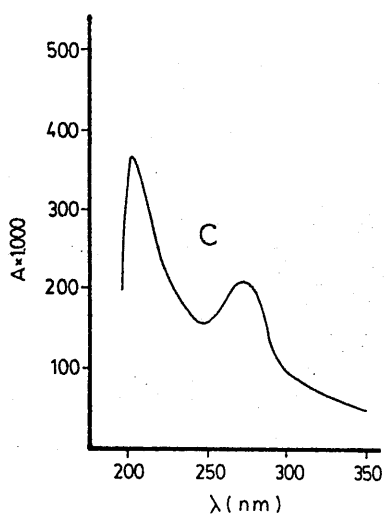
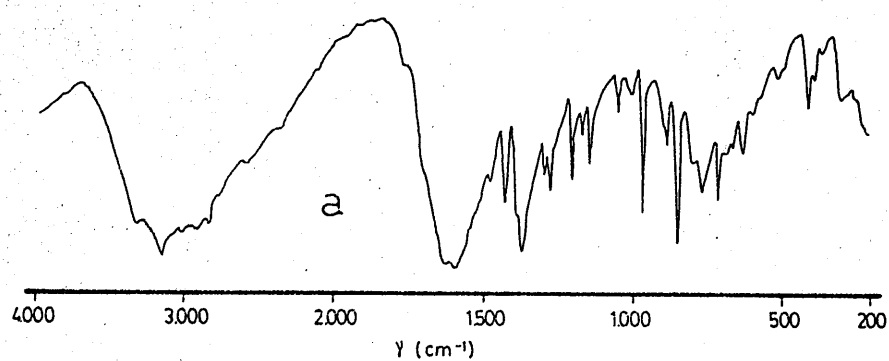


FIGURA 4.25.- $\text{CuX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.1.2.C.-Sistema Cd^{2+}/XH , en medio neutro

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.2.C, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=24,8%; H=2,9%; N=23,1%; ---% ; Cd=23,2%; O(por dif.)=26,0%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{14}\text{Cd}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=24,7%; H=2,9%; N=23,0%; ---% ; Cd=23,1%; O(por dif.)=26,0%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	5,83 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	12,88 mg.	50-750°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.26..

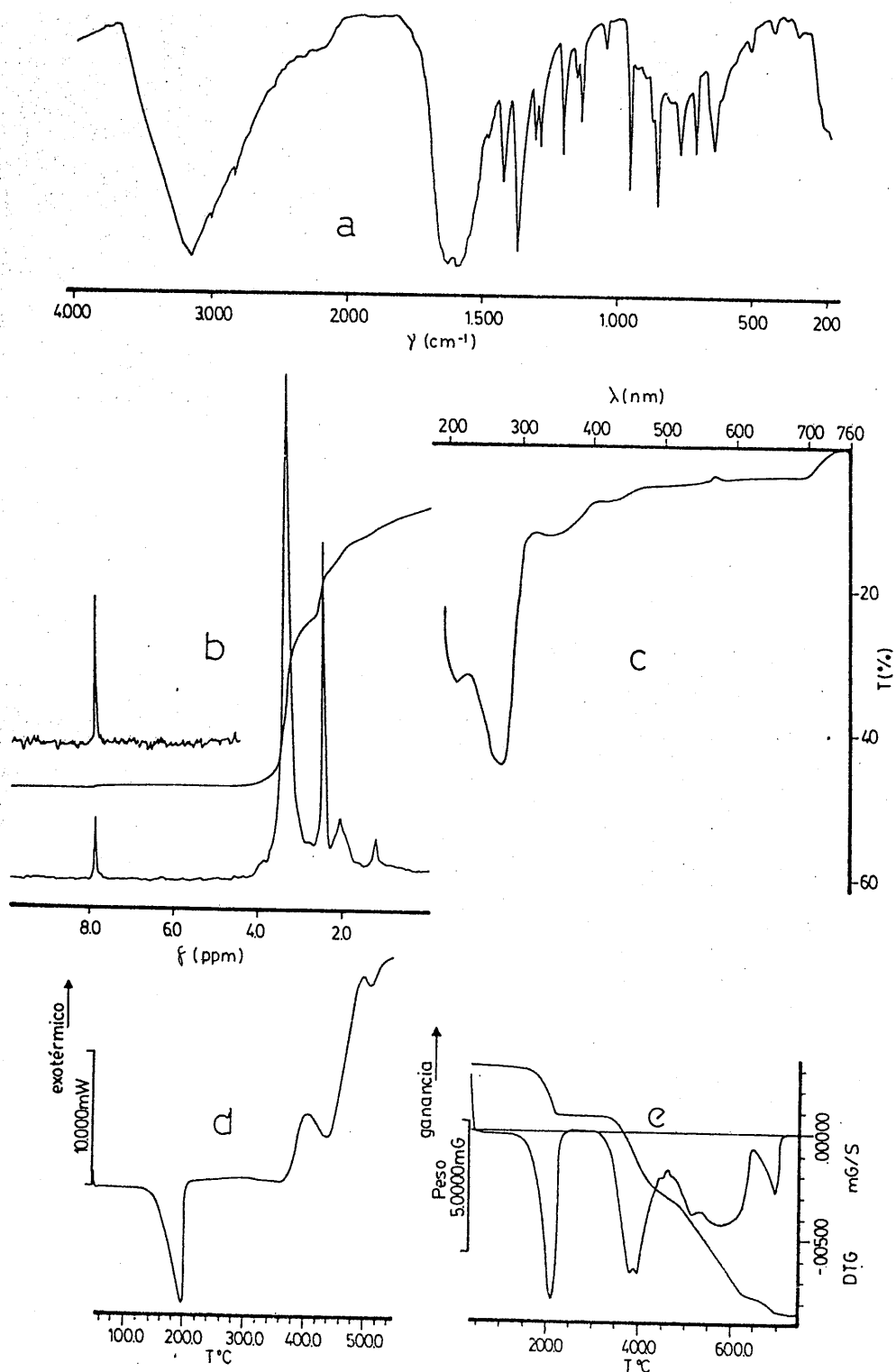


FIGURA 4.26.- $\text{CdX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.--COMPUESTOS DE TEOFILINA

4.3.2.1.A.-Sistema Pd²⁺/TH, en medio HCl 2,4 N

El estudio del sólido pulverulento de color pardo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=27,7%; H=3,0%; N=18,5%; Cl=23,1%; Pd=16,8%; O(por dif.)=10,9%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{14}H_{18}N_8O_4PdCl_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=27,5%; H=2,9%; N=18,3%; Cl=23,3%; Pd=17,4%; O(por dif.)=10,6%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	2,55 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	9,13 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.27.

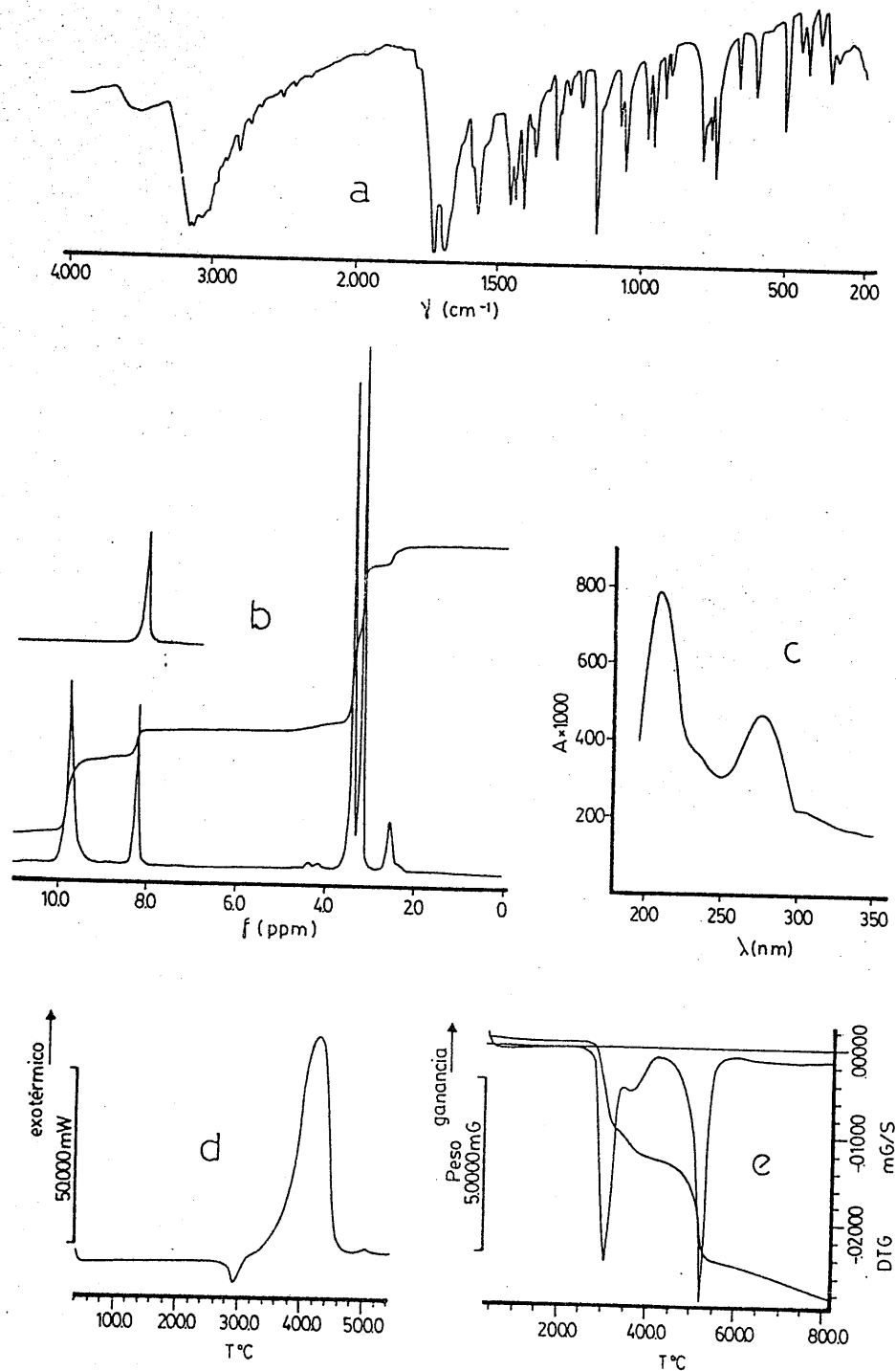


FIGURA 4.27.- $[\text{TH}_2]_2\text{PdCl}_4$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.B.-Sistema Pd²⁺/TH, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=31,4%; H=2,8%; N=20,9%; Cl=13,5%; Pd=19,2%; O(por dif.)=12,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: C₁₄H₁₆N₈O₄PdCl₂, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,3%; H=3,0%; N=20,9%; Cl=13,2%; Pd=19,8%; O(por dif.)=11,8%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm⁻¹, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	2,39 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	8,25 mg.	50-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.28.

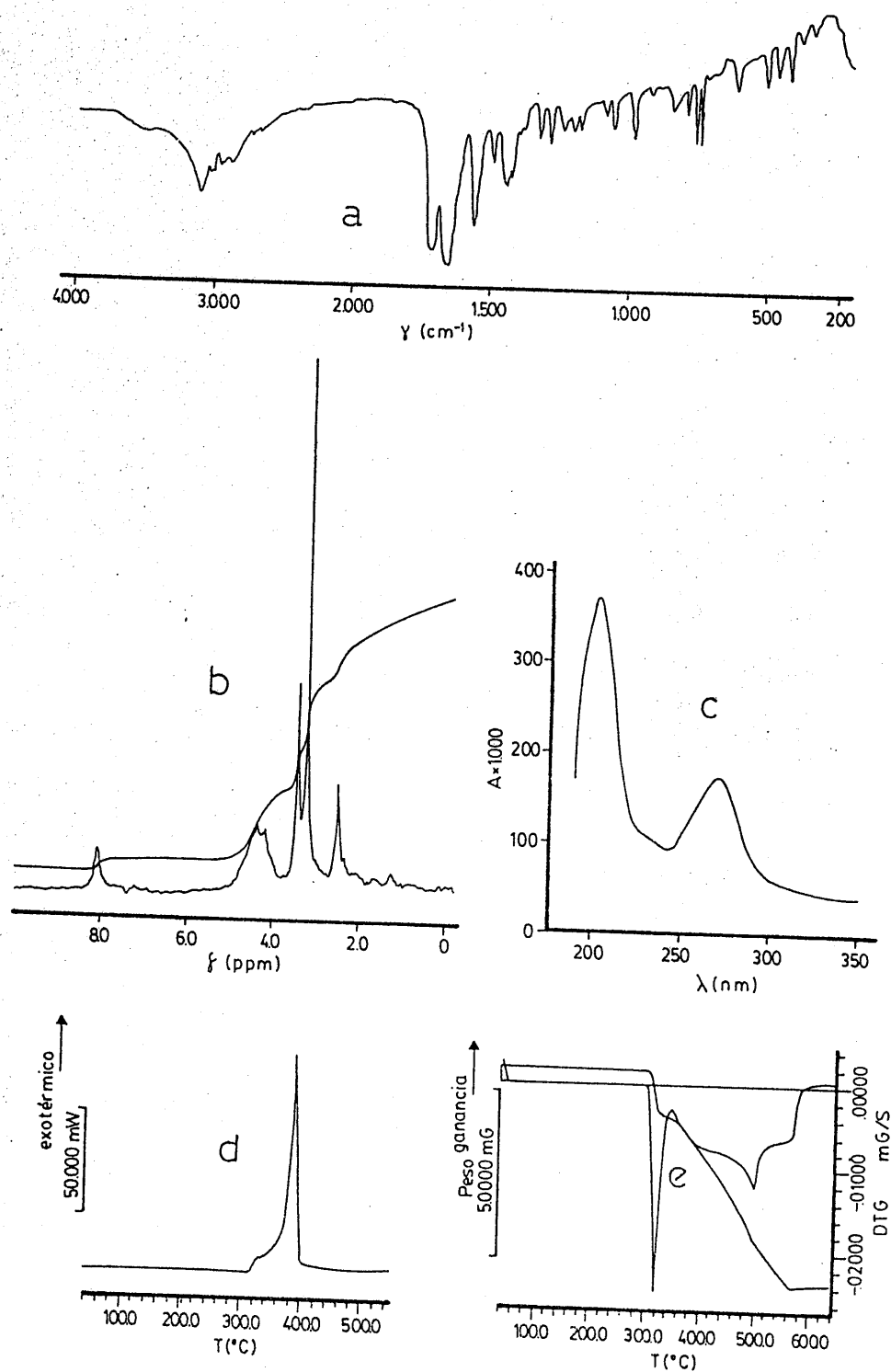


FIGURA 4.28.- $[\text{TH}]_2\text{PdCl}_2$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.C.-Sistema Cu^{2+}/TH , en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido cristalino de color verde, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=29,9%; H=3,1%; N=19,8%; Cl=25,1%; Cu=11,5%; O(por dif.)=10,6%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{CuCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=29,6%; H=3,2%; N=19,7%; Cl=25,0%; Cu=11,2%; O(por dif.)=11,3%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr . Para estudiar la zona comprendida entre $650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	2,82 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	4,73 mg.	50-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Los valores obtenidos han sido:

$\chi_g \cdot 10^6$ (u.c.g.s.g ⁻¹)	2,07	2,91	3,97
T(K)	293	206	151

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.29.

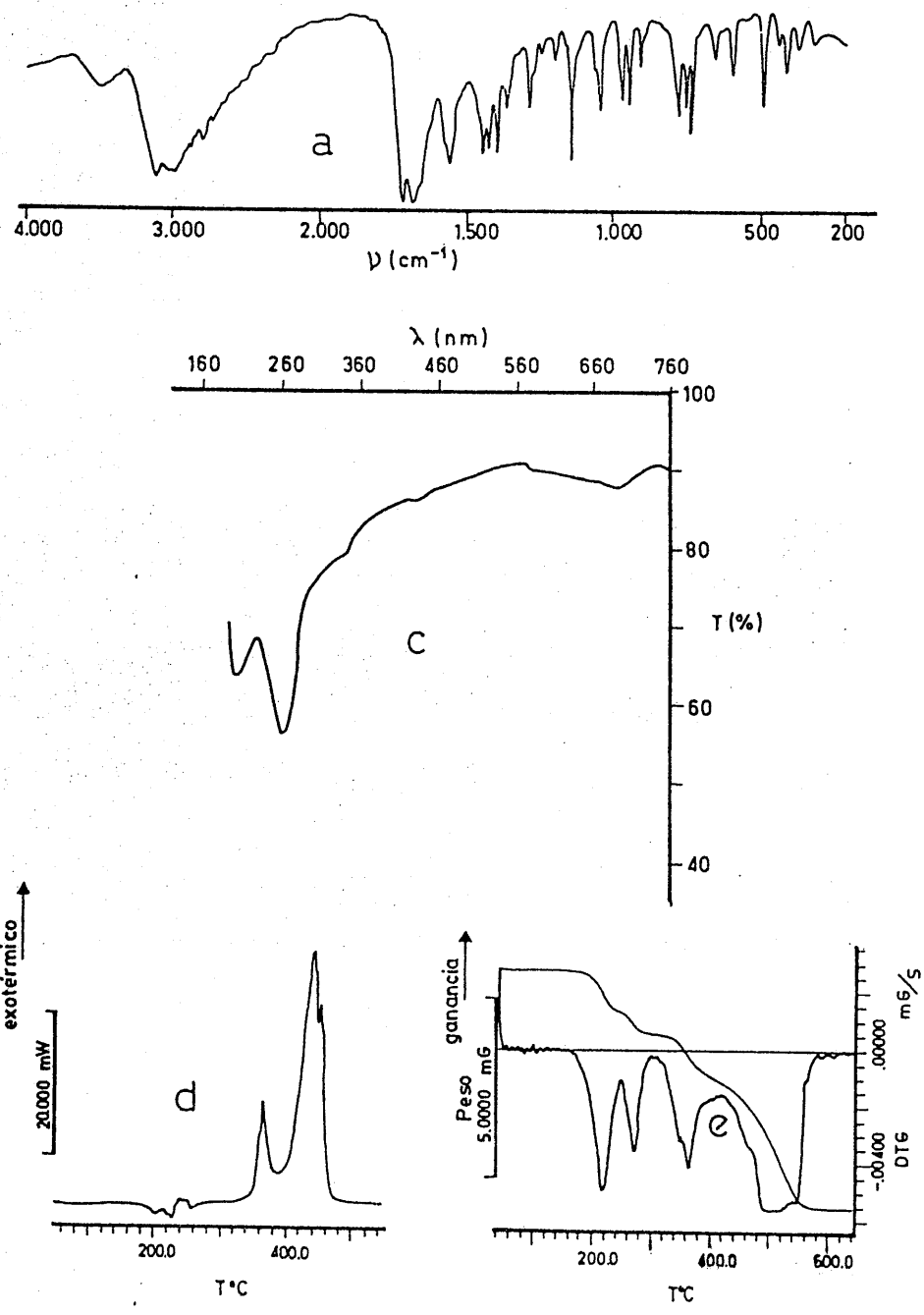


FIGURA 4.29.- $[\text{TH}_2]_2\text{CuCl}_4$. a) Espectro I.R. c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.C'.-Sistema Cu^{2+} /TH, en medio etanólico ácido

El estudio del sólido cristalino de color rojo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=33,7%; H=3,7%; N=21,8%; Cl=14,4%; Cu=12,9%; O(por dif.)=13,5%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_5\text{CuCl}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=32,8%; H=3,5%; N=21,8%; Cl=13,8%; Cu=12,4%; O(por dif.)=15,7%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	9,26 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	6,32 mg.	50-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

No se pudo realizar debido a la poca cantidad de muestra disponible.

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.30.

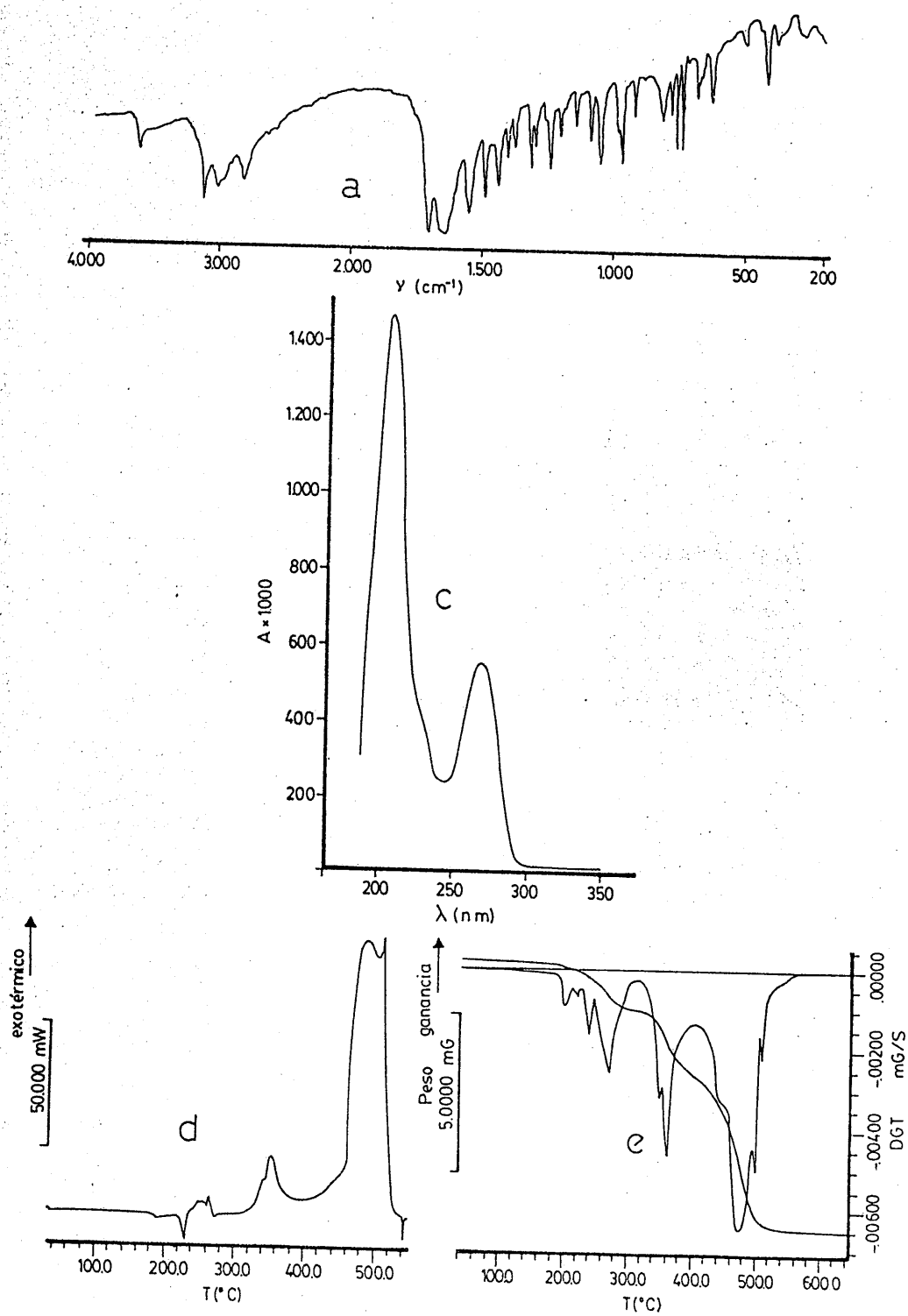


FIGURA 4.30.- $[\text{TH}]_2\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.D.-Sistema Au³⁺/TH, en medio HCl 0,24 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.D, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=16,5%; H=1,7%; N=10,9%; Cl=27,1%; Au=39,2%; O(por dif.)=4,6%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_7H_9N_4O_2AuCl_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=16,2%; H=1,7%; N=10,8%; Cl=27,3%; Au=37,9%; O(por dif.)=6,1%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa de la fase sólida aislada.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	6°C.min. ⁻¹	0,83 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	13,75 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.31.

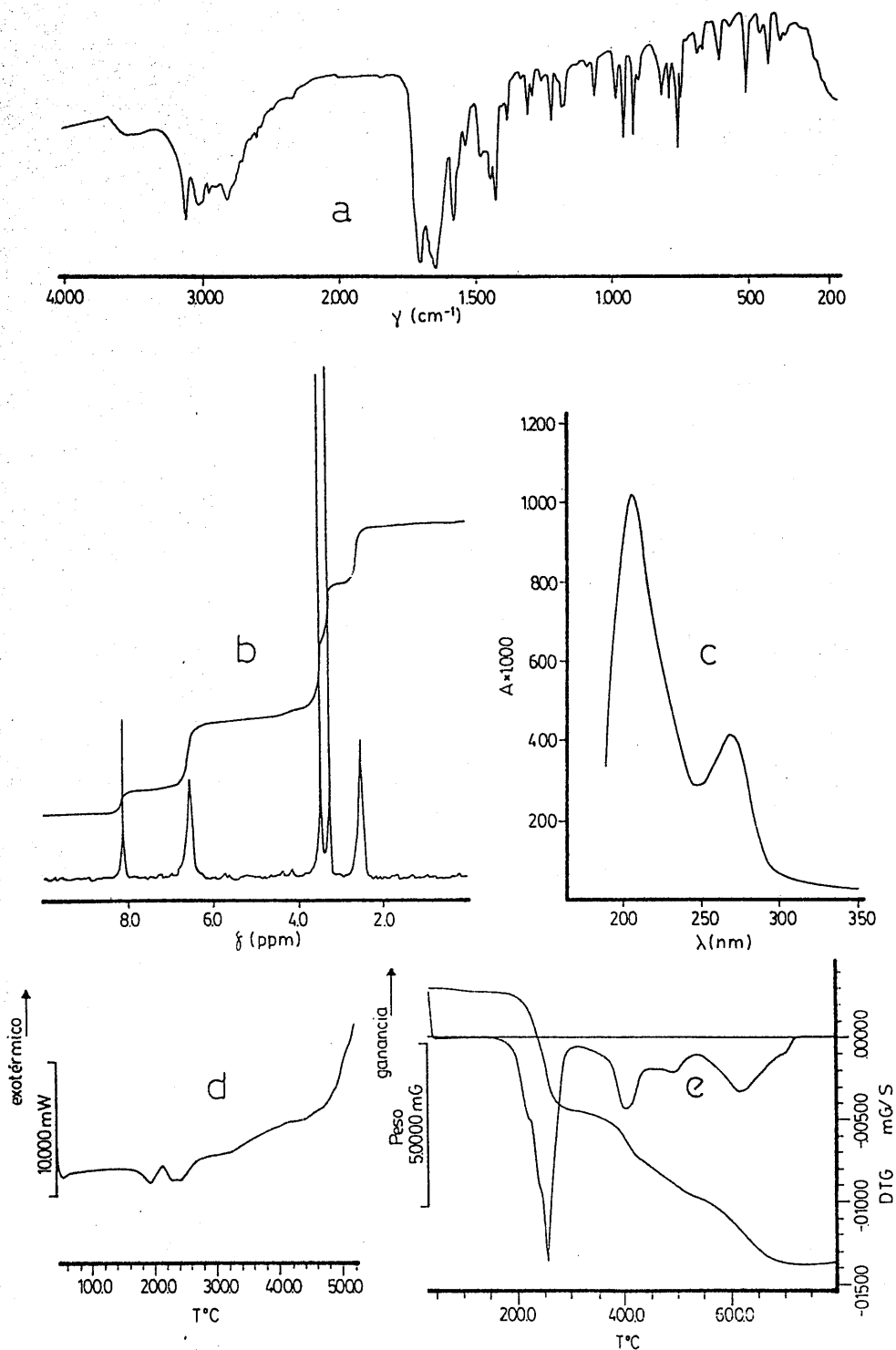


FIGURA 4.31.- $[\text{TH}_2]\text{AuCl}_4$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.E.-Sistema Cd^{2+} /TH, en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares blancos, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.E, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=18,7%; H=2,5%; N=13,0%; Cl=24,7%; Cd=23,9%; O(por dif.)=17,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{CdCl}_3$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=19,3%; H=3,0%; N=12,8%; Cl=24,4%; Cd=25,8%; O(por dif.)=14,7%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	2,43 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	8,03 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.32.

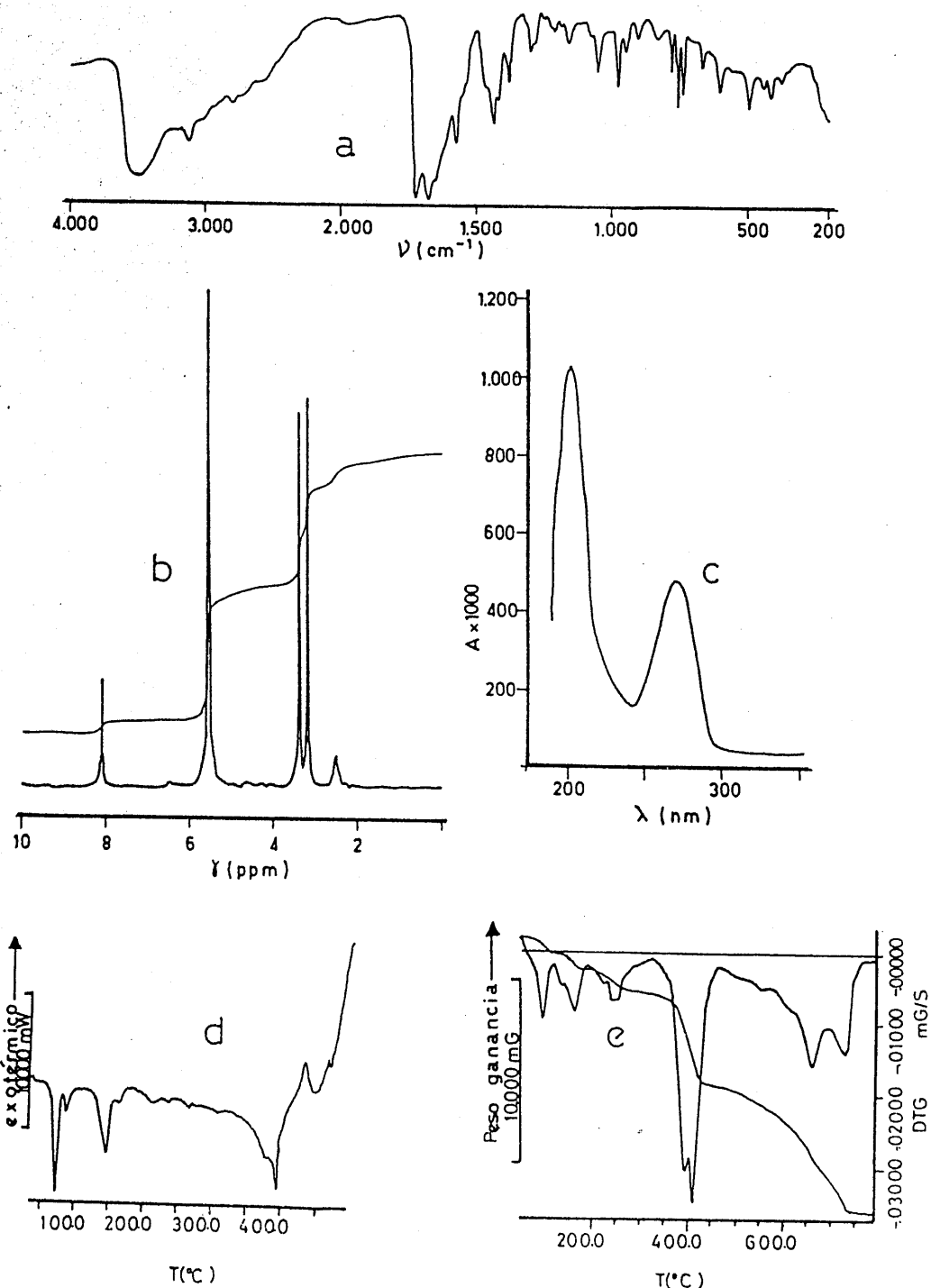


FIGURA 4.32.- $[\text{TH}_2]\text{CdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.F.-Sistema Hg^{2+}/TH , en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido cristalino incoloro, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.F., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=16,7%; H=1,8%; N=11,1%; Cl=----%; Hg=----%; O(por dif.)=---%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_3$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=17,2%; H=1,8%; N=11,5%; Cl=21,8%; Hg=41,1%; O(por dif.)=6,6%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	4,53 mg.	50-300°C	Dinámica
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	23,50 mg.	50-520°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.33.

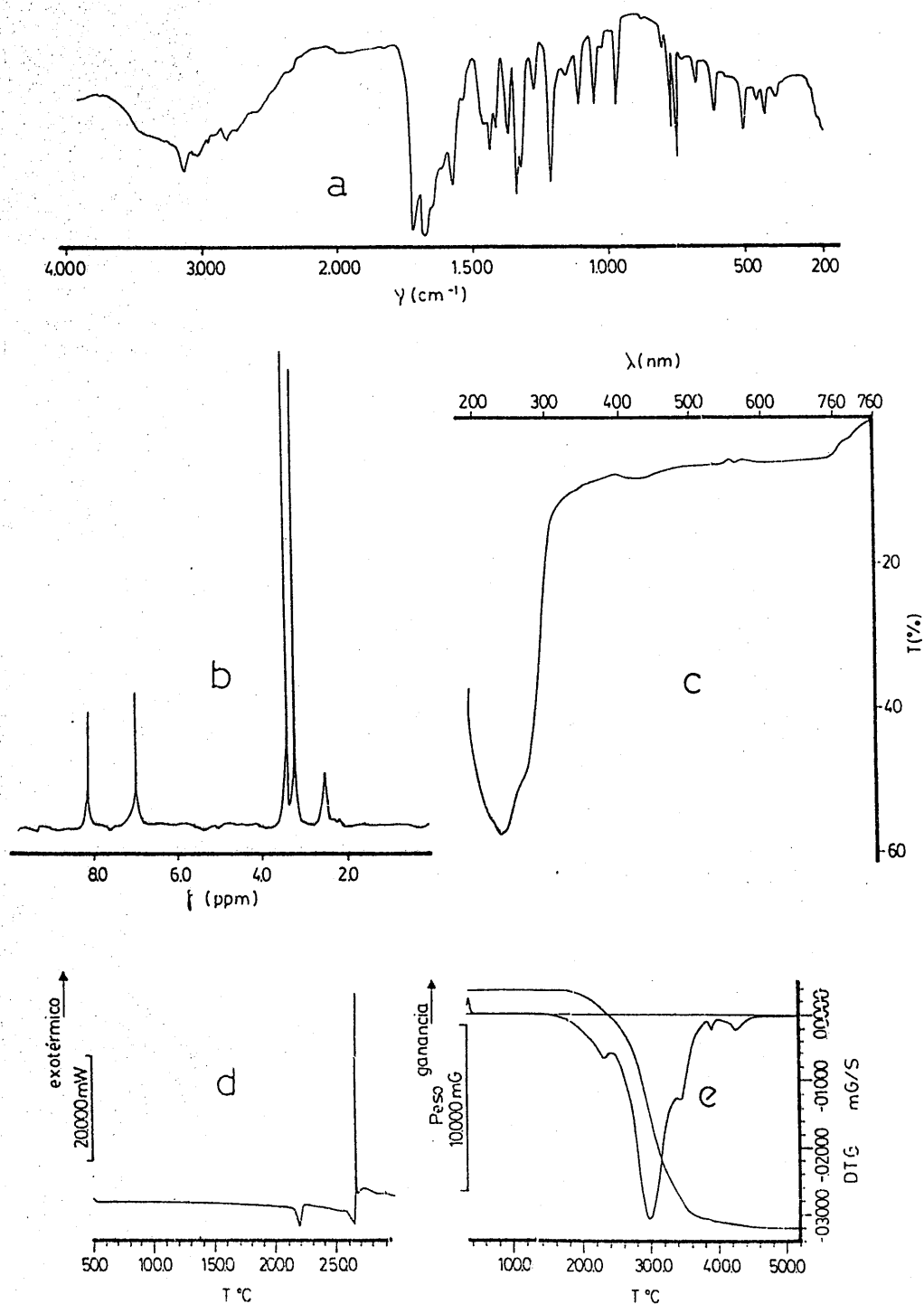


FIGURA 4.33.- $[\text{TH}_2]\text{HgCl}_3$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.1.G.-Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{TH}$, en medio HNO_3 2,5 N

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.1.G., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=13,8%; H=1,0%; N=11,1%; -----%; Hg=-----%; O(por dif.)=-----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5\text{Hg}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=13,1%; H=1,1%; N=10,9%; -----%; Hg=62,5%; O(por dif.)=12,4%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado/ D_2O .

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,85 mg.	50-350°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	8,50 mg.	50-600°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.34.

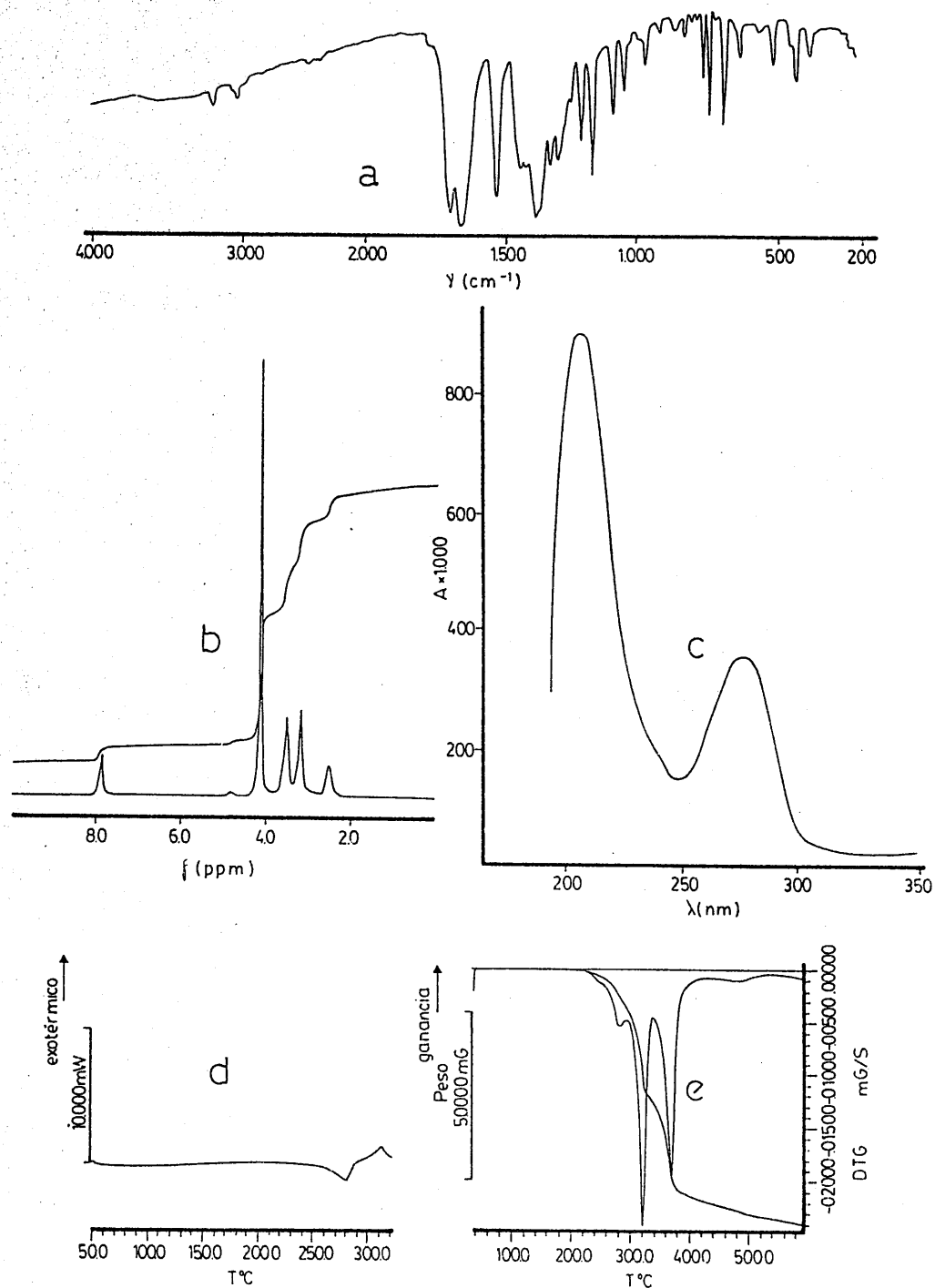


FIGURA 4.34.- $|\text{Hg}_2\text{T}|\text{NO}_3$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.2.A.-Sistema Cd²⁺/TH, en medio hidroalcohólico neutro

El estudio del sólido cristalino incoloro, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.2.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=31,6%; H=4,0%; N=20,6%; -----; Cd=19,4%; O(por dif.)=24,4%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{14}H_{22}N_8O_8Cd$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,0%; H=4,0%; N=20,6%; -----; Cd=20,7%; O(por dif.)=23,7%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	3,93 mg.	50-500°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	9,70 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.35.

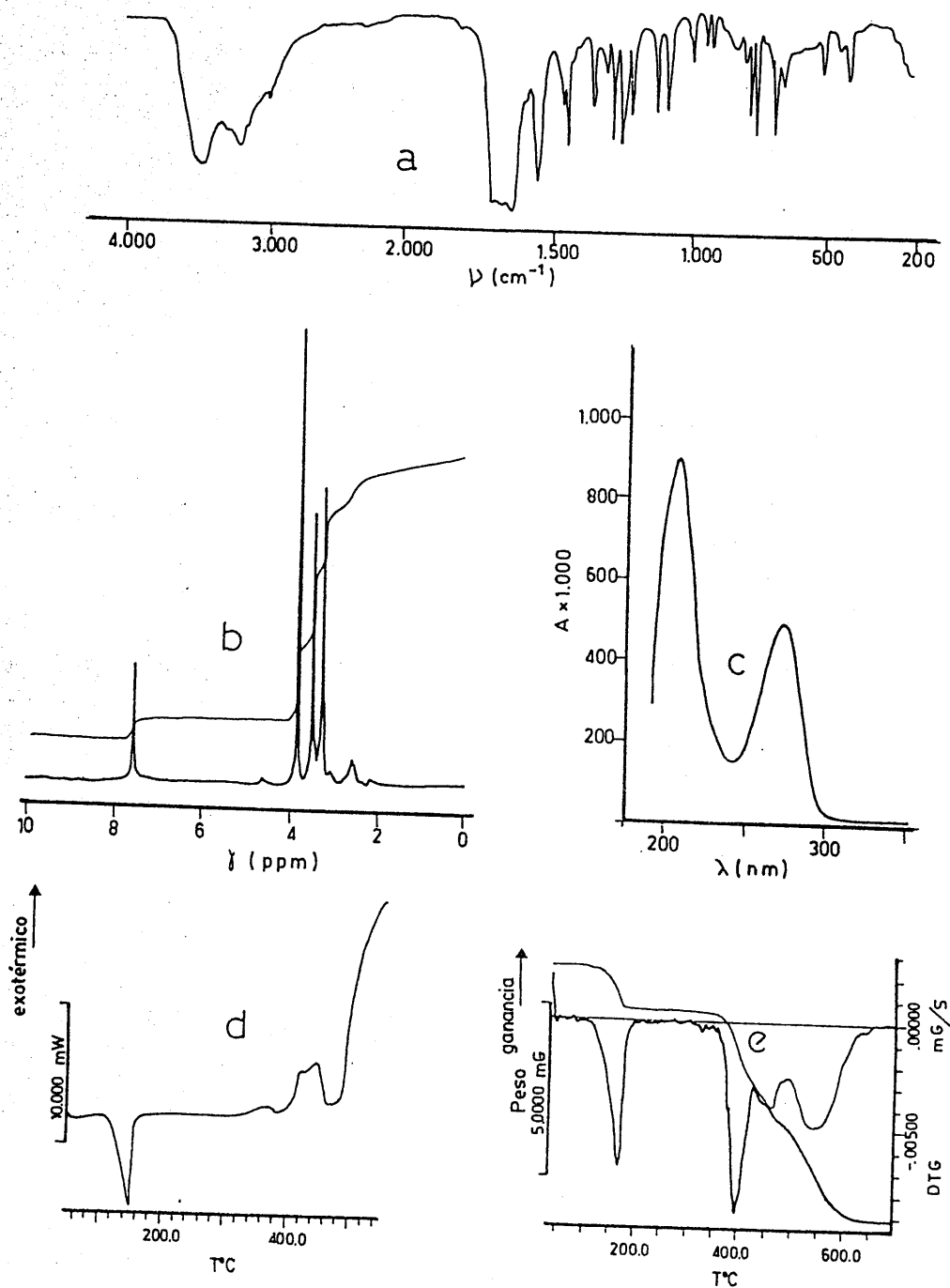


FIGURA 4.35.- $\text{CdT}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.2.B.-Sistema Hg^{2+} /TH, en medio hidroalcohólico neutro

El estudio del sólido formado por cristales aciculares blancos, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.2.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=18,9%; H=1,7%; N=12,4%; Cl=----%; Hg=----%; O(por dif.)=----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=18,6%; H=1,8%; N=12,4%; Cl=15,7%; Hg=44,4%; O(por dif.)=7,1%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante, polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	2,54 mg.	50-300°C	Dinámica
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	6,19 mg.	50-520°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.36.

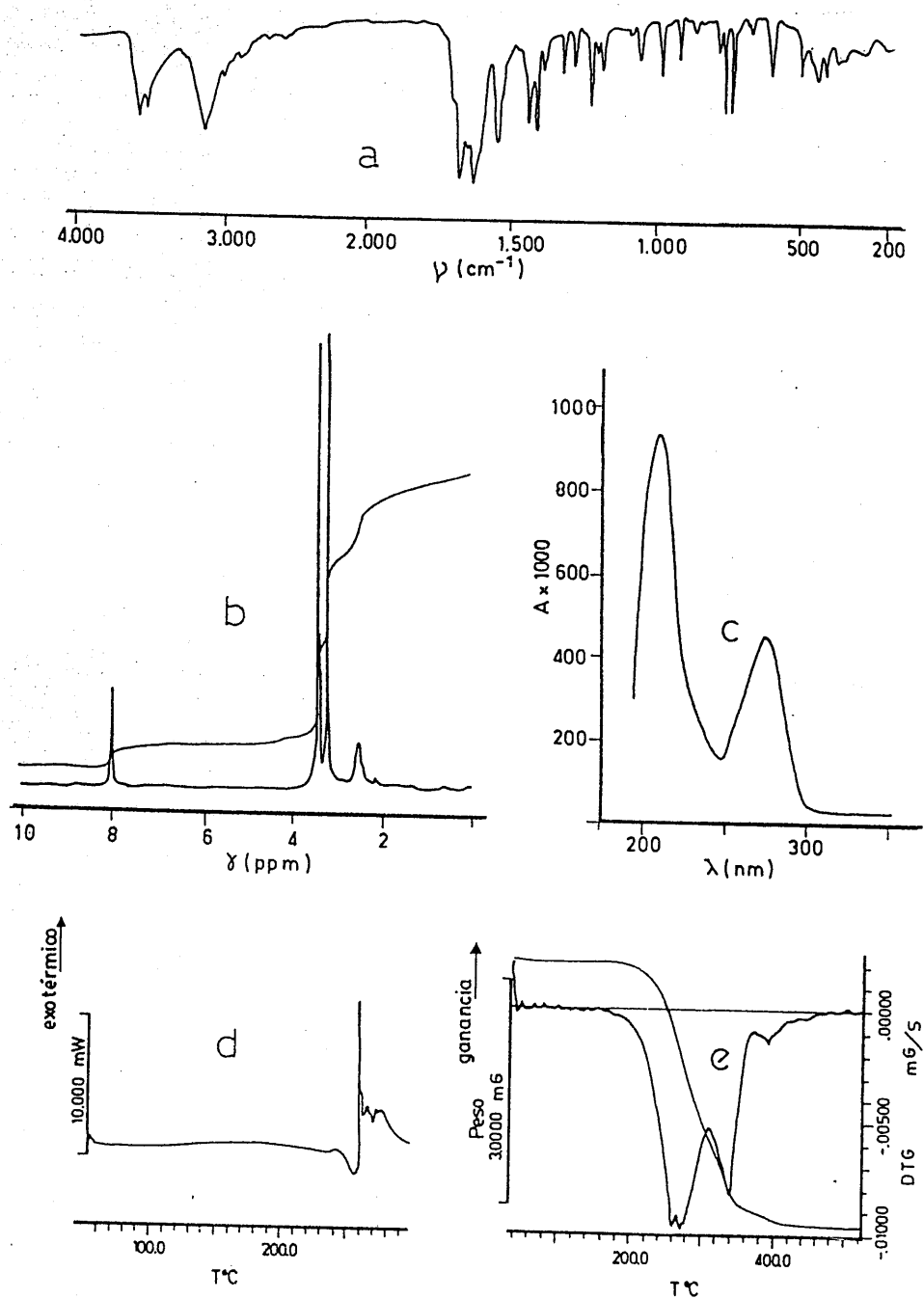


FIGURA 4.36.-[TH]HgCl₂. a) Espectro I.R. b) Espectro de 1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.2.B'.-Sistema Hg^{2+} /TH, en medio hidroalcohólico neutro (aguas madres)

El estudio del sólido cristalino incoloro, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.2.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=19,9%; H=1,9%; N=13,0%; Cl=----%; Hg=----%; O(por dif.)=----.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{HgCl}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=19,4%; H=2,1%; N=12,9%; Cl=8,2%; Hg=46,3%; O(por dif.)=11,1%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	3,55 mg.	50-320°C	Dinámica
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	11,25 mg.	50-550°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.37.

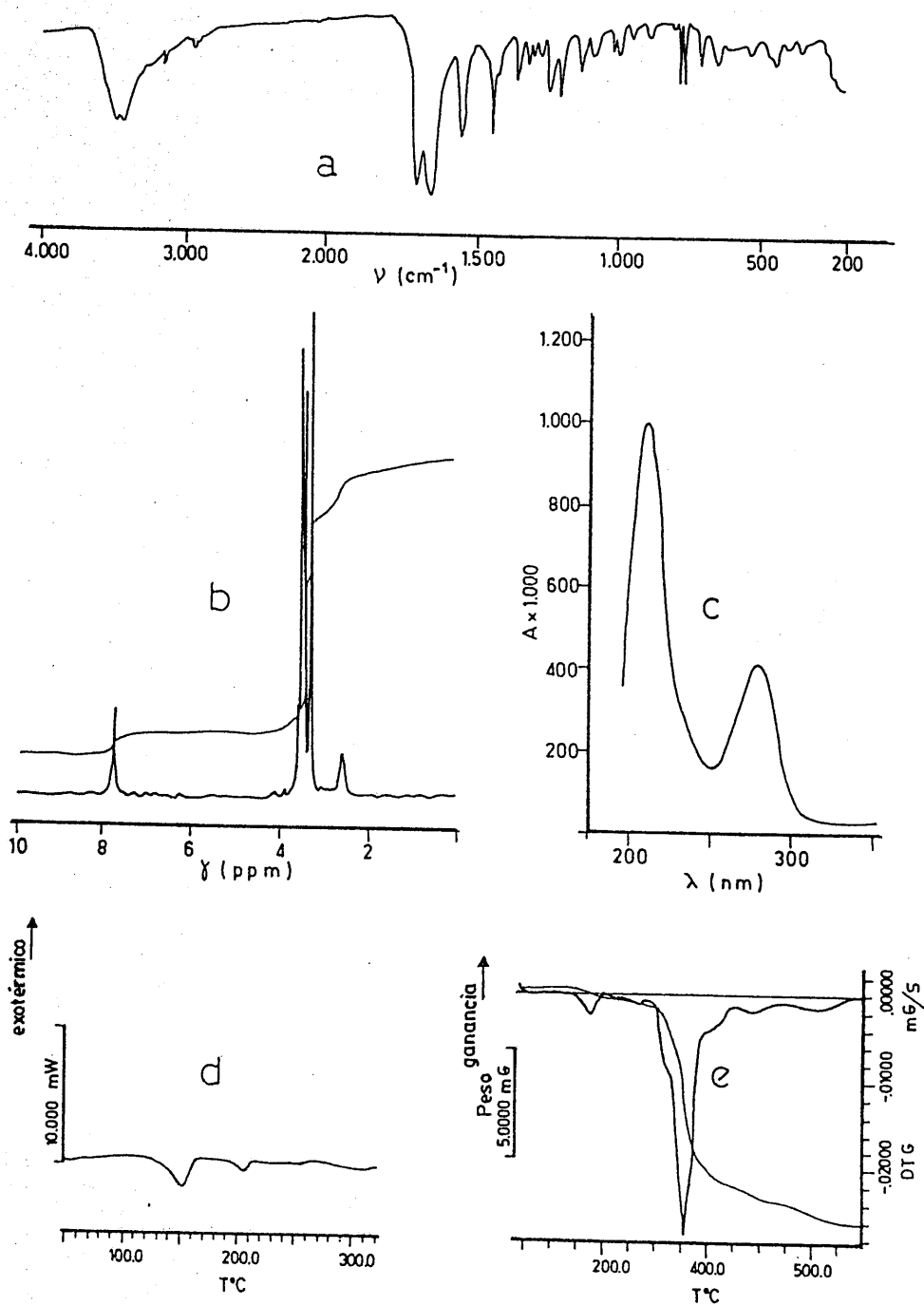


FIGURA 4.37.- $\text{HgTCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.3.A.-Sistema Co^{2+}/TH , en medio NH_4OH 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color rosa, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.3.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=35,3%; H=4,2%; N=23,6%; -----%; Co=12,8%; O(por dif.)=24,1%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_7\text{Co}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=35,7%; H=4,2%; N=23,8%; -----%; Co=12,5%; O(por dif.)=23,8%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Co^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,33 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	6,85 mg.	50-550°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Los valores obtenidos han sido:

$\chi_g \cdot 10^6$ (u.c.g.s.g ⁻¹)	19,0	26,2	34,1	57,6
T(K)	293	206	151	77

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.38.

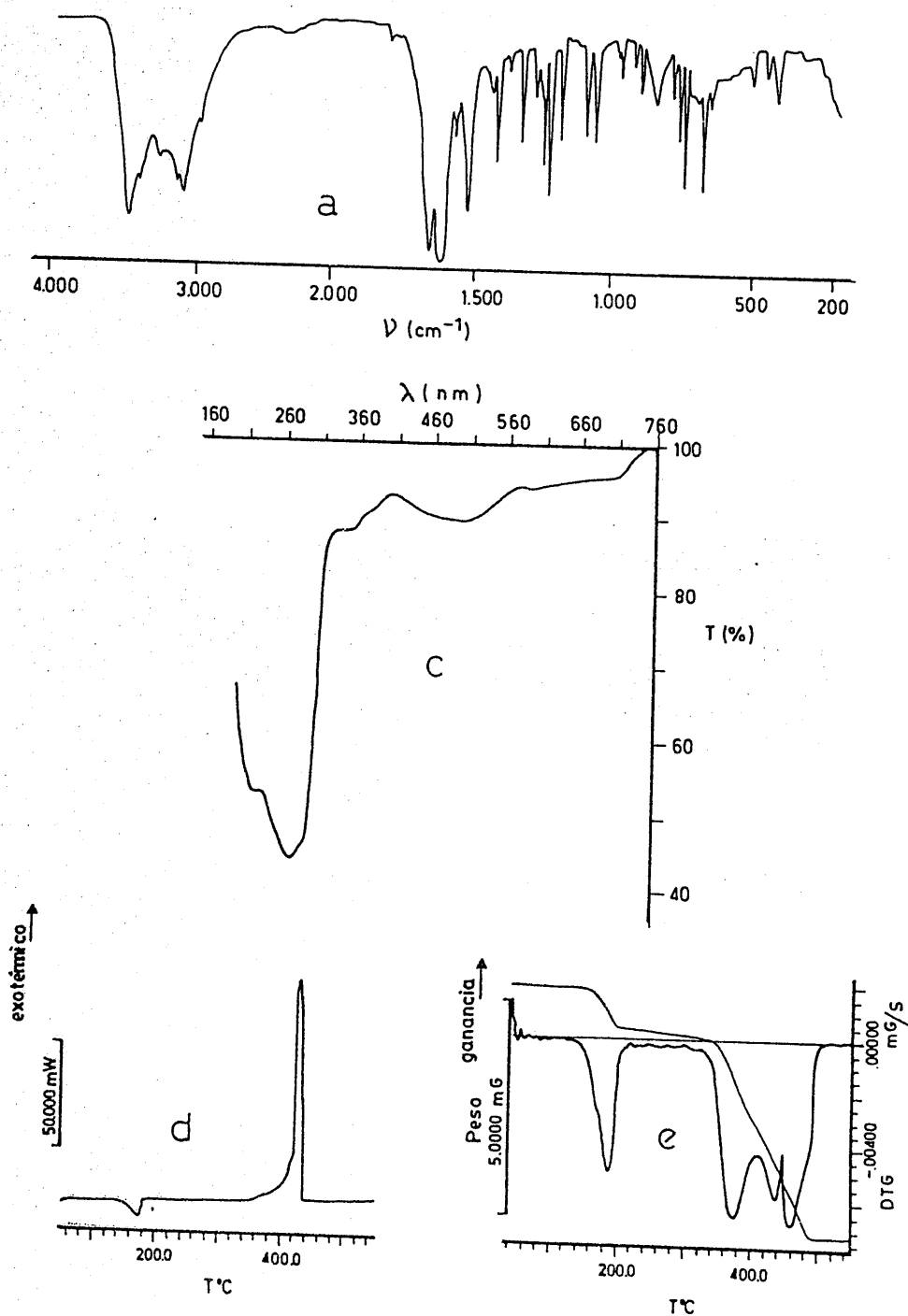


FIGURA 4.38.- $\text{CoT}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.3.B.-Sistema Cu^{2+}/TH , en medio NH_4OH 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color azul-violáceo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.3.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=35,0%; H=4,8%; N=30,0%; -----%; Cu=13,7%; O(por dif.)=16,6%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{Cu}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=35,5%; H=4,6%; N=29,6%; -----%; Cu=13,4%; O(por dif.)=16,9%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	2,22 mg.	50-500°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	8,62 mg.	50-850°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Los valores obtenidos han sido:

$\chi_g \cdot 10^6$ (u.c.g.s.g ⁻¹)	3,13	4,24	5,57	9,98
T(K)	294	206	151	77

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.39.

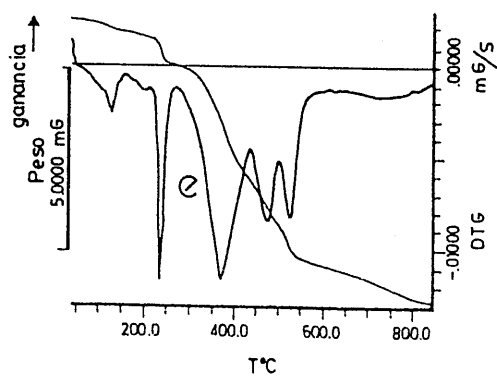
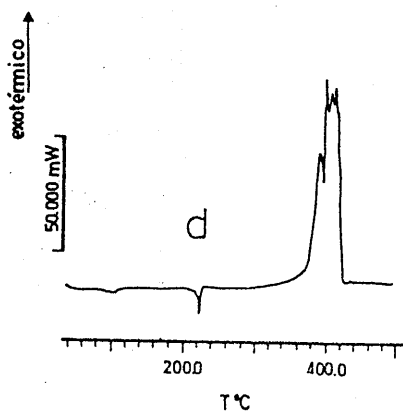
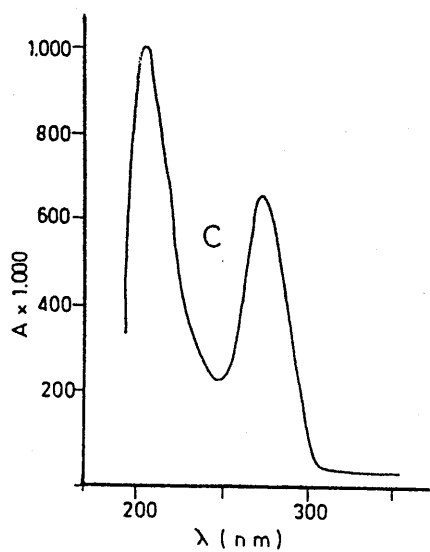
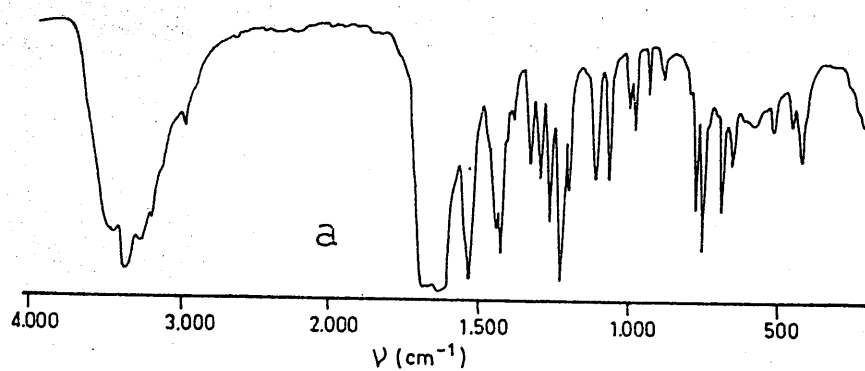


FIGURA 4.39.- $\text{CuT}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.3.C.-Sistema Ag^+/TH , en medio NH_4OH 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.3.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=28,1%; H=2,7%; N=18,7%; ---% ; Ag=35,1%; O(por dif.)=15,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=27,6%; H=2,9%; N=18,4%; ---% ; Ag=35,4%; O(por dif.)=15,7%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se pudo registrar debido a la escasa solubilidad del compuesto.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	5,04 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	9,29 mg.	50-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.40.

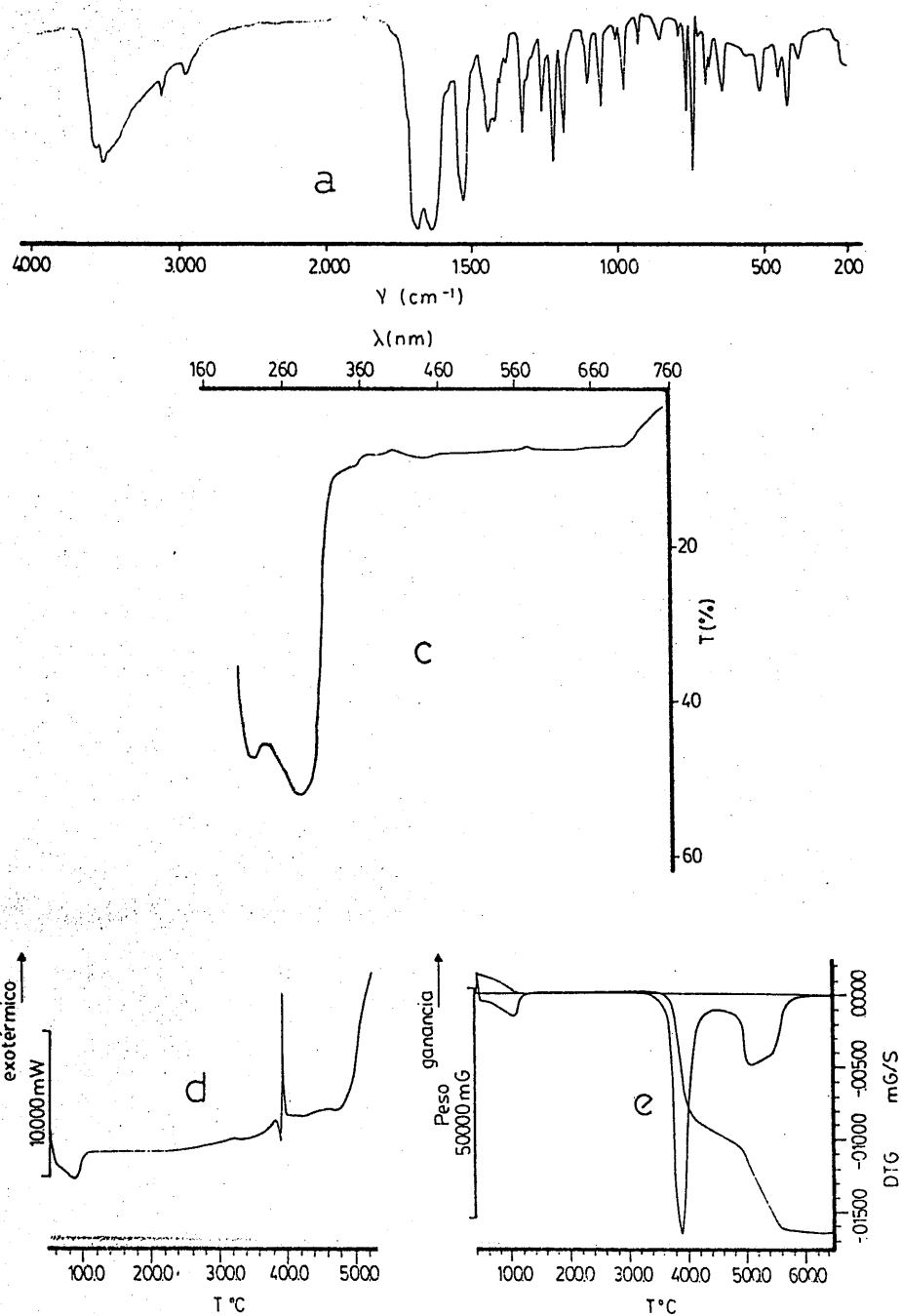


FIGURA 4.40.- $\text{AgT} \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.3.D.-Sistema Zn^{2+}/TH , en medio NH_4OH 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.3.D., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=37,1%; H=4,2%; N=31,1%; ---% ; Zn=12,9%; O(por dif.)=14,7%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{14}H_{20}N_{10}O_4Zn$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=36,7%; H=4,4%; N=30,6%; ---% ; Zn=14,3%; O(por dif.)=14,0%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro 1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de $BaSO_4$.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,86 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	12,56 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.41.

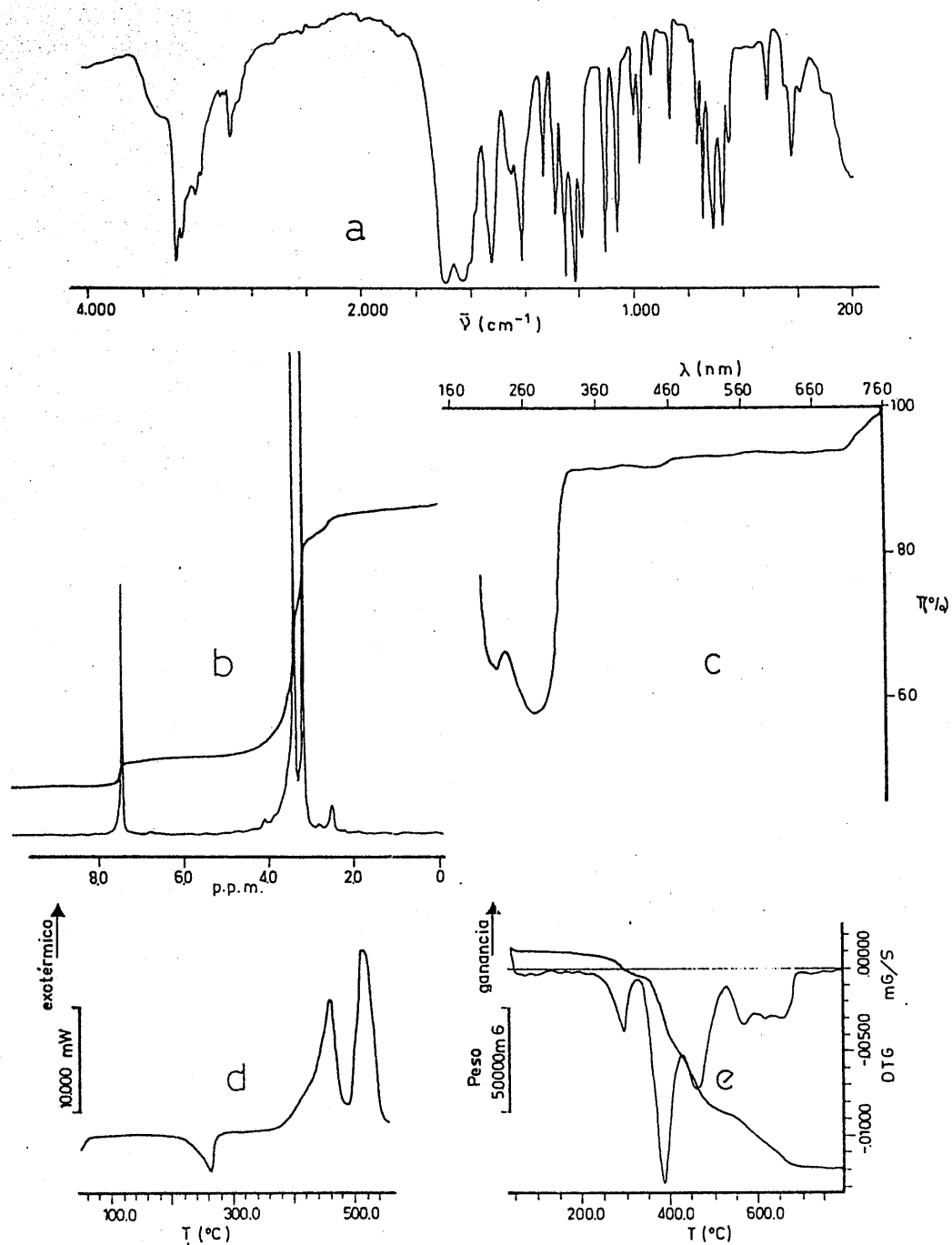


FIGURA 4.41.- $\text{ZnT}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.2.3.E.-Sistema Cd^{2+}/TH , en medio NH_4OH 7M

El estudio del sólido cristalino de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.3.E., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=32,2%; H=4,3%; N=23,0%; ---% ; Cd=19,7%; O(por dif.)=20,9%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_9\text{O}_7\text{Cd}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,0%; H=4,2%; N=23,3%; ---% ; Cd=20,8%; O(por dif.)=20,7%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado, dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	5,10 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	8,80 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.42.

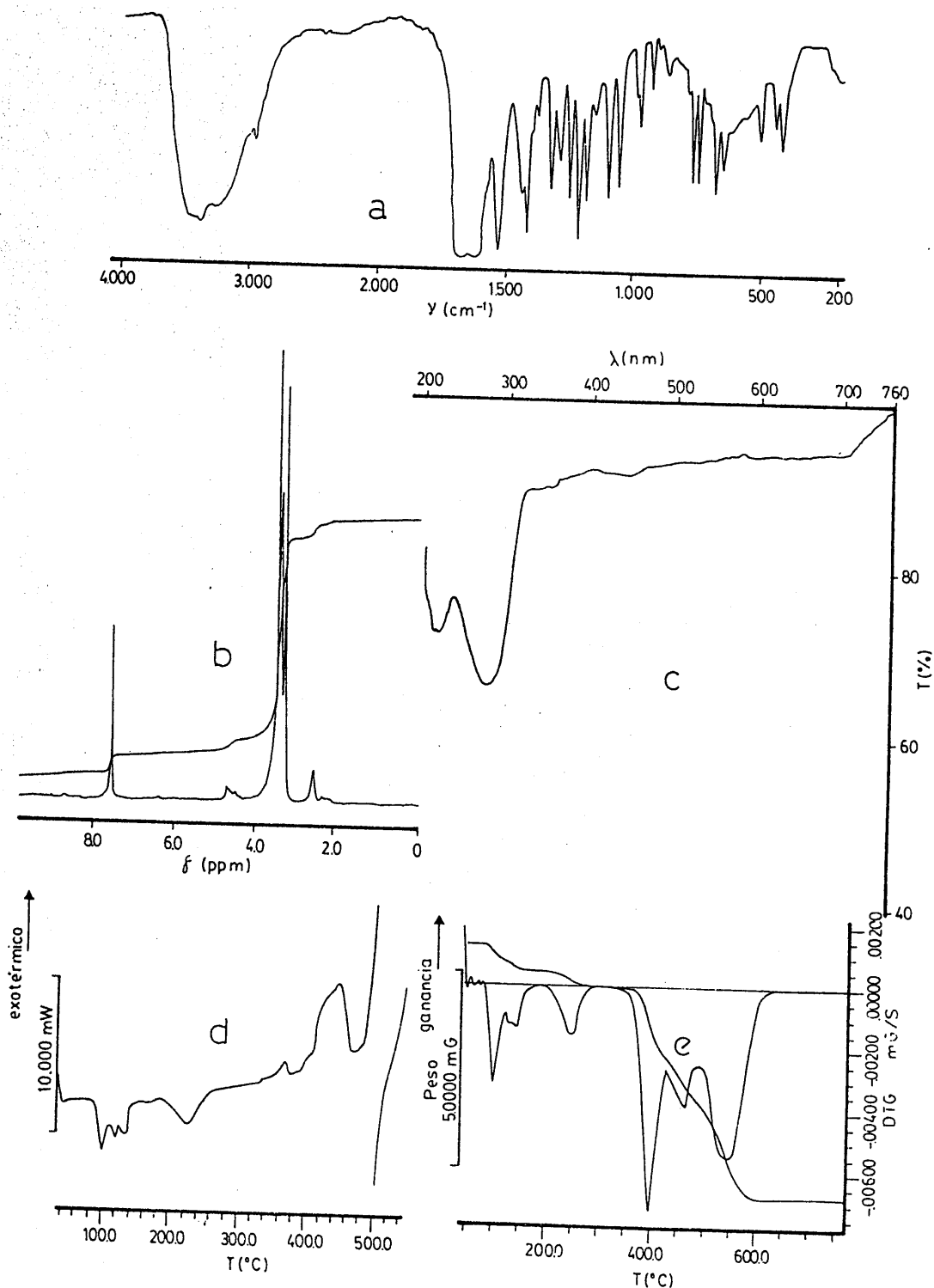


FIGURA 4.42.- $\text{CdT}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.3.-COMPUESTOS DE TEOBROMINA

4.3.3.1.A.-Sistema Pd²⁺/TBH, en medio HCl 2,4 N

El estudio del sólido cristalino de color pardo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.1.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=27,4%; H=3,0%; N=18,6%; Cl=23,3%; Pd=17,2%; O(por dif.)=10,5%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: C₁₄H₁₈N₈O₄PdCl₄, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=27,5%; H=2,9%; N=18,3%; Cl=23,3%; Pd=17,4%; O(por dif.)=10,6%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm⁻¹, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	2,79 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	8,51 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.43.

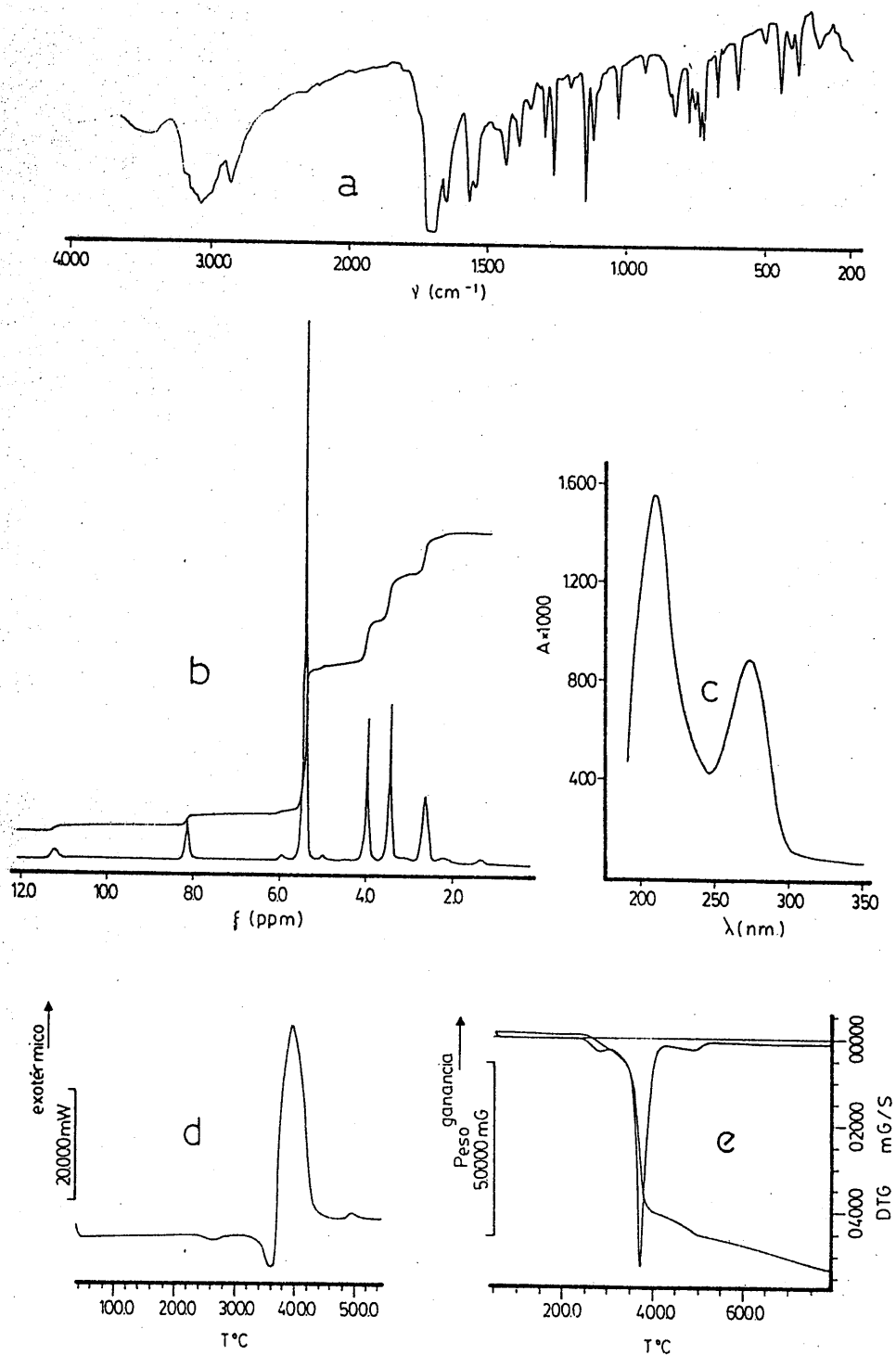


FIGURA 4.43.- $[\text{TBH}_2]_2\text{PdCl}_4$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.3.1.B.-Sistema Pd²⁺/TBH, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.1.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=30,8%; H=3,0%; N=20,7%; Cl=13,5%; Pd=19,4%; O(por dif.)=12,6%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: C₁₄H₁₆N₈O₄PdCl₂, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,3%; H=3,0%; N=20,8%; Cl=13,2%; Pd=19,8%; O(por dif.)=11,9%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm⁻¹, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	4,22 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	12,88 mg.	50-600°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.44.

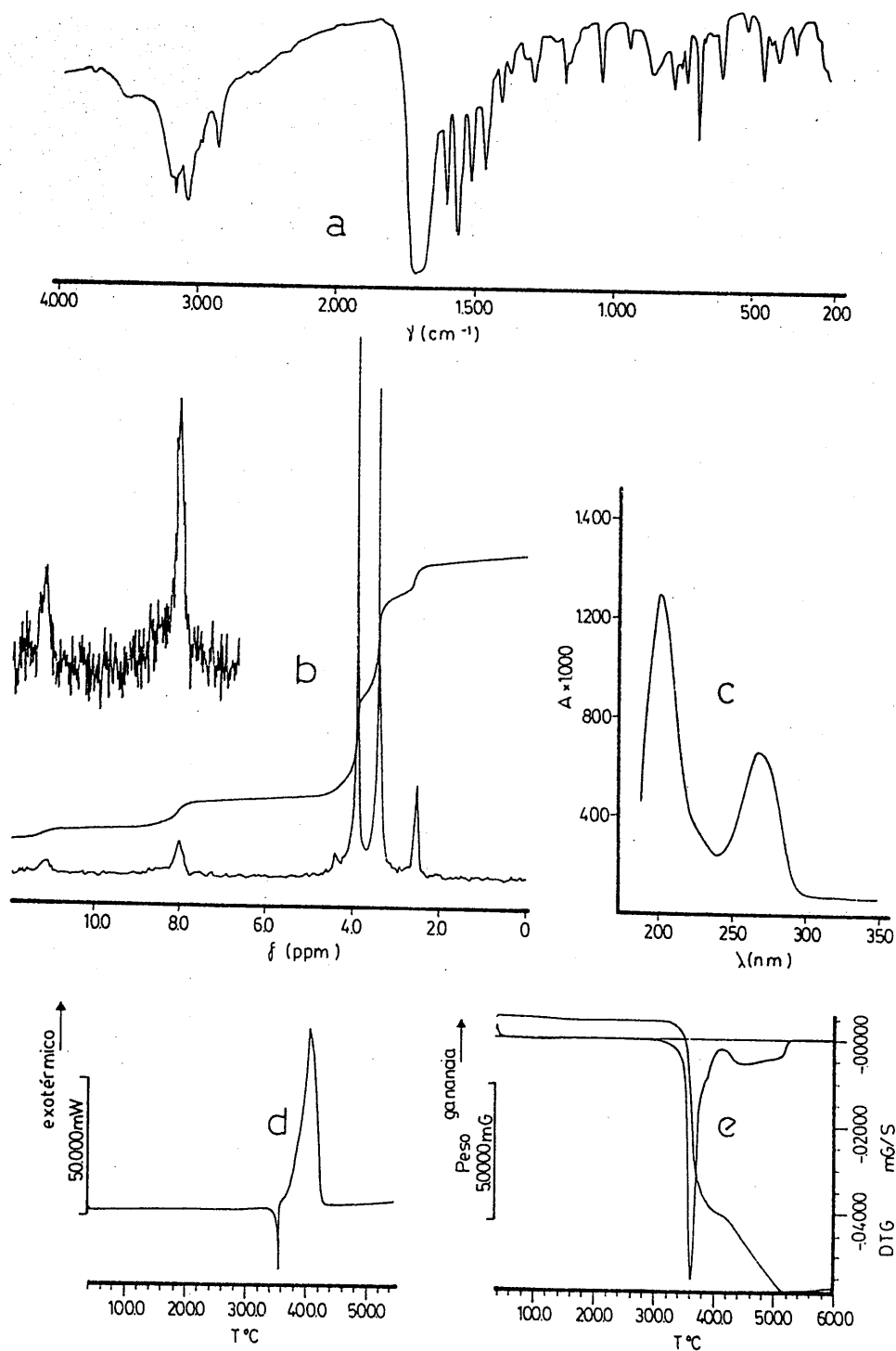


FIGURA 4.44.- $[\text{TBH}]_2\text{PdCl}_2$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.3.1.C.-Sistema Au^{3+} /TBH, en medio HCl 0,24 N

El estudio del sólido pulverulento amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.1.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=16,0%; H=1,7%; N=10,7%; Cl=27,9%; Au=39,1%; O(por dif.)=4,6%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{AuCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=16,1%; H=1,7%; N=10,8%; Cl=27,3%; Au=37,9%; O(por dif.)=6,2%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado/ D_2O .

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C}.\text{min.}^{-1}$	6,26 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$20^\circ\text{C}.\text{min.}^{-1}$	7,43 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.45.

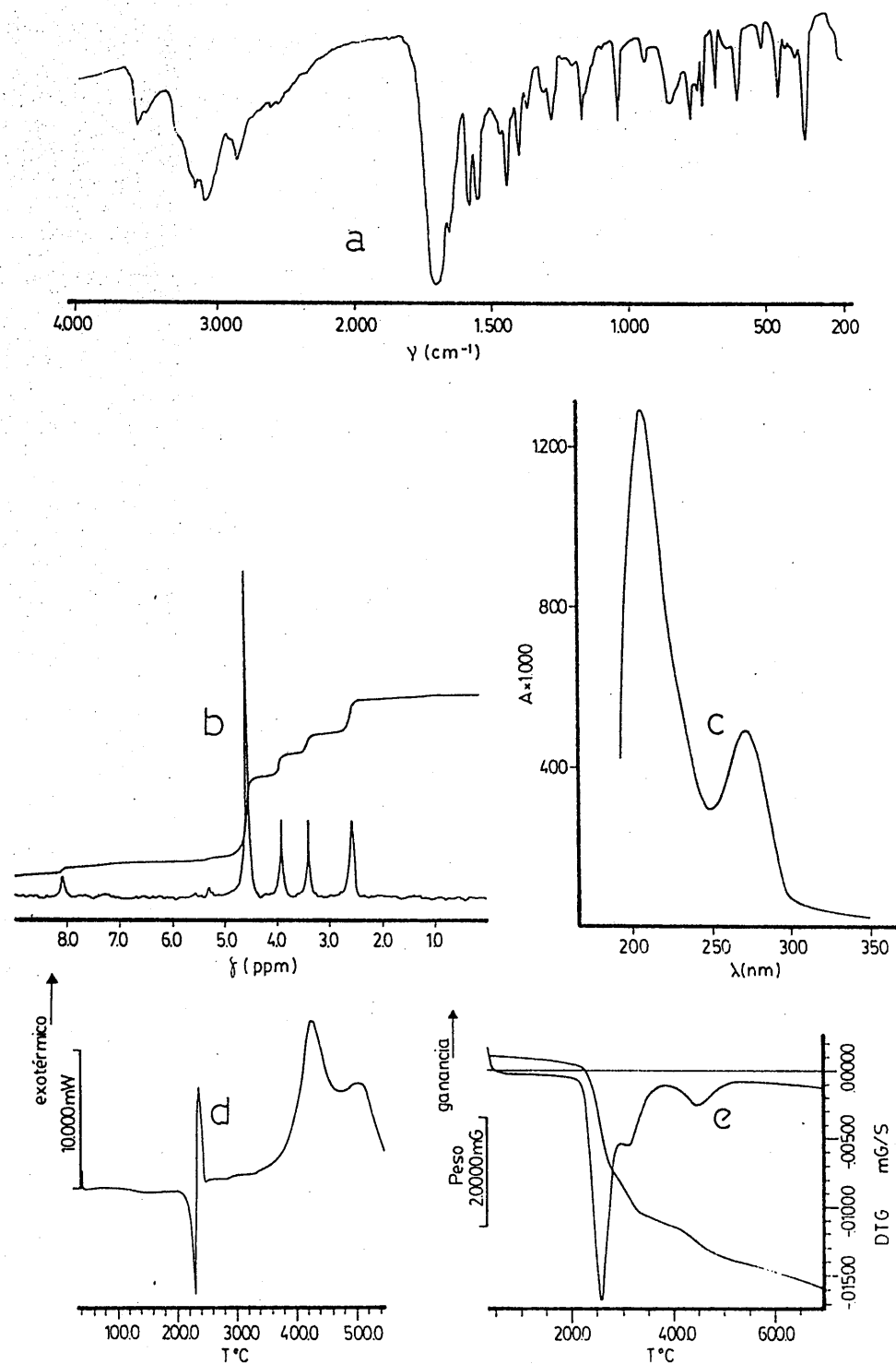


FIGURA 4.45.- $[\text{TBH}_2]\text{AuCl}_4$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.3.2.A.-Sistema Ag⁺/TBH, en medio acuoso neutro

El estudio del sólido formado por cristales aciculares incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.2.A, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=24,2%; H=2,6%; N=20,6%; ---% ; Ag=31,2%; O(por dif.)=21,4%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_7H_8N_5O_5Ag$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=24,0%; H=2,3%; N=20,0%; ---% ; Ag=30,8%; O(por dif.)=22,9%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,40 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	5,81 mg.	50-750°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.46.

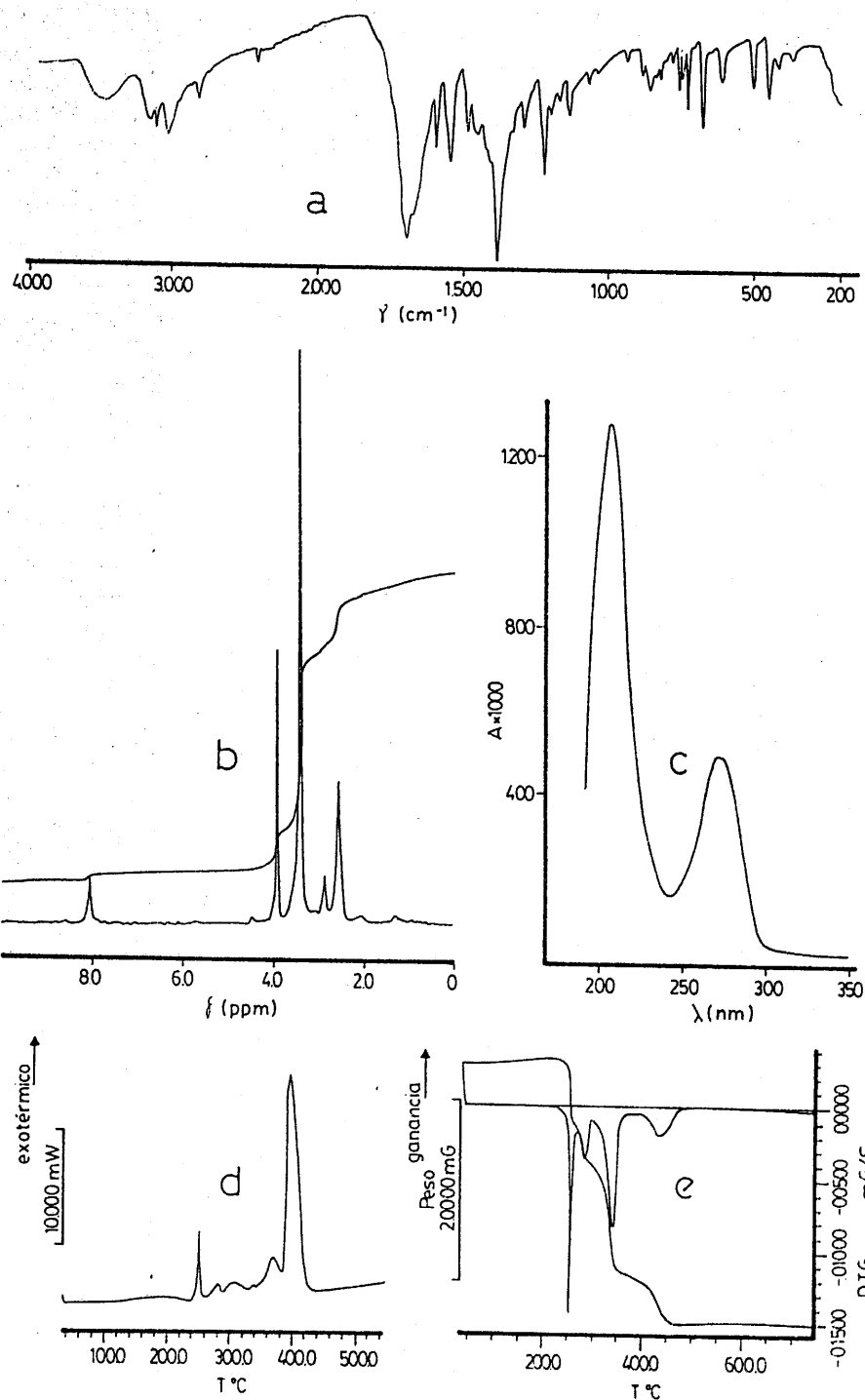


FIGURA 4.46.- $[\text{Ag}(\text{TBH})|\text{NO}_3$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.3.2.B.-Sistema Hg^{2+} /TBH, en medio acuoso neutro

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.2.B, ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=26,2%; H=2,9%; N=18,0%; Cl=----%; Hg=----%; O(por dif.)=----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{HgCl}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=26,6%; H=2,5%; N=17,7%; Cl=11,2%; Hg=31,8%; O(por dif.)=10,2%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1,75 mg.	50-300°C	Dinámica
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	6,96 mg.	50-550°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.47.

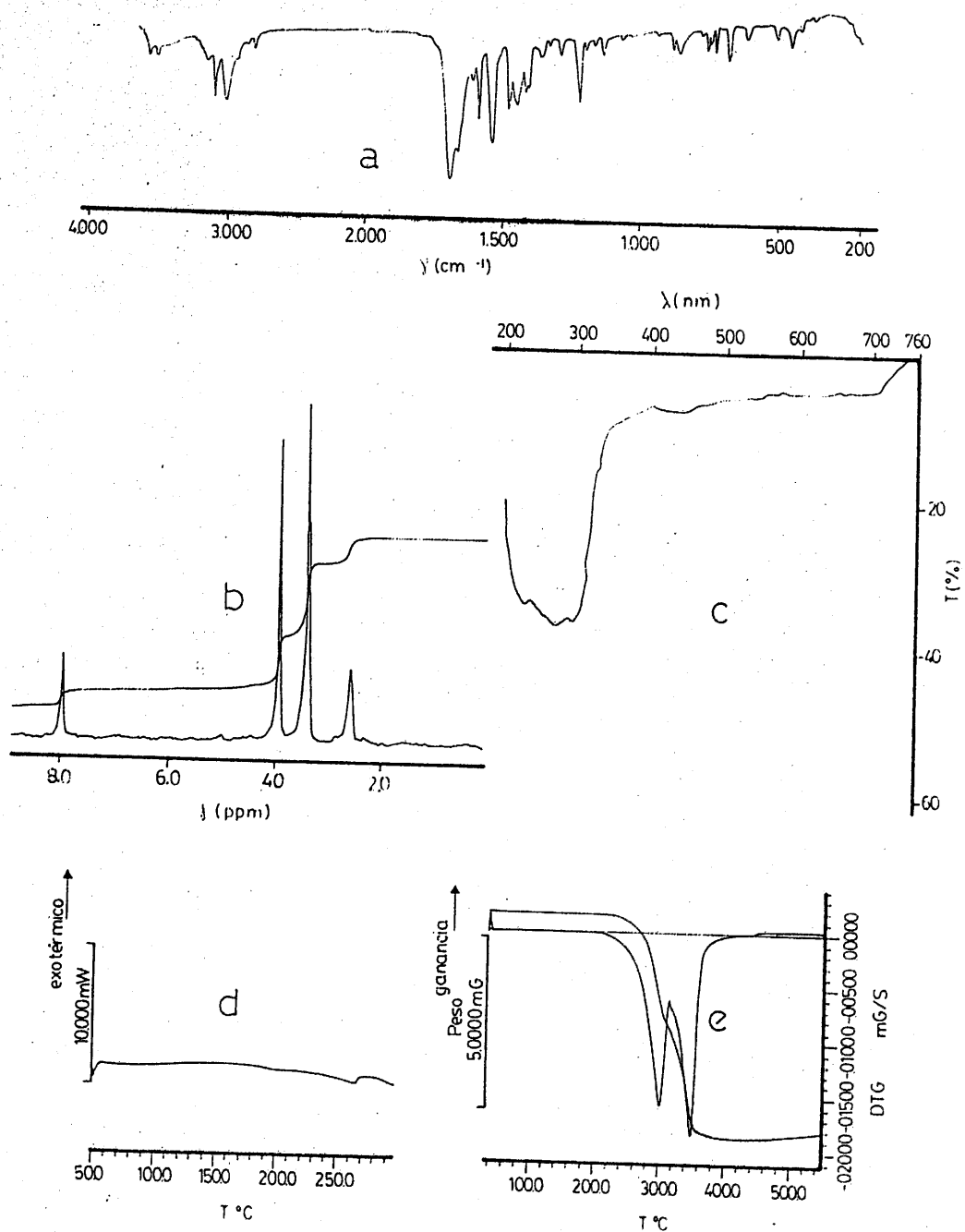


FIGURA 4.47.- $\text{Hg}(\text{TBH})_2\text{Cl}_2$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.3.3.A.-Sistema Ag^+ /TBH, en medio NH_4OH 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.3.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=25,8%; H=2,9%; N=17,4%; Cl=----%; Ag=33,7%; O(por dif.)=20,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=26,0%; H=3,4%; N=17,3%; ---% ; Ag=33,4%; O(por dif.)=79,9%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$10^\circ\text{C}.\text{min.}^{-1}$	2,34 mg.	35-500°C	Estática
A.T.G.	$20^\circ\text{C}.\text{min.}^{-1}$	5,67 mg.	35-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.48.

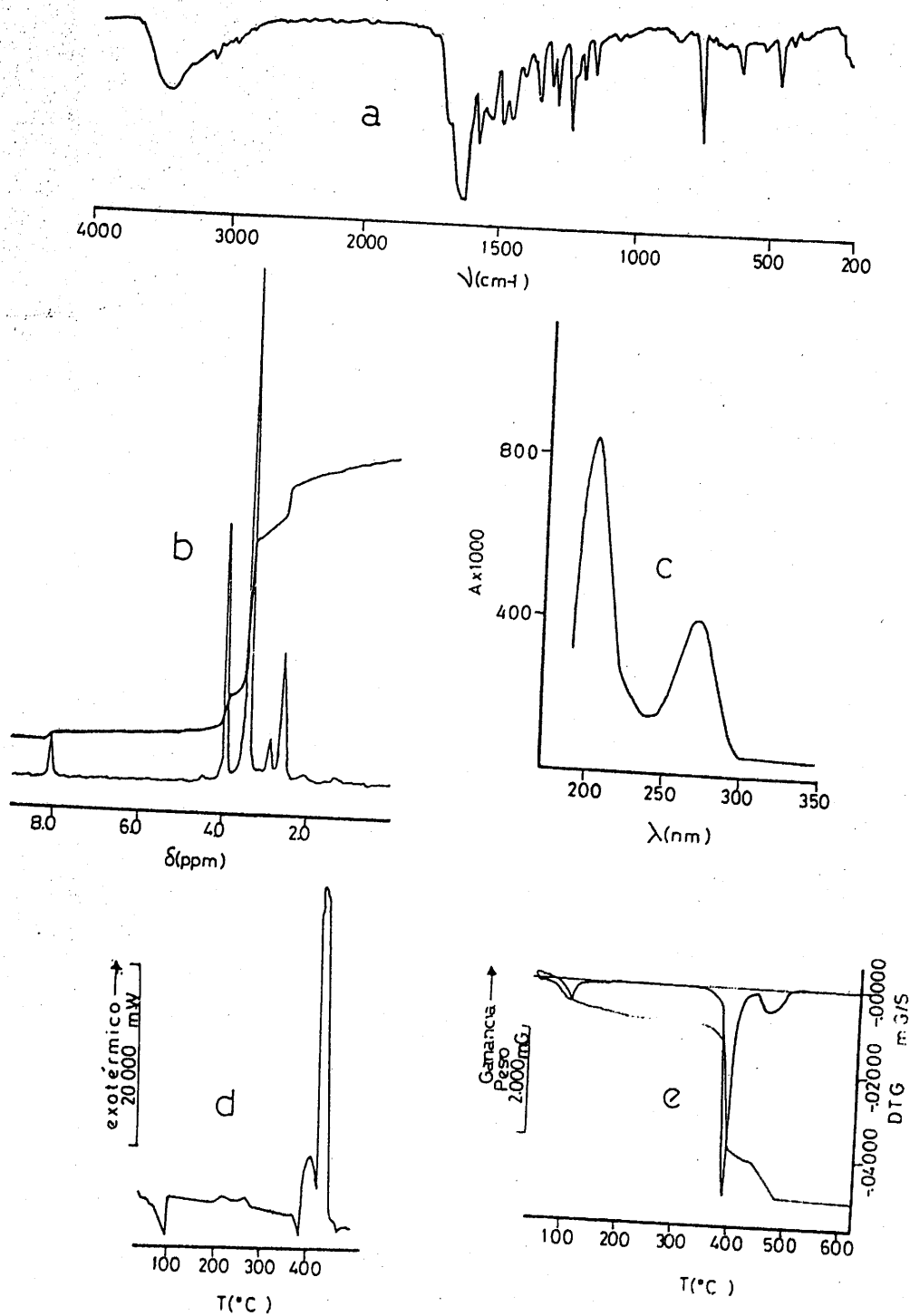
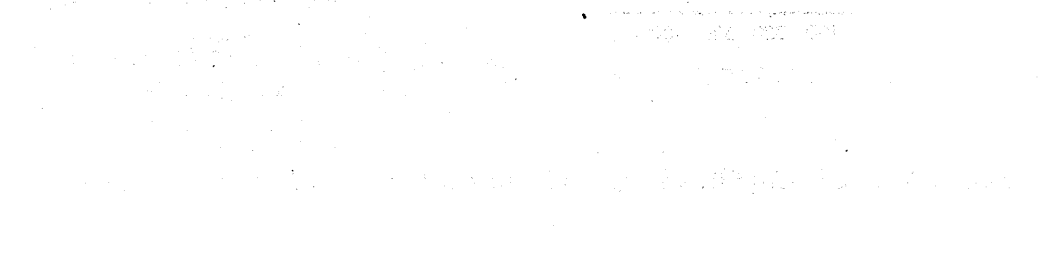
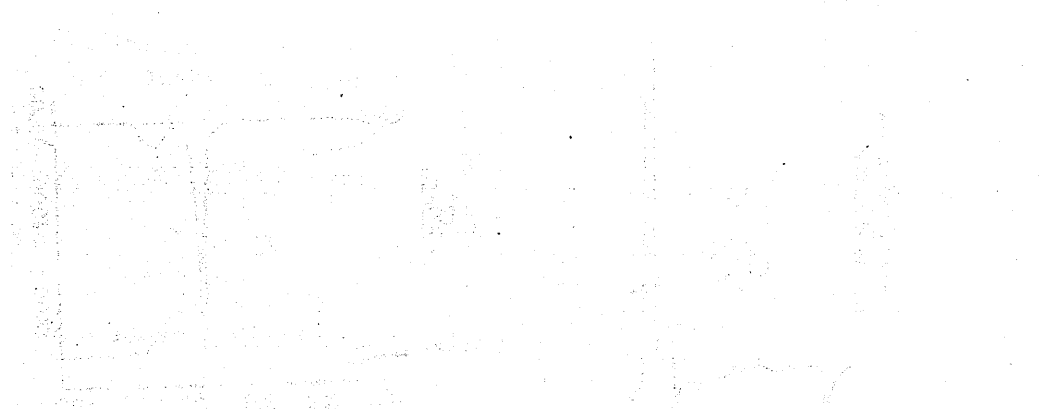
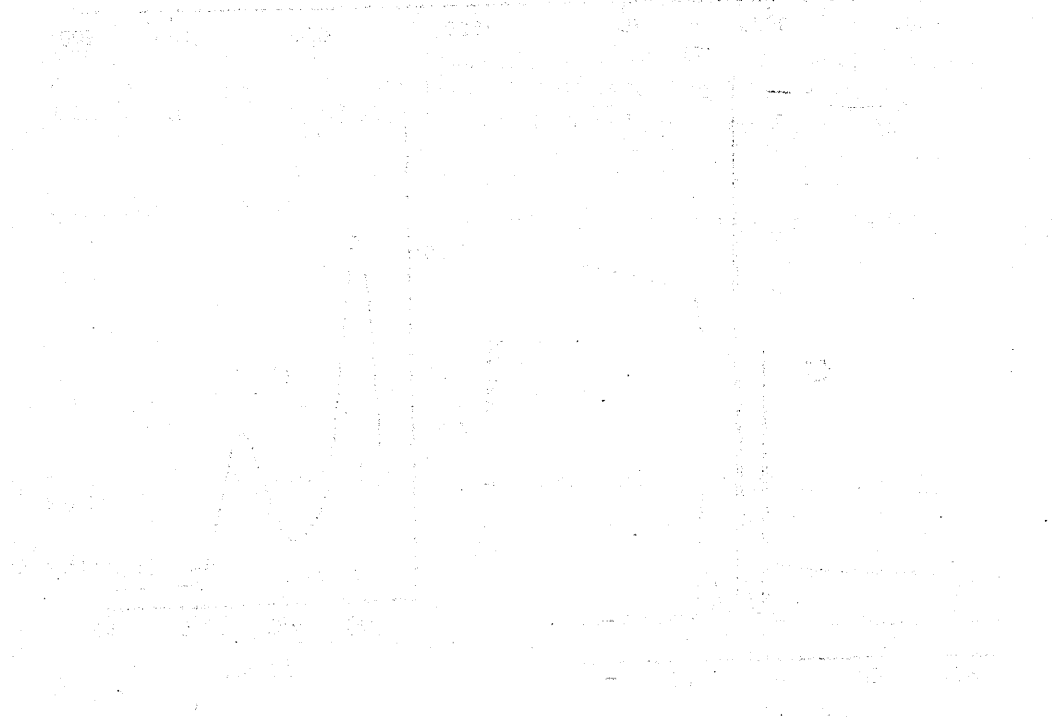


FIGURA 4.48.- $\text{AgTB} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.



4.3.4.-COMPUESTOS DE 3,8-DIMETILXANTINA

4.3.4.1.A.-Sistema Pd²⁺/DMH, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.1.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=30,3%; H=2,9%; N=20,3%; Cl=12,8%; Pd=19,8%; O(por dif.)=13,9%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: C₁₄H₁₆N₈O₄PdCl₂, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,3%; H=3,0%; N=20,8%; Cl=13,2%; Pd=19,8%; O(por dif.)=11,9%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm⁻¹, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado/D₂O.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	1,24 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	8,92 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.49.

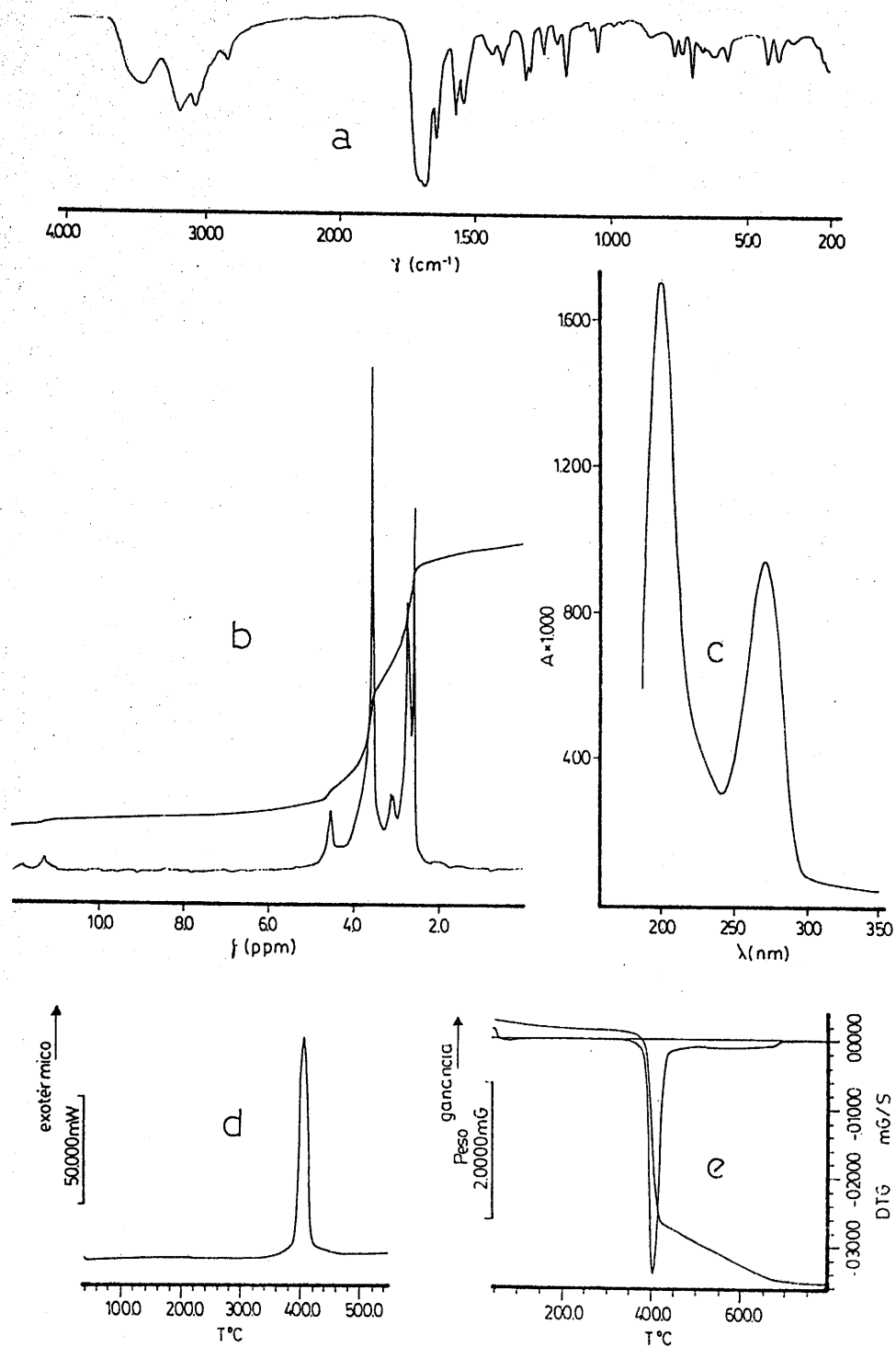


FIGURA 4.49.- $[\text{DMH}]_2\text{PdCl}_2$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.4.1.B.-Sistema Cu^{2+} /DMH, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido formado por cristales de color pardo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.1.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=26,9%; H=4,1%; N=18,7%; Cl=23,1%; Cu=10,4%; O(por dif.)=16,8%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_7\text{CuCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=27,0%; H=3,9%; N=18,0%; Cl=22,8%; Cu=10,2%; O(por dif.)=18,1%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	5,61 mg.	50-500°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	4,78 mg.	50-520°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

No se pudo realizar debido a la poca cantidad de muestra disponible.

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.50.

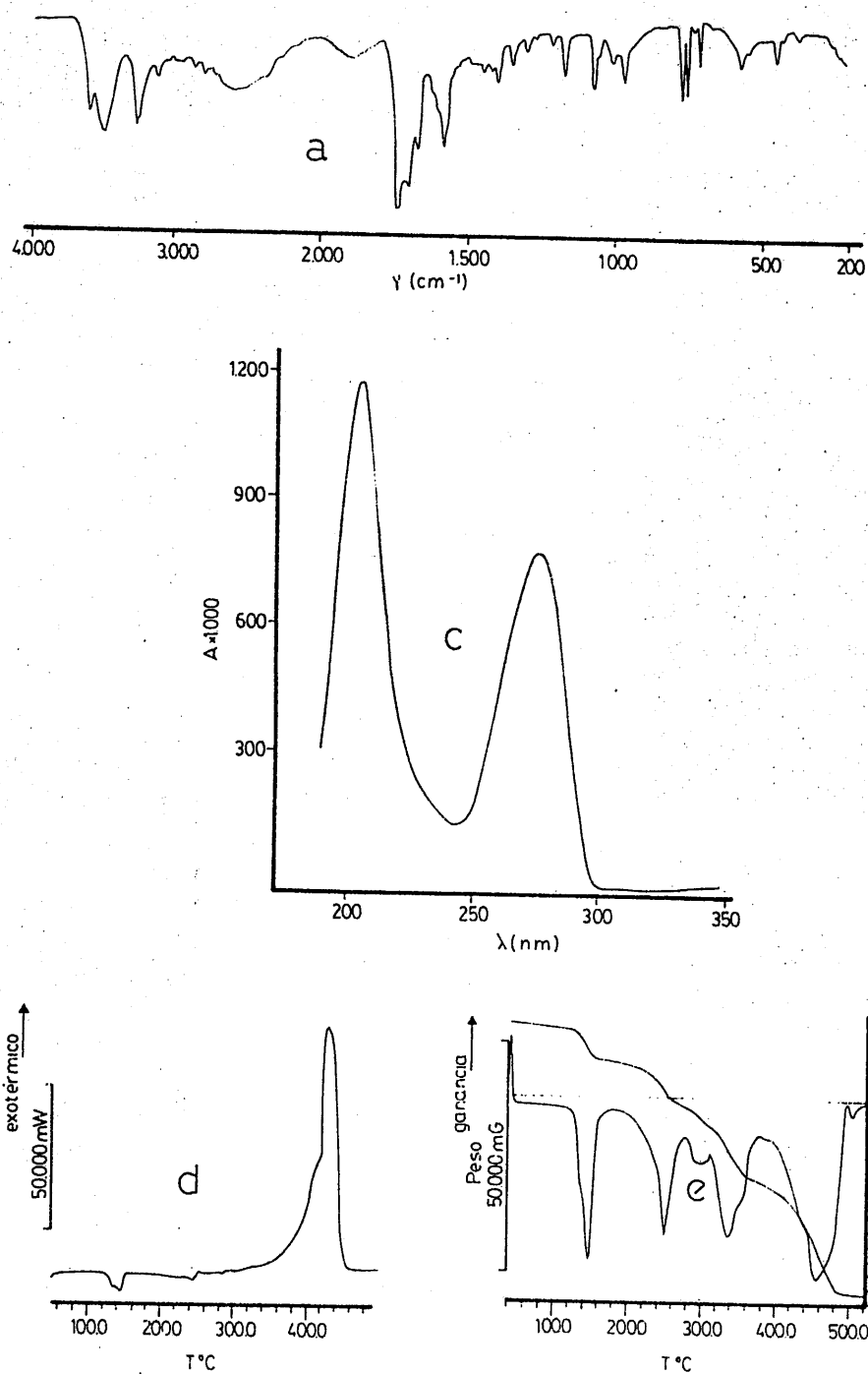


FIGURA 4.50.- $[\text{DMH}_2]_2\text{CuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.4.1.C.-Sistema Au^{3+} /DMH, en medio HCl 0,24 N

El estudio del sólido formado por cristales anaranjados, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.1.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=16,2%; H=1,7%; N=10,6%; Cl=27,1%; Au=37,5%; O(por dif.)=6,9%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{2,5}\text{AuCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=15,9%; H=1,9%; N=10,6%; Cl=26,8%; Au=37,2%; O(por dif.)=7,6%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} , se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	4,63 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	11,16 mg.	50-750°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.51.

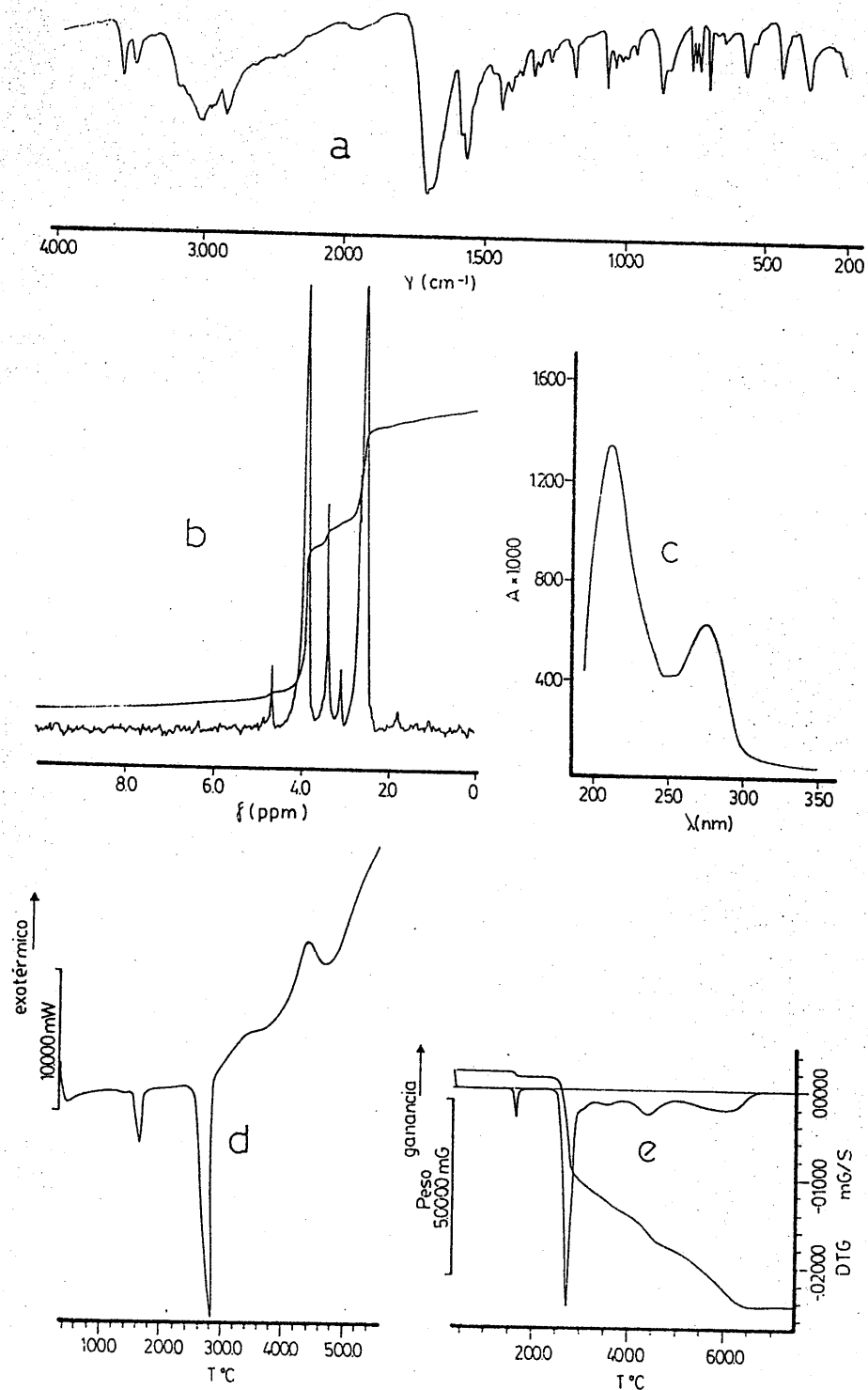


FIGURA 4.51.- $[\text{DMH}_2]_2\text{AuCl}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.4.1.D.- Sistema Hg_2^{2+} /DMH en medio HNO_3 2,5N

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.1.D., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=13,2%; H=1,1%; N=10,0%; -----%; Hg=-----%; O(por dif.)=-----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5\text{Hg}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=13,1%; H=1,1%; N=10,9%; -----%; Hg=62,5%; O(por dif.)=12,4%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se pudo registrar debido a la escasa solubilidad del compuesto.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	6,45 mg.	50-420°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	5,09 mg.	50-700°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.52.

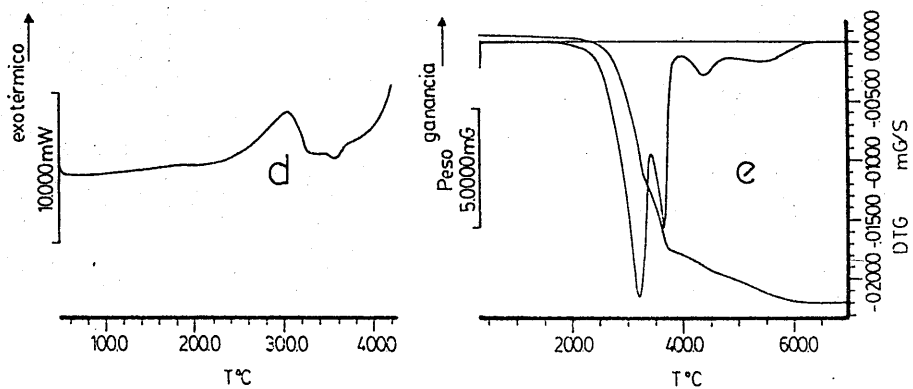
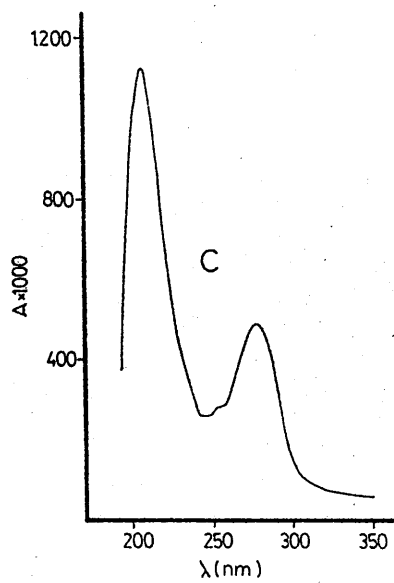
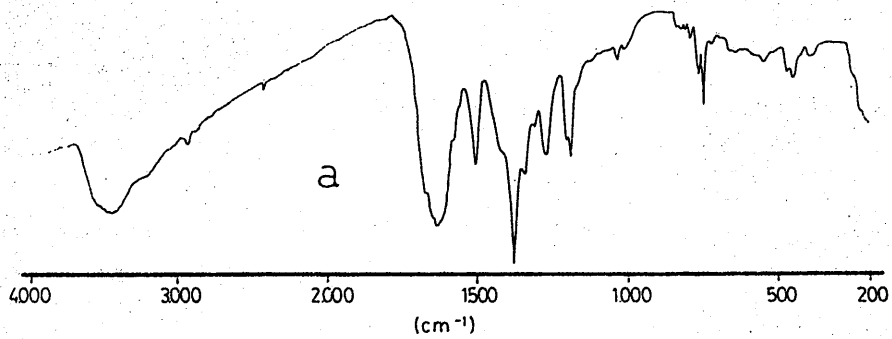


FIGURA 4.52.- $[\text{Hg}_2\text{DM}]\text{NO}_3$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.4.2.A.-Sistema Ag^+ /DMH, en medio acuoso neutro

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.2.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=29,1%; H=2,4%; N=20,0%; -----%; Ag=37,2%; O(por dif.)=11,3%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=29,3%; H=2,4%; N=19,5%; -----%; Ag=37,6%; O(por dif.)=11,2%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se pudo registrar debido a la escasa solubilidad del compuesto.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	4,98 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	11,98 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético.

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.53.

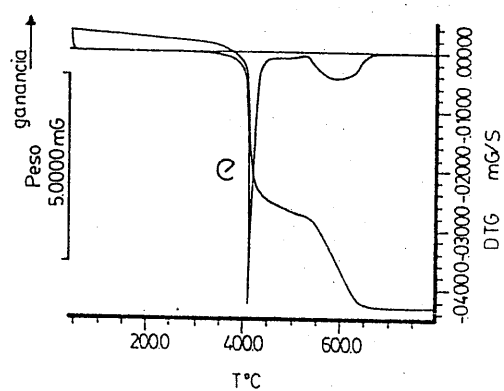
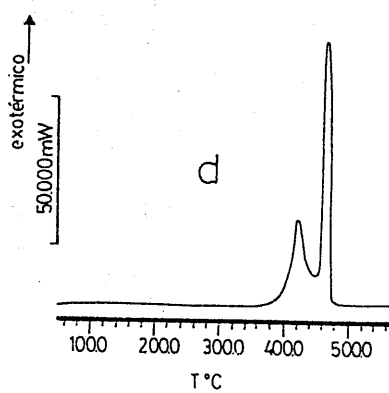
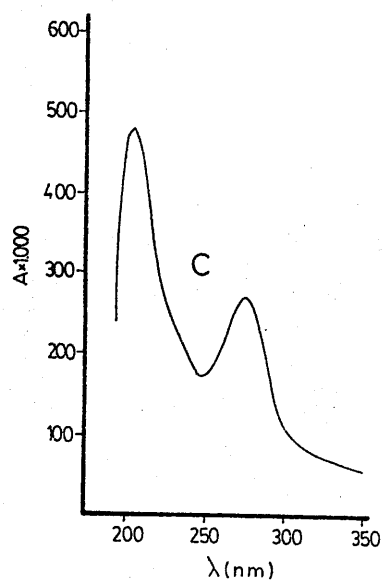
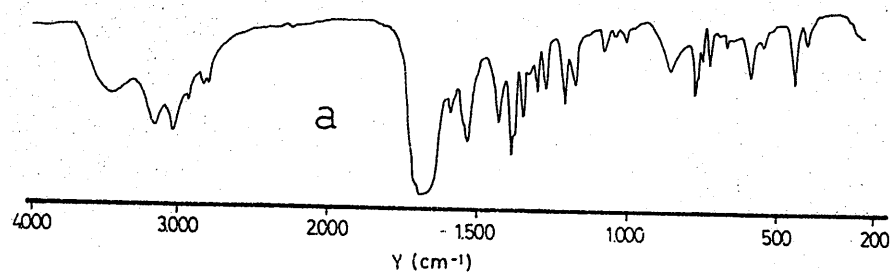


FIGURA 4.53.-AgDM. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.4.3.A.-Sistema Cu^{2+} /DMH, en medio NH_4OH 7M

El estudio del sólido de color marrón, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.3.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=34,1%; H=5,2%; N=29,1%; -----%; Cu=13,9%; O(por dif.)=17,7%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cu}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=34,2%; H=4,9%; N=28,5%; -----%; Cu=12,9%; O(por dif.)=19,5%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^º</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	4,39 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	14,97 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Los valores obtenidos han sido:

$\chi_g \cdot 10^6$ (u.c.g.s.g ⁻¹)	2,44	3,62	4,91	8,98
T(K)	293	206	151	77

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.54.

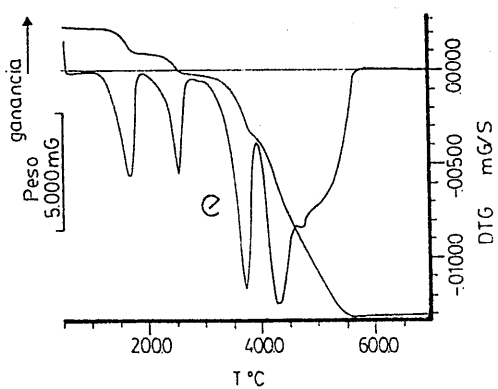
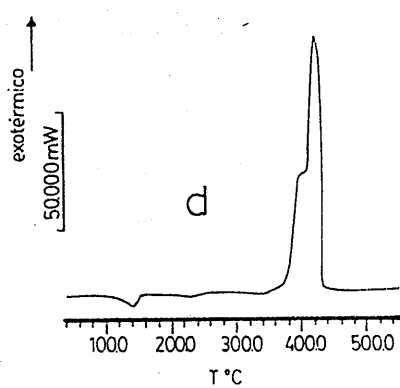
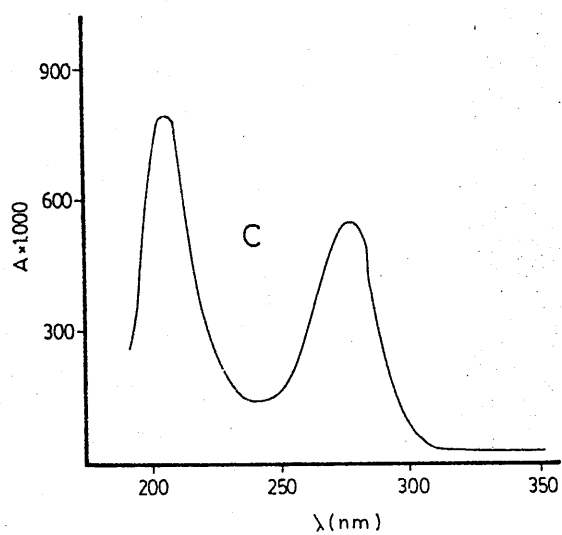
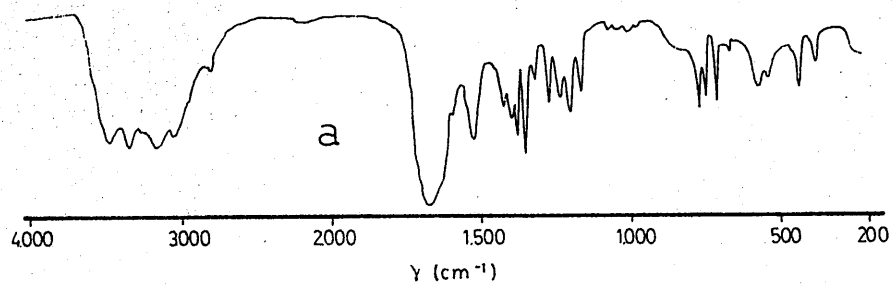


FIGURA 4.54.- $\text{Cu}(\text{DM})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.-COMPUESTOS DE CAFEINA

4.3.5.1.A.-Sistema Pd²⁺/C, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.1.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=33,9%; H=3,4%; N=19,6%; Cl=13,0%; Pd=18,7%; O(por dif.)=11,4%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: C₁₆H₂₀N₈O₄PdCl₂, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=33,9%; H=3,4%; N=19,8%; Cl=12,6%; Pd=18,8%; O(por dif.)=11,5%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm⁻¹, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	3,96 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	7,09 mg.	50-600°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.55.

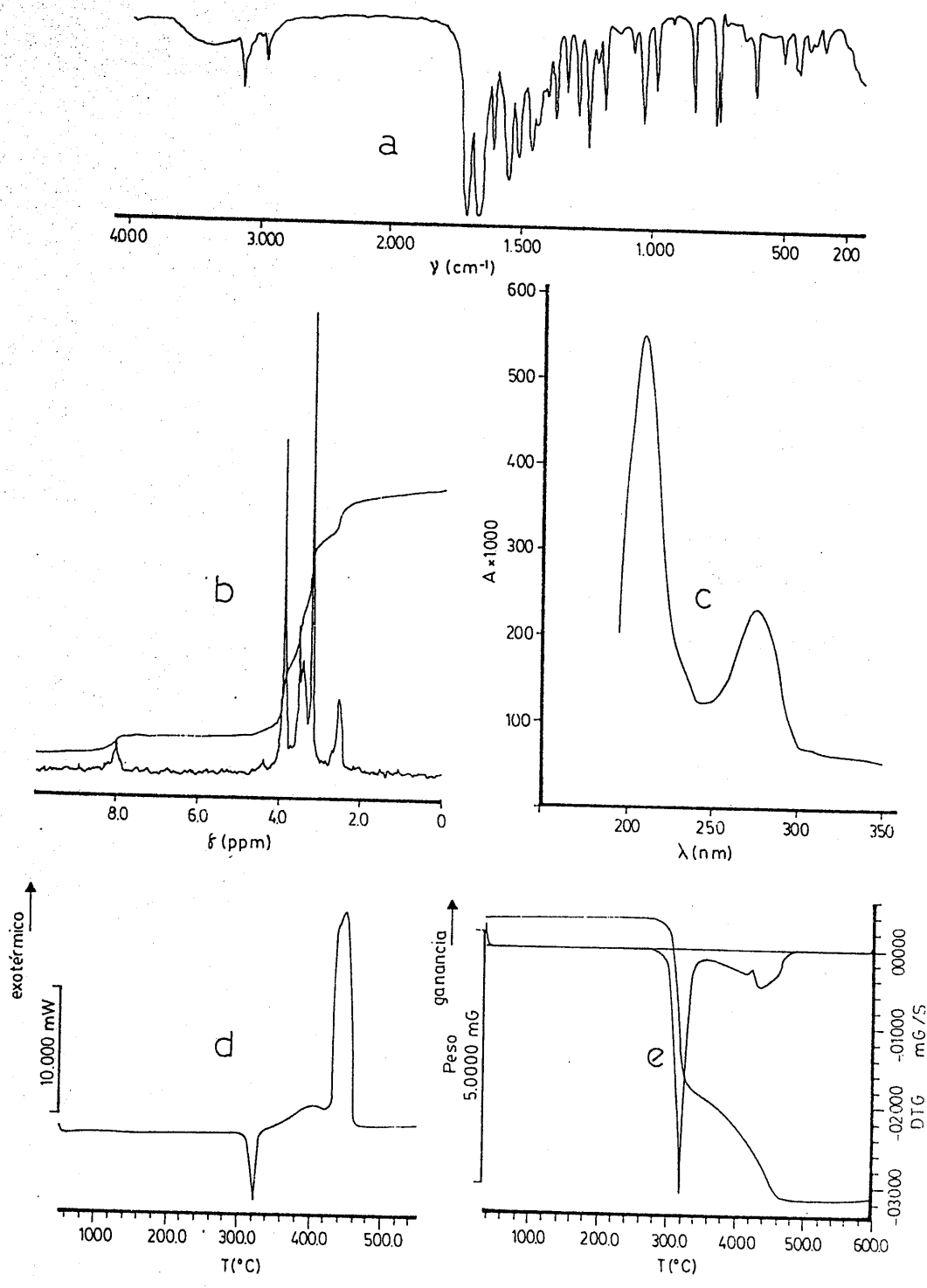


FIGURA 4.55.- C_2PdCl_2 . a) Espectro I.R. b) Espectro de 1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.1.B.-Sistema Au^{3+}/C , en medio HCl 0,24 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.1.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=16,9%; H=2,9%; N=10,1%; Cl=26,2%; Au=33,7%; O(por dif.)=10,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4\text{AuCl}_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=16,8%; H=2,6%; N=9,8%; Cl=24,9%; Au=34,5%; O(por dif.)=11,4%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	$5^\circ\text{C}.\text{min.}^{-1}$	4,66 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C}.\text{min.}^{-1}$	8,62 mg.	50-700°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.56.

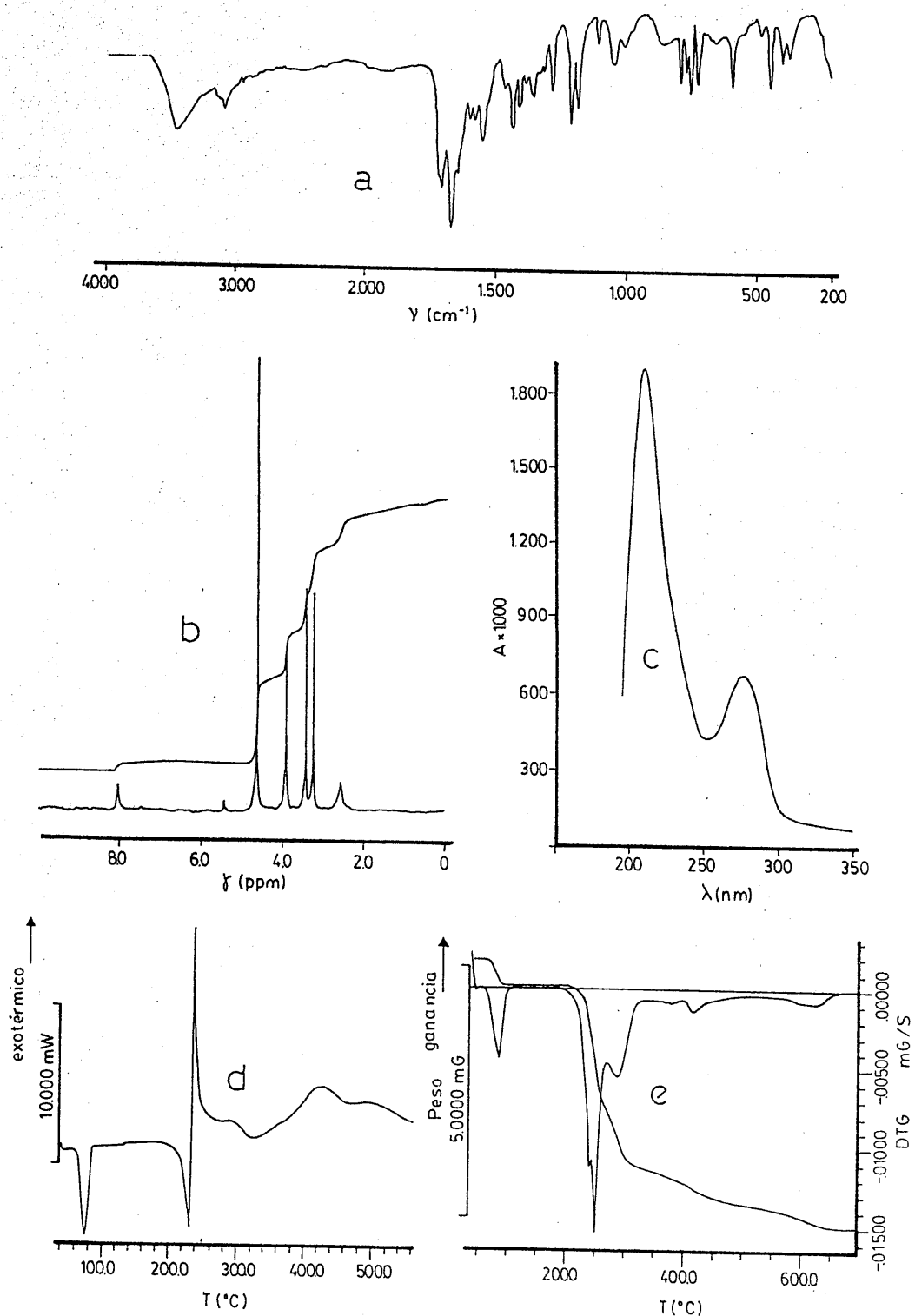


FIGURA 4.56.- $[\text{CH}]\text{AuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.1.C.-Sistema Hg²⁺/C, en medio HCl 1,25 N

El estudio del sólido formado por cristales prismáticos incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.1.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=19,9%; H=2,2%; N=11,1%; Cl=----%; Hg=----%; O(por dif.)=----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_8H_{11}N_4O_2HgCl_3$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=19,1%; H=2,2%; N=11,1%; Cl=21,2%; Hg=39,9%; O(por dif.)= 6,5%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} , se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO₄.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	3,18 mg.	35-500°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	8,38 mg.	35-500°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.57.

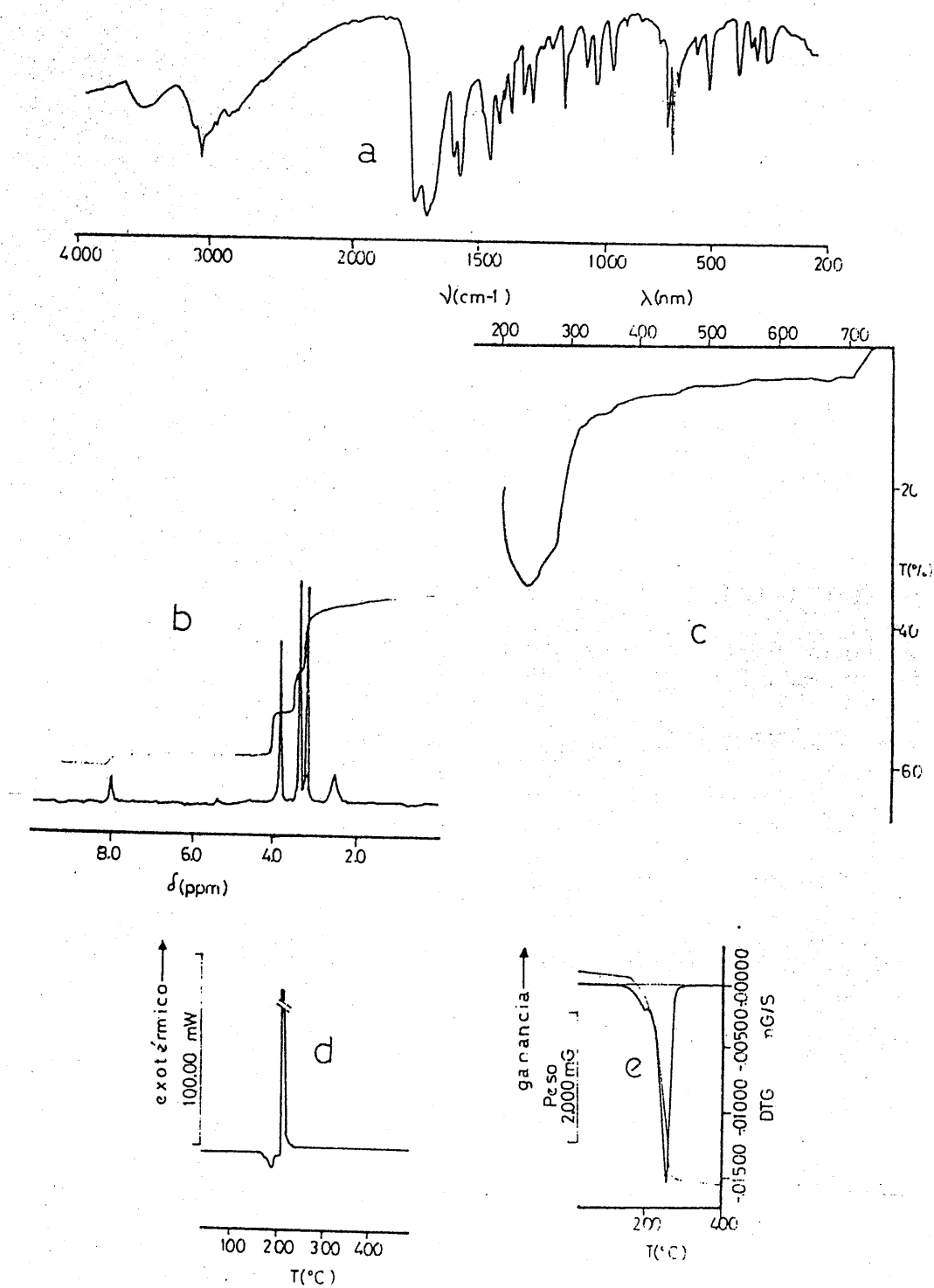


FIGURA 4.57.- $|\text{CH}|\text{HgCl}_3$. a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.1.D.-Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{C}$, en medio HNO_3 2,5 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.1.D., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=21,6%; H=2,1%; N=15,1%; ---%; Hg=---%; O(por dif.)=---%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Hg}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=21,0%; H=2,2%; N=15,3%; ---%; Hg=43,9%; O(por dif.)=17,6%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	5,73 mg.	50-320°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	5,69 mg.	50-600°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.58.

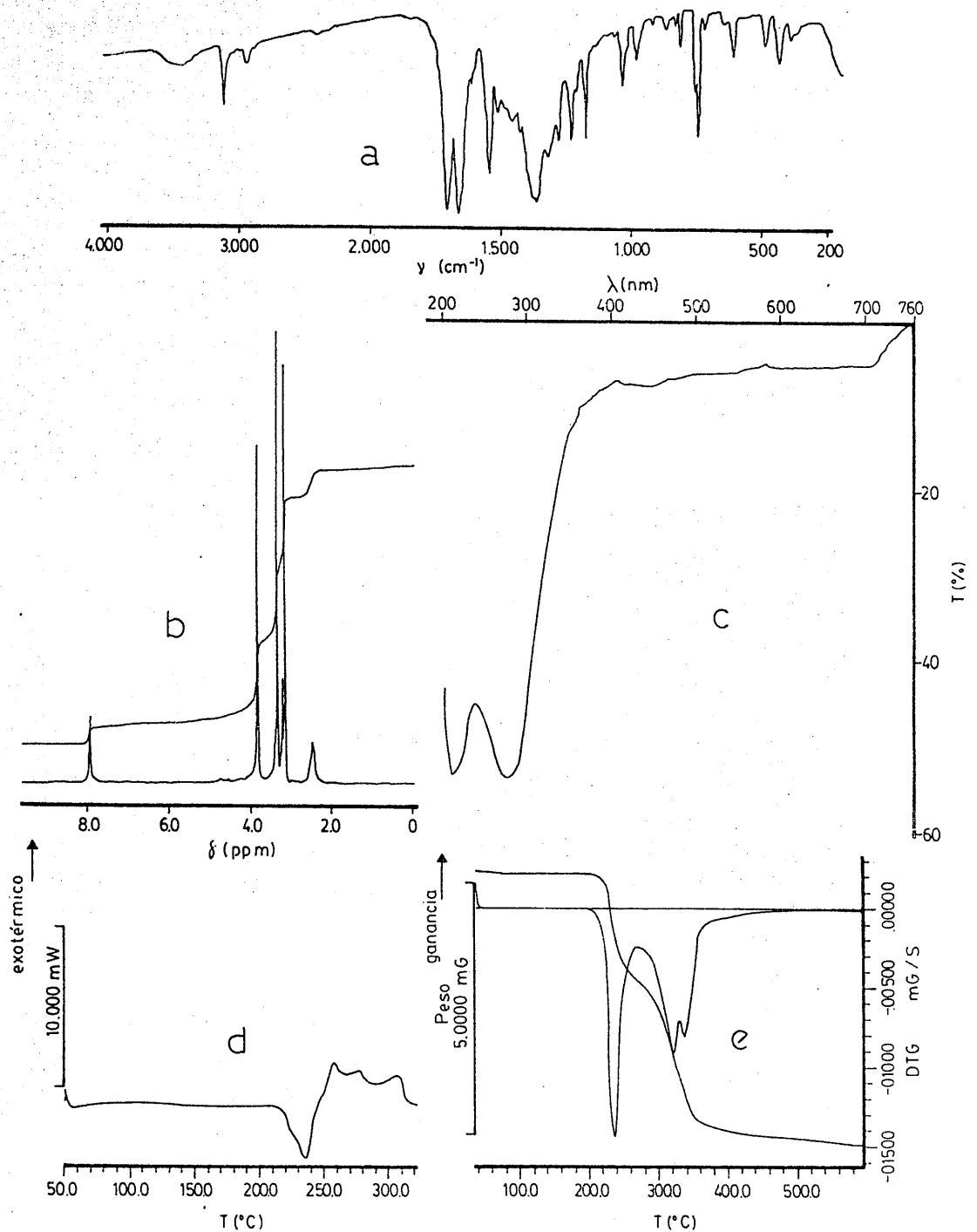


FIGURA 4.58.- $\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{NO}_3)_2$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.2.A.-Sistema Ag^+/C , en medio acuoso neutro

El estudio del sólido de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.2.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=26,6%; H=2,8%; N=19,7%; ---% ; Ag=29,8%; O(por dif.)=21,0%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_5\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=26,4%; H=2,7%; N=19,2%; ---% ; Ag=29,6%; O(por dif.)=22,1%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,05 mg.	50-500°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	11,37 mg.	50-500°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.59.

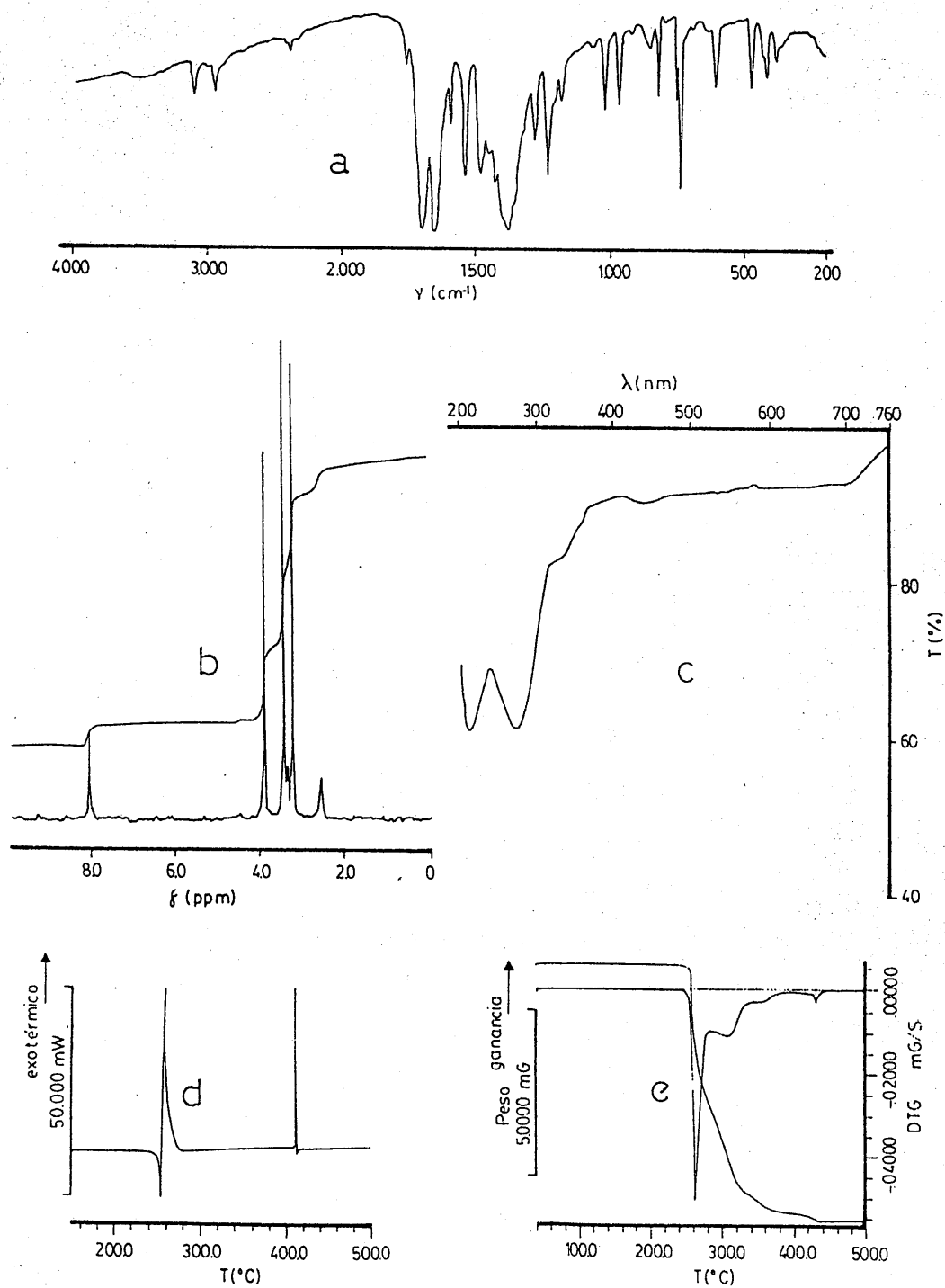


FIGURA 4.59.- $AgC(NO_3)$. a) Espectro I.R. b) Espectro de 1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.2.B.-Sistema Cd^{2+}/C , en medio acuoso neutro

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.2.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=33,3%; H=3,3%; N=19,0%; Cl=13,0%; Cd=18,6%; O(por dif.)=12,8%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4\text{CdCl}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=33,6%; H=3,5%; N=19,6%; Cl=12,4%; Cd=19,7%; O(por dif.)=11,2%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	$5^\circ\text{C.min.}^{-1}$	5,83 mg.	50-450°C	Estática
A.T.G.	$10^\circ\text{C.min.}^{-1}$	6,68 mg.	50-500°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.60.

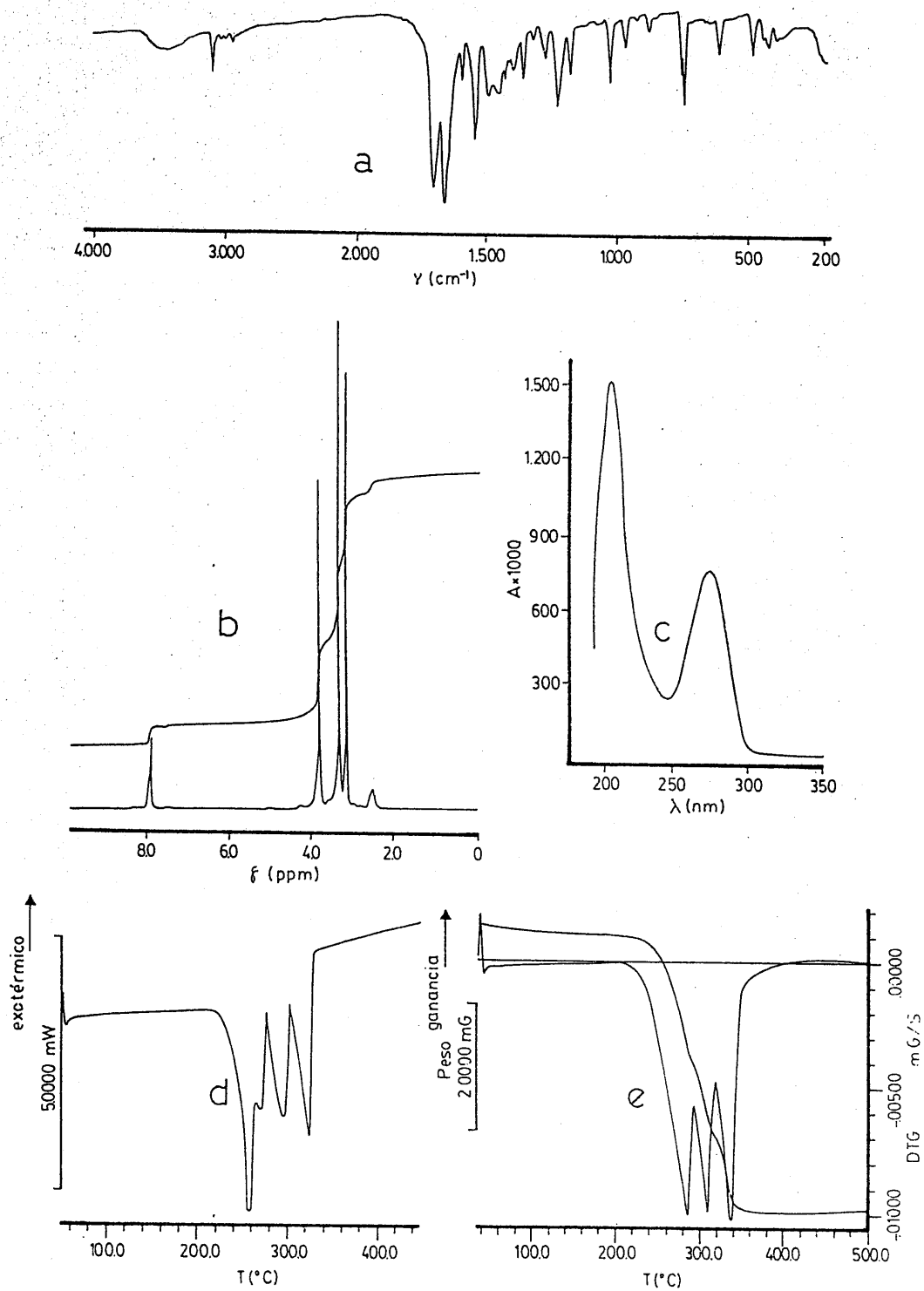


FIGURA 4.60.- C_2CdCl_2 . a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.5.2.C.-Sistema Hg^{2+}/C , en medio acuoso neutro

El estudio del sólido formado por cristales aciculares de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.5.2.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=20,9%; H=2,1%; N=12,0%; Cl=-----%; Hg=-----%; O(por dif.)=-----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=20,6%; H=2,1%; N=12,1%; Cl=15,3%; Hg=43,1%; O(por dif.)=6,8%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre $650-200\text{ cm}^{-1}$, se utilizó como medio dispersante polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersados en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	$5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1,98 mg.	50-320°C	Dinámica
A.T.G.	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	6,45 mg.	50-375°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.61.

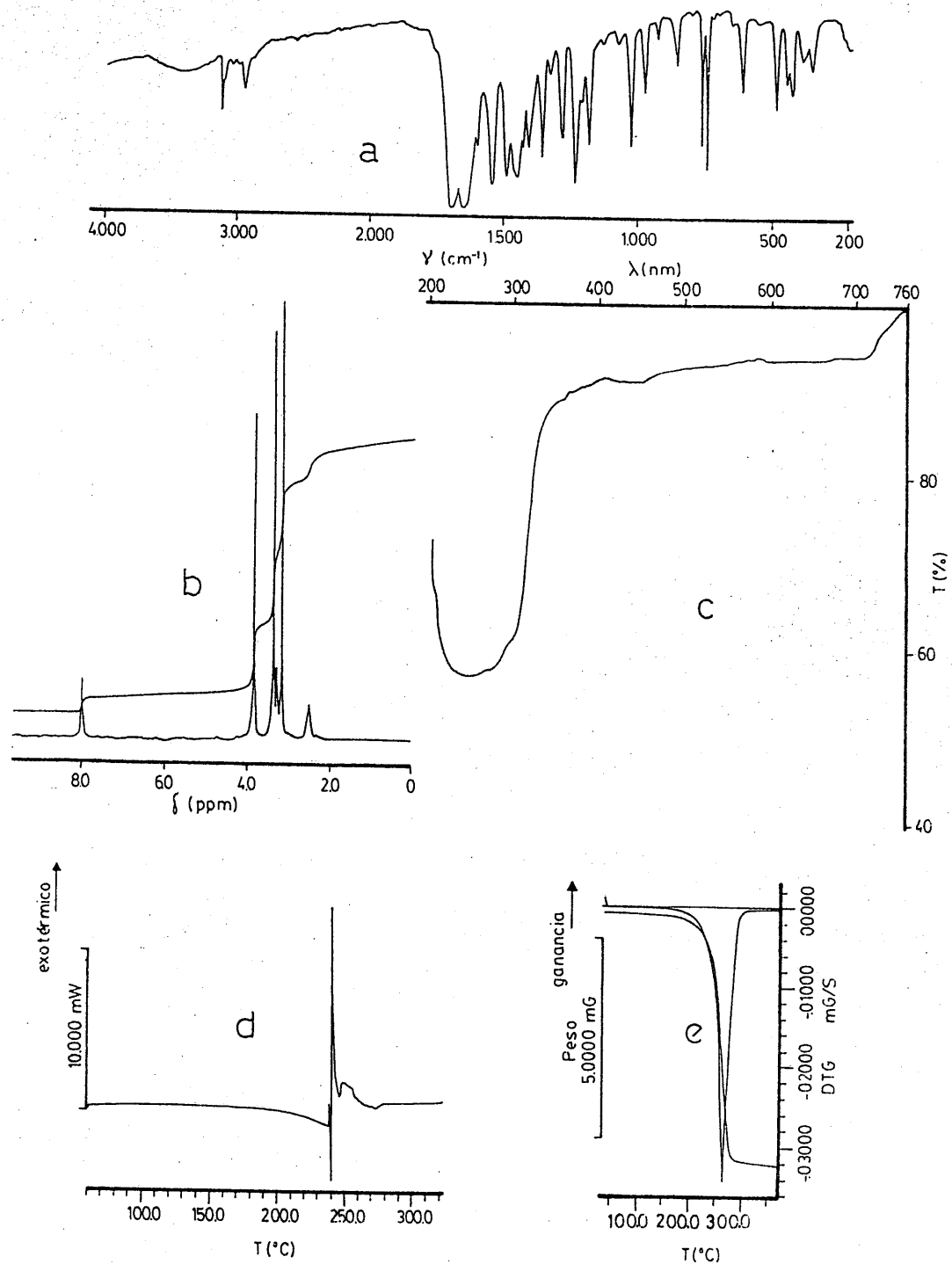


FIGURA 4.61.- CHgCl_2 . a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.-COMPUESTOS DE 1,3,8-TRIMETILXANTINA

4.3.6.1.A.-Sistema Pd²⁺/TMH, en medio HCl 0,25 N

El estudio del sólido pulverulento de color amarillo, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.1.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=32,3%; H=4,0%; N=18,2%; Cl=11,7%; Pd=18,2%; O(por dif.)=15,6%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{12}H_{24}N_8O_6PdCl_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,9%; H=4,0%; N=18,6%; Cl=11,8%; Pd=17,7%; O(por dif.)=16,0%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} , se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado/D₂O.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	10°C.min. ⁻¹	2,59 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	4,97 mg.	50-620°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.62.

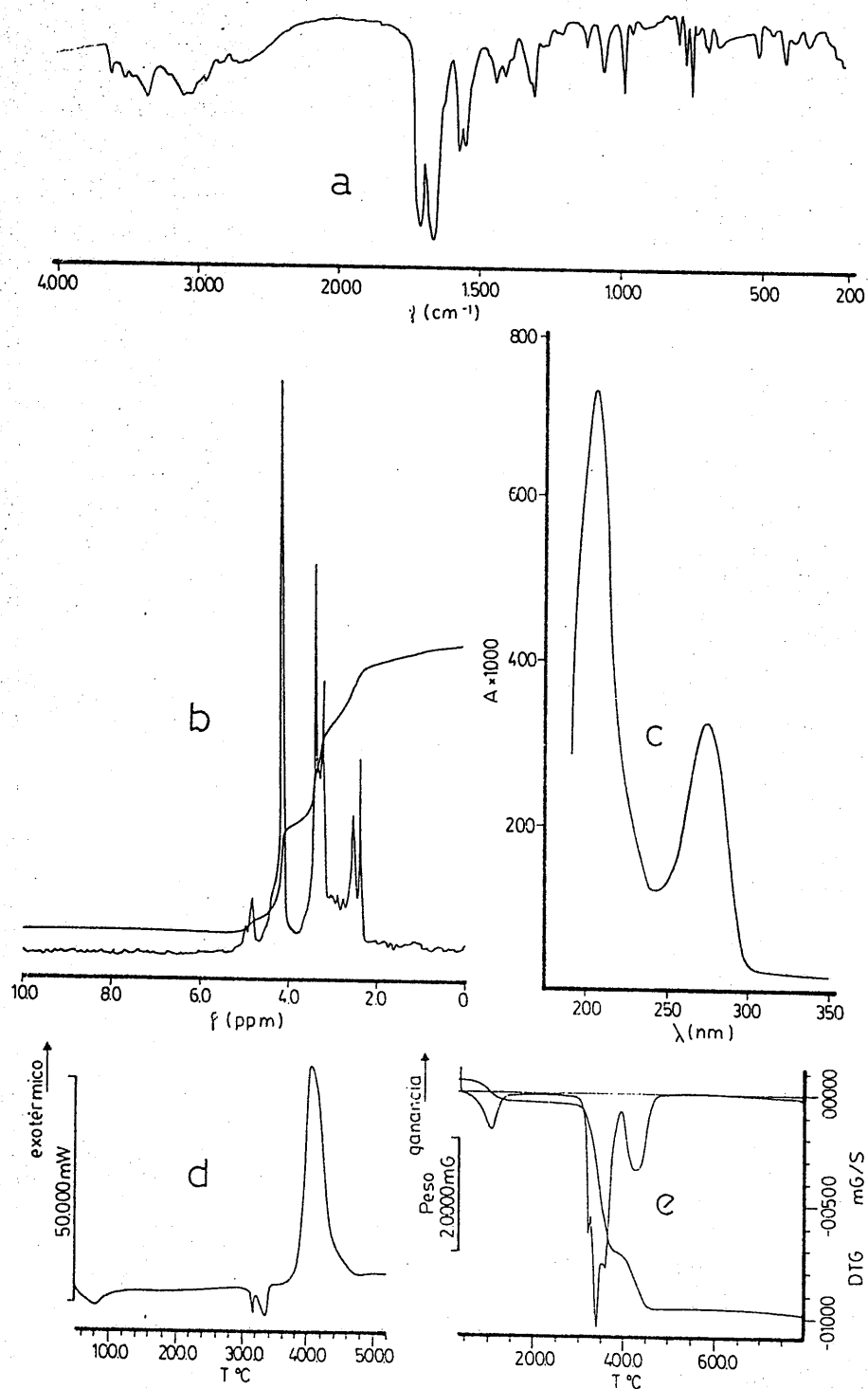


FIGURA 4.62.- $[\text{TMH}]_2\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.1.B.-Sistema Au³⁺/TMH, en medio HCl 0,24 N

El estudio del sólido formado por cristales aciculares amarillos, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.1.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=17,1%; H=2,3%; N=10,3%; Cl=26,1%; Au=35,1%; O(por dif.)=9.1%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_8H_{15}N_4O_4AuCl_4$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=16,8%; H=2,6%; N=9,8%; Cl=24,9%; Au=34,5%; O(por dif.)=11,2%

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr. Para estudiar la zona comprendida entre 650-200 cm^{-1} , se utilizó como medio dispersante polvo de polietileno de pureza espectroscópica.

b.-Espectro ¹H-RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	6°C.min. ⁻¹	5,13 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	8,81 mg.	50-800°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.63.

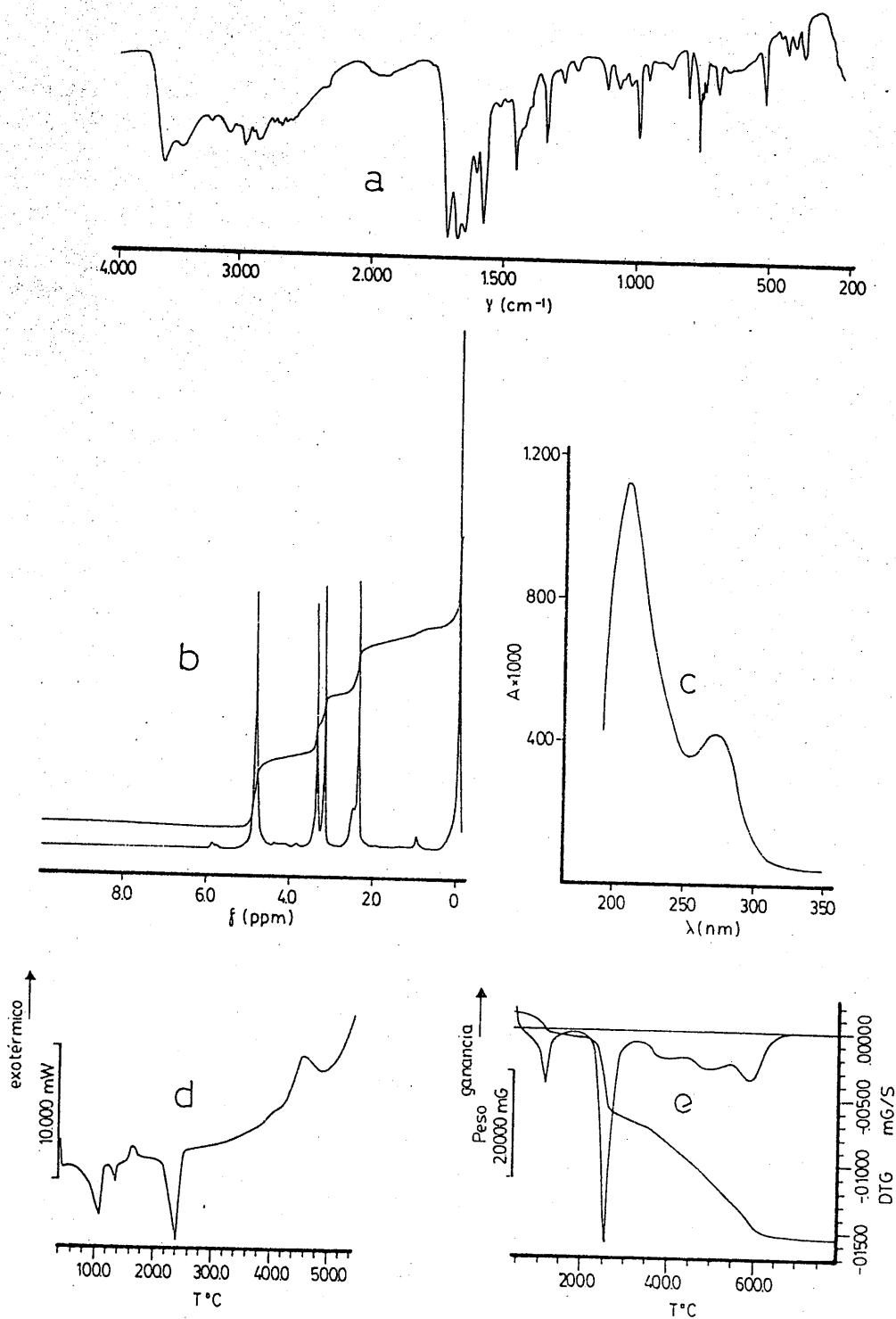


FIGURA 4.63.- $[\text{TMH}_2]_2\text{AuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.1.C.-Sistema Hg_2^{2+} /TMH, en medio HNO_3 2,5 N

El estudio del sólido formado por cristales prismáticos blancos, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.1.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=15,8%; H=1,4%; N=10,5%; ---% ; Hg=---% ; O(por dif.)=---%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_5\text{Hg}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=14,6%; H=1,4%; N=10,7%; ---% ; Hg=61,1%; O(por dif.)=12,2%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se pudo registrar debido a la escasa solubilidad del compuesto.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	5,07 mg.	50-300°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	10,49 mg.	50-700°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.64.

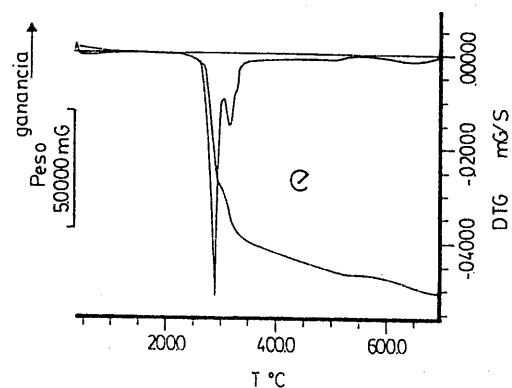
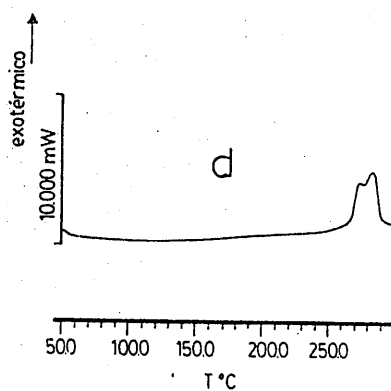
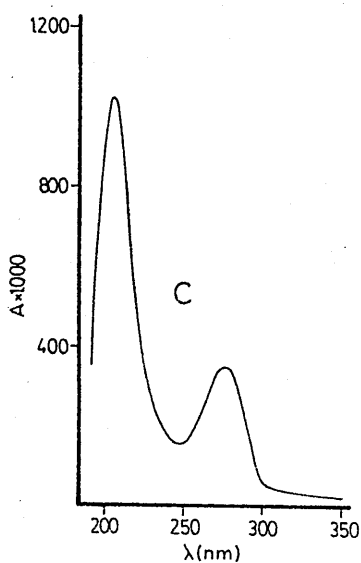
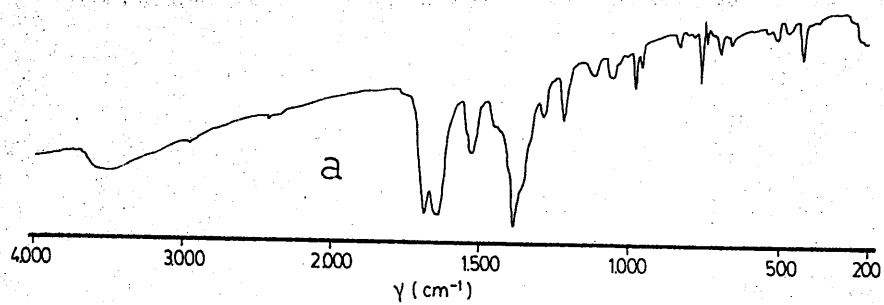


FIGURA 4.64.- $\text{Hg}_2\text{TM}(\text{NO}_3)_3$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.2.A.-Sistema Ag^+ /TMH, en medio acuoso neutro

El estudio del sólido pulverulento de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.2.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=32,1%; H=3,0%; N=18,6%; -----%; Ag=35,1%; O(por dif.)=11,2%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=31,9%; H=3,0%; N=18,6%; -----%; Ag=35,8%; O(por dif.)=10,7%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se pudo registrar debido a la escasa solubilidad del compuesto.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^a	Atmósfera
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	2,20 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	10,61 mg.	50-650°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.65.

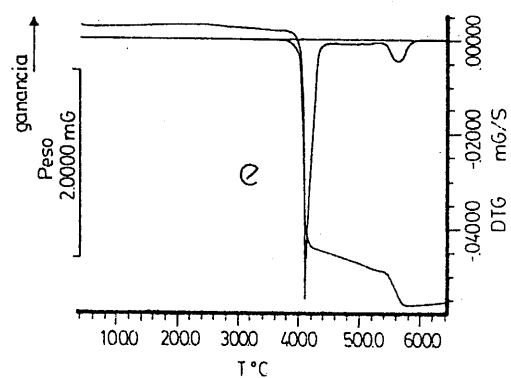
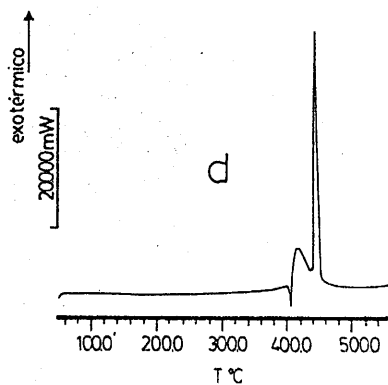
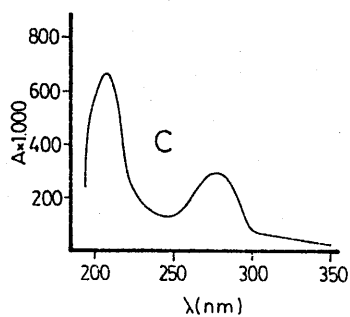
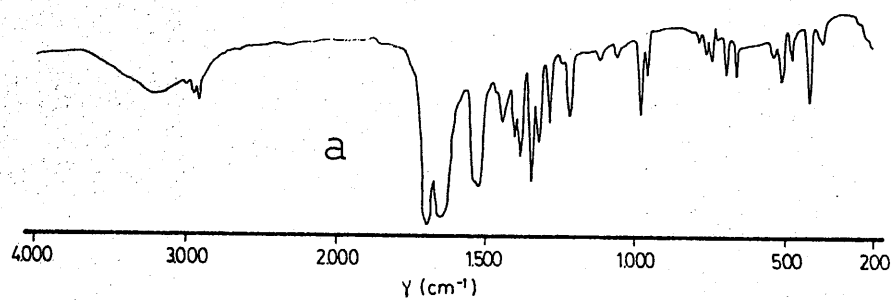


FIGURA 4.65.-AgTM. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.2.B.-Sistema Hg^{2+} /TMH, en medio acuoso neutro

El estudio del sólido formado por cristales aciculares de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.2.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=21,2%; H=2,3%; N=12,2%; Cl=----%; Hg=----%; O(por dif.)=----%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_2$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=20,6%; H=2,1%; N=12,0%; Cl=15,2%; Hg=43,1%; O(por dif.)=7,0%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido utilizando $5 \cdot 10^{-4}$ moles del sólido aislado dispersadas en 3g de BaSO_4 .

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,35 mg.	50-300°C	Dinámica
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	8,98 mg.	50-700°C	Dinámica

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.66.

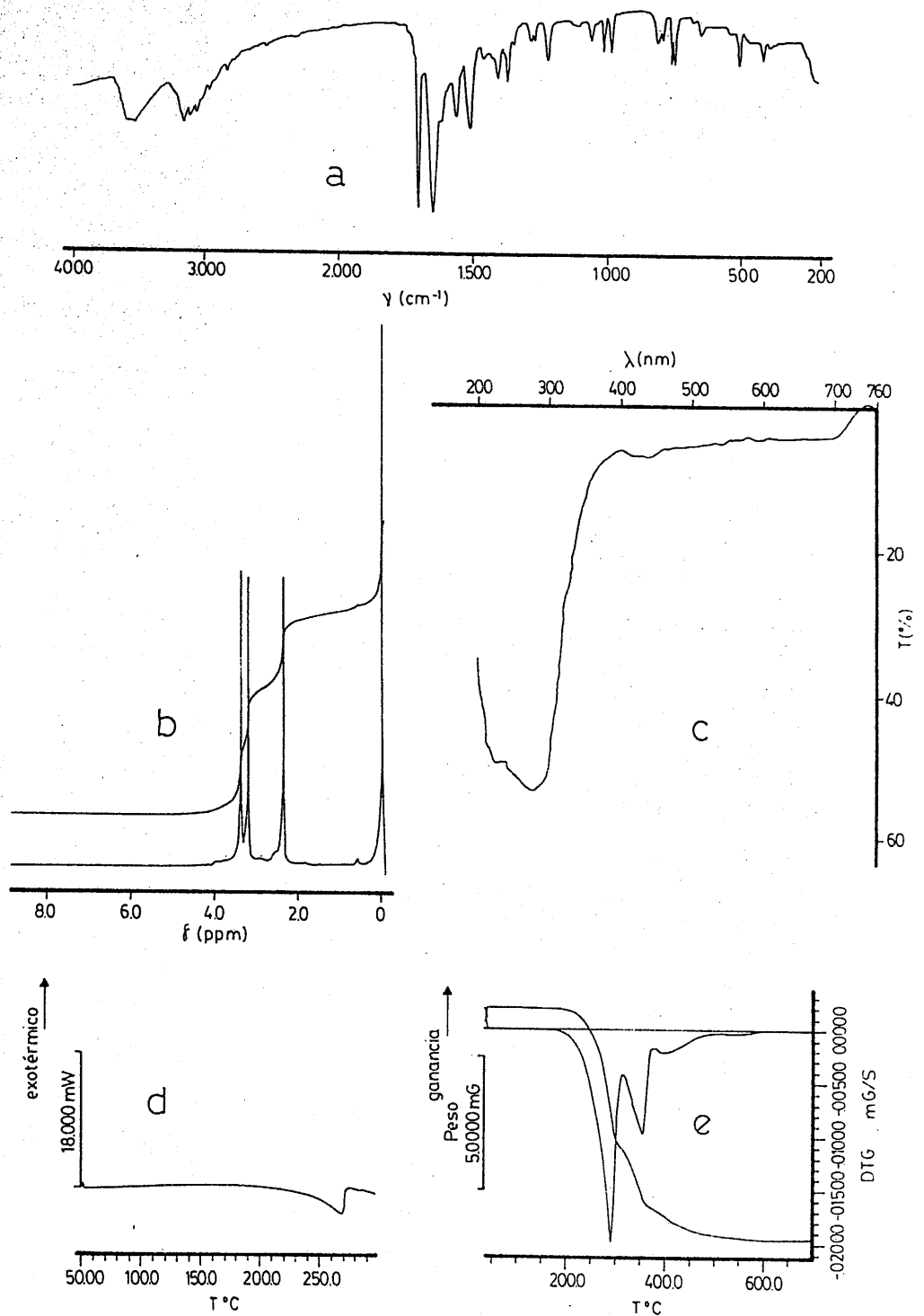


FIGURA 4.66.- $[\text{TMH}]\text{HgCl}_2$. a) Espectro I.R. b) Espectro de ^1H -RMN c) Espectro de reflectancia difusa d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.3.A.-Sistema Cu^{2+} /TMH, en medio NH_4OH 7M

El estudio del sólido de color marrón, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.3.A., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=40,0%; H=4,9%; N=27,5%; -----%; Cu=13,1%; O(por dif.)=14,5%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=39,7%; H=5,0%; N=28,9%; -----%; Cu=13,1%; O(por dif.)=13,3%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

No se realizó ya que el ión Cu^{2+} es paramagnético.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

Técnica	V.calentamiento	P.muestra	Interv.T ^º	Atmósfera
C.D.S.	10 ^º C.min. ⁻¹	3,45 mg.	50-550 ^º C	Estática
A.T.G.	20 ^º C.min. ⁻¹	6,48 mg.	50-700 ^º C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Los valores obtenidos han sido:

$\chi_g \cdot 10^6$ (u.c.g.s.g ⁻¹)	2,67	3,82	5,08	9,48
$\Gamma(K)$	293	206	151	77

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.67.

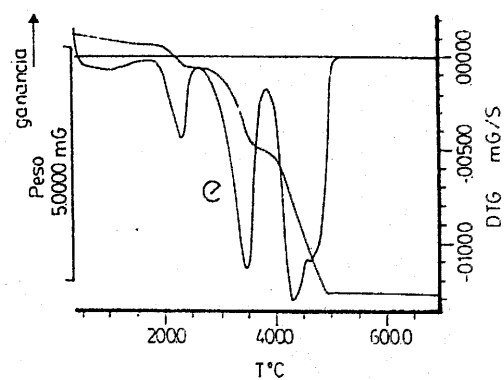
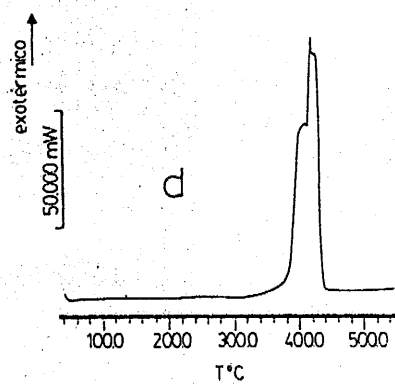
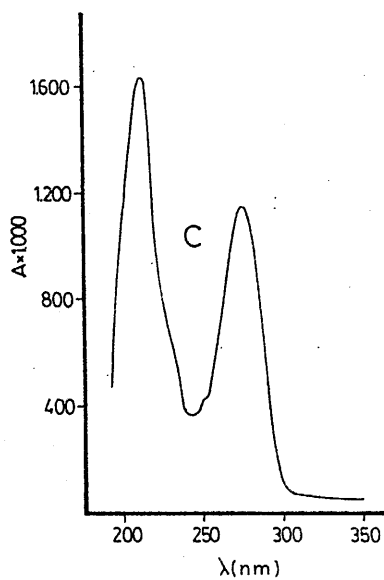
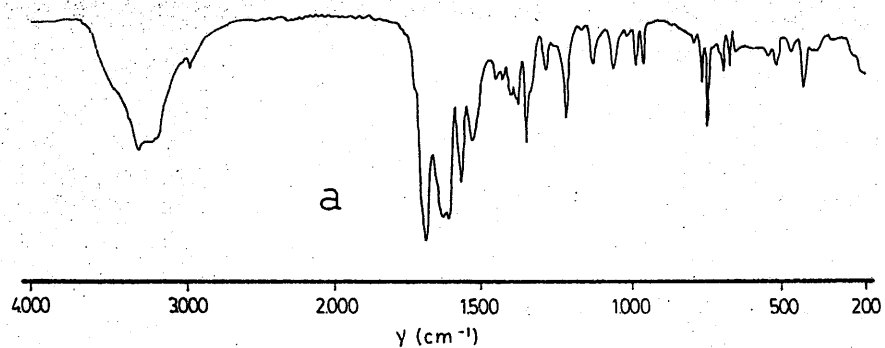


FIGURA 4.67.- $\text{Cu(TM)}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. a) Espectro I.R. c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.3.B.-Sistema Zn^{2+} /TMH, en medio NH_4OH 7M

El estudio del sólido formado por cristales laminares de color blanco, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.3.B., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=39,2%; H=4,8%; N=28,4%; -----%; Zn=13,5%; O(por dif.)=14,1%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $C_{16}H_{24}N_{10}O_4Zn$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=39,5%; H=4,9%; N=28,8%; -----%; Zn=13,5%; O(por dif.)=13,3%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro 1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado/ D_2O .

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.T^a</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	5,35 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	10°C.min. ⁻¹	7,11 mg.	50-750°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.68.

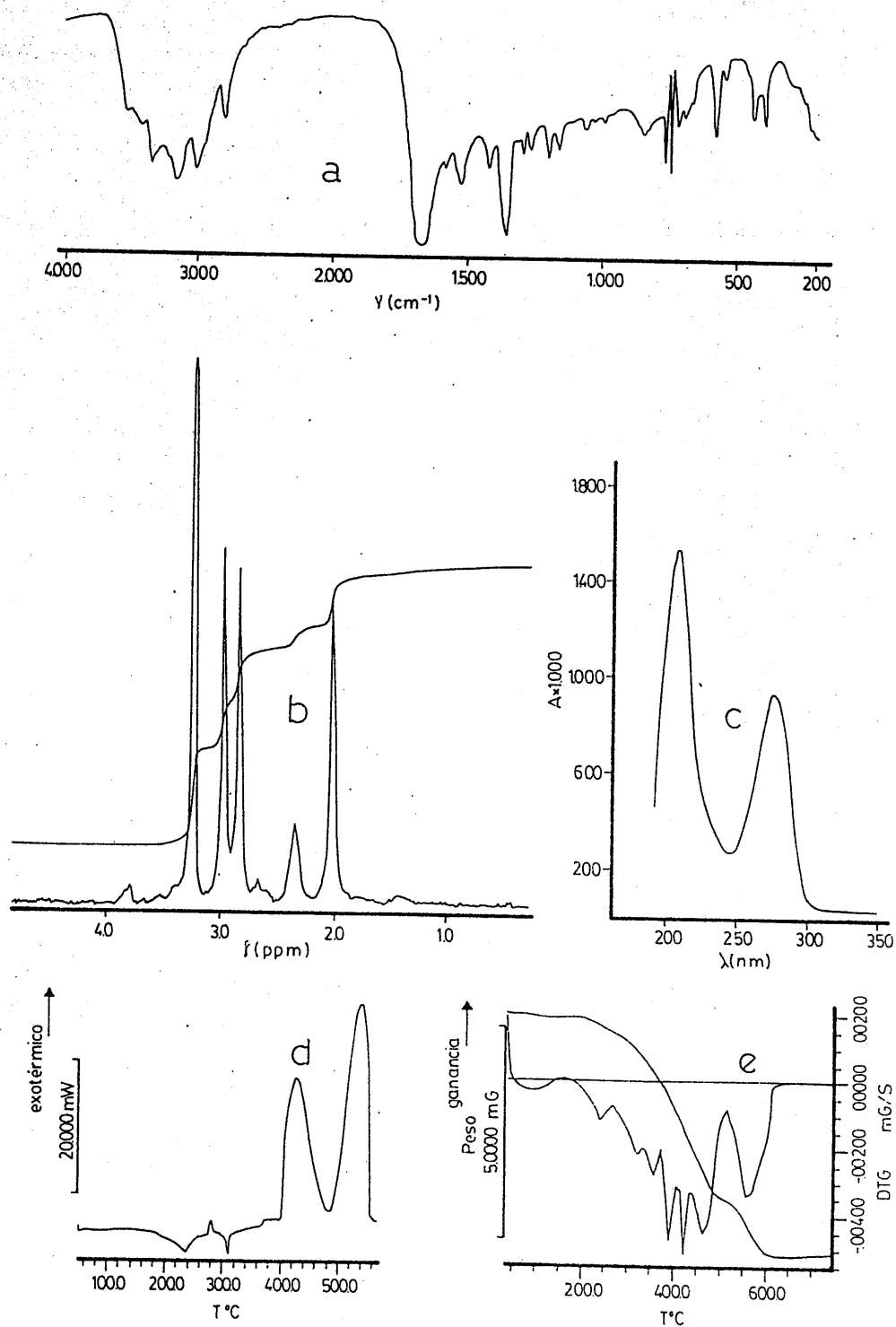


FIGURA 4.68.- $\text{Zn(TM)}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

4.3.6.3.C.-Sistema Cd^{2+} /TMH, en medio NH_4OH 7M

El estudio del sólido formado por cristales laminares incoloros, obtenido según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6.3.C., ha conducido a los siguientes resultados:

Análisis químico

C=35,3%; H=4,5%; N=25,5%; ---%; Cd=20,9%; O(por dif.)=13,8%.

A partir de este análisis químico se ha obtenido la fórmula empírica: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cd}$, cuyos porcentajes teóricos serían:

C=36,1%; H=4,5%; N=26,3%; ---%; Cd=21,1%; O(por dif.)=12,0%.

a.-Espectro I.R.

Registrado en KBr.

b.-Espectro ^1H -RMN

Obtenido a partir de una disolución del sólido aislado en DMSO hexadeuterado.

c.-Espectro ultravioleta-visible

Obtenido a partir de una disolución acuosa del sólido aislado.

d.-Estudio térmico

Para la realización de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. se utilizaron los pesos de muestra y velocidades de calentamiento siguientes:

<u>Técnica</u>	<u>V.calentamiento</u>	<u>P.muestra</u>	<u>Interv.Tª</u>	<u>Atmósfera</u>
C.D.S.	5°C.min. ⁻¹	3,07 mg.	50-550°C	Estática
A.T.G.	20°C.min. ⁻¹	9,38 mg.	50-900°C	Estática

e.-Medidas de susceptibilidad magnética

Diamagnético

Los resultados obtenidos en estas condiciones se han indicado en la figura 4.69.

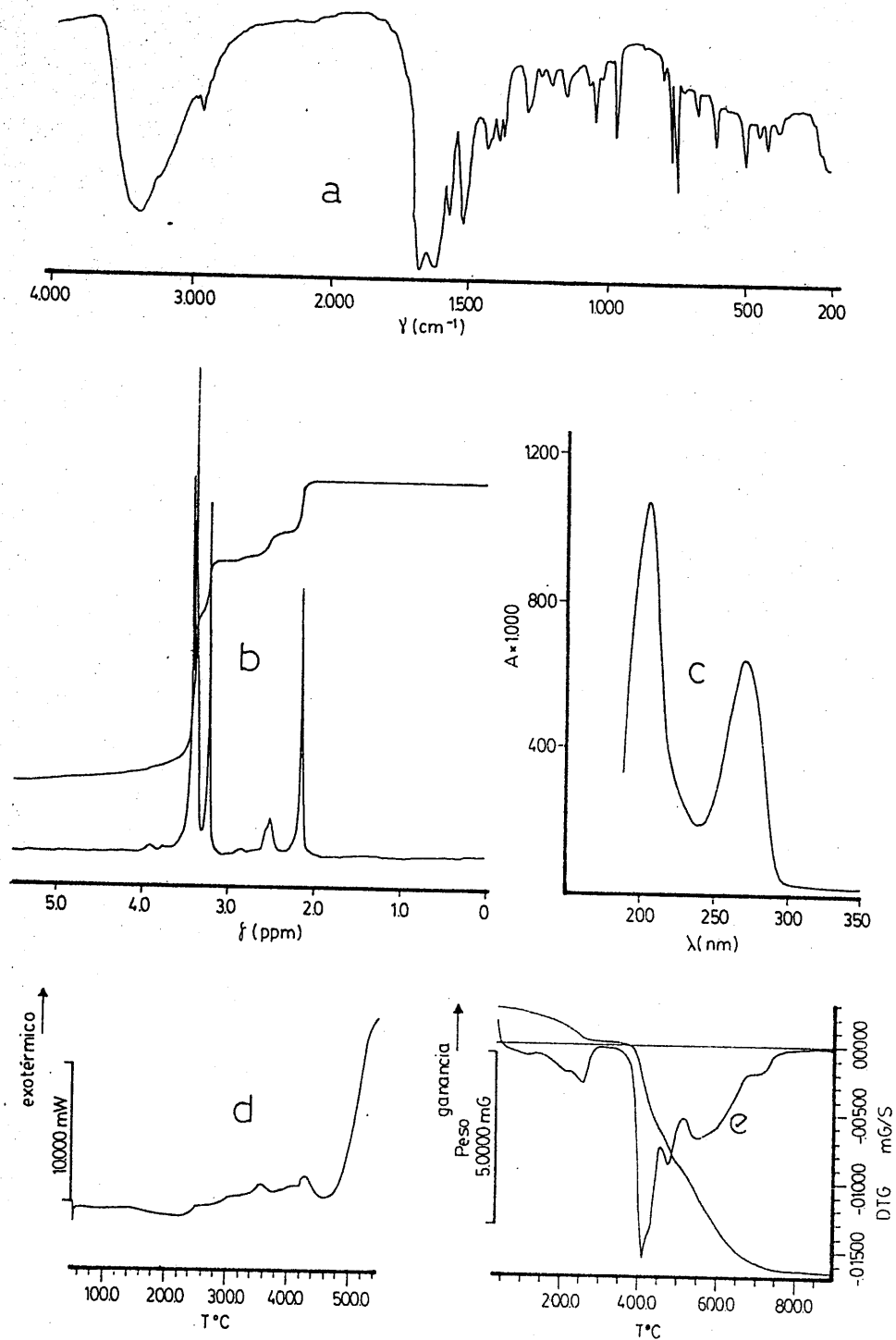


FIGURA 4.69.- $\text{Cd(TM)}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ a) Espectro I.R. b) Espectro de $^1\text{H-RMN}$ c) Espectro ultravioleta en disolución d) Diagrama de C.D.S. e) Diagrama de T.G.

V.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

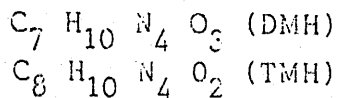
En el presente capítulo, se analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en la realización de la presente Memoria, los cuales han sido expuestos en el capítulo IV.

5.1.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LOS LIGANDOS

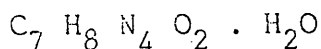
Como ya se ha indicado anteriormente, de los seis ligandos empleados en este trabajo, cuatro (Xantina, Teofilina, Teobromina y Cafeina) fueron suministrados por diferentes casas comerciales. Los dos restantes (3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina) fueron sintetizados por nosotros, siguiendo métodos ya descritos en la bibliografía (87) (88). Estos seis ligandos han sido caracterizados utilizando las técnicas descritas en los apartados 4.1.1 a 4.1.6

5.1.1. ANALISIS QUIMICO

Los datos de análisis químico obtenidos para la xantina, teofilina, teobromina y cafeína, confirman que dichos compuestos presentan un elevado grado de pureza. Los análisis químicos de las dos bases púricas sintetizadas por nosotros (3,8-dimetilxantina y 1,3,8. trimetilxantina) se han indicado en los apartados 4.1.1.d y 4.1.1.f, respectivamente. A partir de los datos allí indicados, se han calculado para dichas purinas, las fórmulas empíricas:



Dado que el DMH contiene un 8,8% en peso de agua (eliminable a 125 °C), se puede establecer que la composición química del DMH, a la temperatura ambiente, correspondería a un monohidrato, de fórmula:



Tanto la fórmula empírica del DMH como la obtenida para el TMH, coinciden con las que cabría esperar a la vista de sus estructuras moleculares (véase capítulo 1).

5.1.2.- ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS LIGANDOS

La técnica de la espectroscopía infrarroja es muy utilizada para determinar la estructura de un compuesto; por esta razón nosotros hemos procedido, en primer lugar, a la obtención de los espectros I.R. de las seis bases púricas utilizadas en el presente trabajo (Fig. 4.1.a-4.6.a), ya que dichos espectros nos serán de gran utilidad a la hora de postular posibles estructuras para los compuestos aislados, y en los que dichas bases entran a formar parte.

En la bibliografía disponible hemos encontrado algunas referencias acerca de los espectros infrarrojos de la Xantina, Teofilina, Teobromina y Cafeína (21-23,97-100), pero ninguna referente a la 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetil xantina. A partir de los datos bibliográficos recopilados se ha procedido a asignar las bandas de dichos espectros I.R. que se han considerado más significativas, las cuales aparecen indicadas en la tabla 5.1.

Los datos de la tabla 5.1, están de acuerdo con las estructuras moleculares indicadas en el capítulo 1.

TABLA 5.1

DATOS DE INFRARROJO EN cm^{-1} PARA LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METILADOS

COMPUESTO	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(=\text{C-H})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$
XANTINA	----	3200 a 2700	3000	----	1700 y 1650	1615	1570
TEOFILINA	----	3120	3050	2980 y 2820	1715 y 1665	1605	1560
TEOBROMINA	----	3120	3040	2960 y 2840	1700 y 1675	1600	1550
3,8-DIMETIL XANTINA	3470	3150 a 3040	----	2900 y 2820	1705 y 1660	1600	1565
CAFEINA		----	3100	2950	1700 y 1650	1595	1540
1,3,8-TRIMETIL XANTINA		3180	----	2940 y 2820	1700 y 1630	1590	1550

Por otra parte, se han obtenido también los espectros I.R. de las distintas bases púricas empleadas, en la zona comprendida entre ($500-200 \text{ cm}^{-1}$), utilizando polietileno de pureza espectroscópica como medio dispersante. La utilización de dicho dispersante se justificará más adelante (Fig. 5.1).

5.1.3. ESPECTROS DE ^1H -R.M.N. DE LOS LIGANDOS

Al igual que la espectroscopía infrarroja, 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 un ligando, de las características de los empleados en el presente trabajo, se une a un ión metálico, ya que como consecuencia de la coordinación se pueden producir modificaciones apreciables en los espectros de ^1H -R.M.N. de dichas bases púricas.

En las figuras 4.1.b a 4.6.b se han recogido los espectros de ^1H -R.M.N. de la Xantina y algunos de sus derivados metilados, realizados según se ha descrito en el apartado 4.1.4. A partir de los citados espectros y teniendo en cuenta la información bibliográfica de ^1H -R.M.N. para alguna de estas bases púricas (101) (102), se han realizado las asignaciones que aparecen en la tabla 5.2.

5.1.4.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN LAS ZONAS DEL ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

En las figuras 4.1.c a 4.6.c se han recogido los espectros de absorción en las zonas del ultravioleta y del visible, de las seis bases púricas empleadas como ligandos en la presente

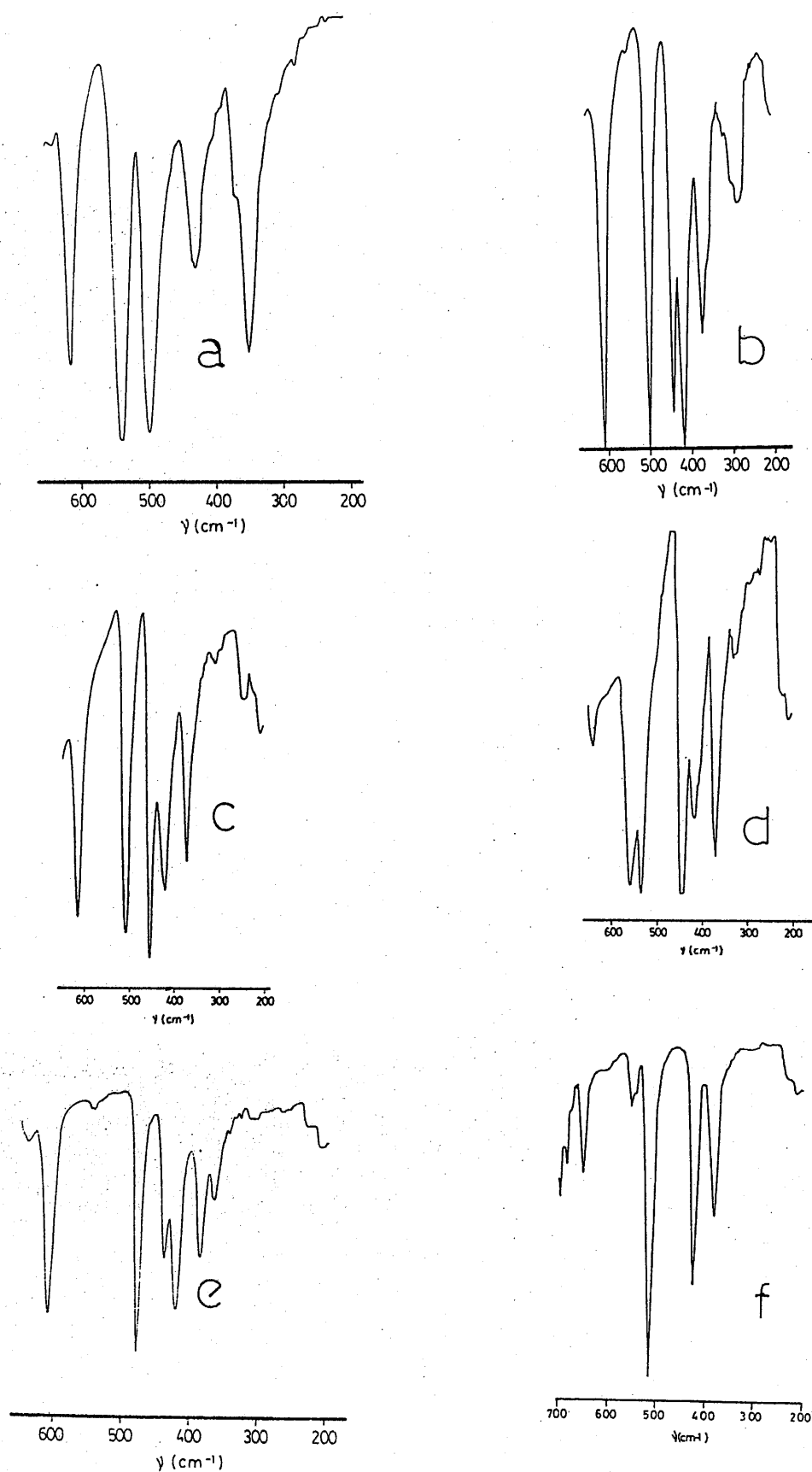


Figura 5.1.- Espectros I.R. en polietileno: a) Xantina; b) Teofilina; c) Teobromina; d) 3,8-Dimetilxantina; e) Cafeina; f) 1,3,8-Trimetilxantina.

TABLA 5.2

^1H -RMN. DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS (δ , ppm) PARA LA XANTINA Y SUS DERIVADOS METILADOS.

COMPUESTO	$\text{N}_1\text{-CH}_3$	$\text{N}_3\text{-CH}_3$	$\text{N}_7\text{-CH}_3$	$\text{C}_8\text{-H}$	$\text{C}_8\text{-CH}_3$	$\text{N}_1\text{-H}$	$\text{N}_3\text{-H}$	$\text{N}_7\text{-H}$
XANTINA	----	----	----	7,90	----	a	a	a
TEOFILINA	3,40	3,20	----	7,95	----	----	----	a
TEOBROMINA	----	3,30	3,87	7,97	----	a	----	----
3,8-DIMETIL XANTINA		3,25	----	----	2,25	a	----	a
CAFEINA	3,45	3,25	3,90	7,95	----	----	----	----
1,3,8-TRIMETIL XANTINA	3,50	3,30	----	----	2,40	----	----	a

a.-Señal no observada.

Memoria. La técnica utilizada para la realización de dichos espectros ha sido la de reflectancia difusa.

A la vista de las citadas figuras se puede observar que los espectros de absorción registrados no presentan bandas de absorción en la zona del visible, como era de esperar, dada la naturaleza de estos compuestos.

Por otra parte, se observa que en la zona comprendida entre 350nm-200nm los seis espectros son muy similares, presentando en general dos bandas de absorción, una de gran intensidad y otra de intensidad media. La posición de dichas bandas, así como las asignaciones efectuadas para las mismas, de acuerdo con Mason, se han recogido en la tabla 5.3.

En disolución acuosa (Fig. 4.9 a 4.13), las bandas correspondientes a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ no han sido observadas ya que, de acuerdo con Mason (90), estas bandas estarían prohibidas 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 extendido por arriba y por debajo de este anillo (103). Sí se han observado, por el contrario, las bandas correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de alta energía (banda y) y $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja energía (banda x) que, según Mason, deben aparecer entre 200-230nm y 230-300nm, respectivamente.

En la tabla 5.4 se indican los máximos de absorción y coeficientes de extinción, para la xantina y algunos de sus derivados metilados (excepto para la teofilina, cuyos estudios fueron realizados con anterioridad en este Departamento) en la zona del ultravioleta. Asimismo, en dicha tabla se han indicado

TABLA 5.3

DATOS DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METILADOS (MEDIO DISPERSANTE BaSO₄)

COMPUESTO	MAXIMO DE ABSORCION (nm)	ASIGNACION
XANTINA	203	$\pi \rightarrow \pi^*$
	271	$\pi \rightarrow \pi^*$
	349	$n \rightarrow \pi^*$
TEOFILINA	203	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	$\pi \rightarrow \pi^*$
TEOBROMINA	220	$\pi \rightarrow \pi^*$
	269	$\pi \rightarrow \pi^*$
3,8-DIMETILXANTINA	210	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	$\pi \rightarrow \pi^*$
CAFEINA	212	$\pi \rightarrow \pi^*$
	272	$\pi \rightarrow \pi^*$
	360	$n \rightarrow \pi^*$
1,3,8-TRIMETILXANTINA	220	$\pi \rightarrow \pi^*$
	273	$\pi \rightarrow \pi^*$

TABLA 5.4

COMPUESTO	MAXIMOS DE ABSORCION(nm)	ϵ	log	pH
XANTINA	267(banda <u>x</u>)	$1,11 \cdot 10^4$	4,05	6,70
	197(banda <u>y</u>)	$2,20 \cdot 10^4$	4,34	
TEOFILINA (97)				
TEOBROMINA	271(banda <u>x</u>)	$0,97 \cdot 10^4$	3,99	5,75
	201(banda <u>y</u>)	$2,54 \cdot 10^4$	4,40	
3,8-DIMETILXANTINA	270(banda <u>x</u>)	$1,05 \cdot 10^4$	4,02	6,45
	200(banda <u>y</u>)	$2,25 \cdot 10^4$	4,35	
CAFEINA	272(banda <u>x</u>)	$1,10 \cdot 10^4$	4,04	6,40
	205(banda <u>y</u>)	$2,43 \cdot 10^4$	4,39	
1,3,8-TRIMETIL XANTINA	272(banda <u>x</u>)	$1,15 \cdot 10^4$	4,06	5,20
	203(banda <u>y</u>)	$2,56 \cdot 10^4$	4,41	

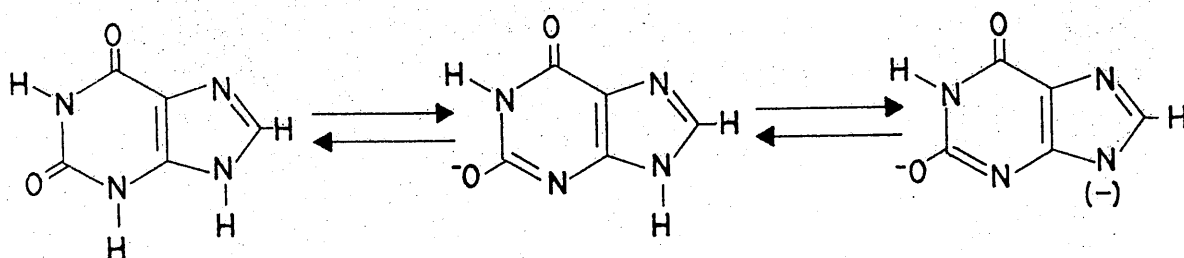
los pH a los que se han registrado dichos espectros.

Los datos de la tabla 5.4 se han comparado con algunos resultados que aparecen en la bibliografía para los espectros de absorción de distintas bases púricas en disolución acuosa (89) (92) (102) encontrándose que los valores determinados por nosotros coinciden prácticamente con los allí indicados, debiéndose las pequeñas divergencias en los valores de ϵ a que los espectros de absorción se han registrado a valores de pH diferentes.

Por otra parte se han estudiado las variaciones que experimentan las curvas espectrales de las disoluciones acuosas de las distintas bases púricas empleadas, en función del pH; dichas curvas aparecen representadas en las figuras 4.9 a 4.13.

En el caso de la xantina, el espectro de una disolución acuosa de dicha base púrica (Fig. 4.9) no muestra variación alguna para valores de pH comprendidos entre 1,8 y 5,7; en medio básico (valores de $\text{pH} > 9,5$), sin embargo, el espectro de absorción de una disolución acuosa de xantina presenta tres hechos significativos: a) un desplazamiento batocrómico de la banda centrada a 267nm que pasa a 275nm; b) aparición de una nueva banda de absorción centrada a 238nm; c) aparición de dos puntos isobésticos a 251nm y 220nm.

La existencia de estos puntos isobésticos, indica la coexistencia, para valores de pH 9,5, de tres formas en equilibrio; una molecular y dos formas iónicas que, de acuerdo con Izatt y col. (93), podrían indicarse según el siguiente esquema:

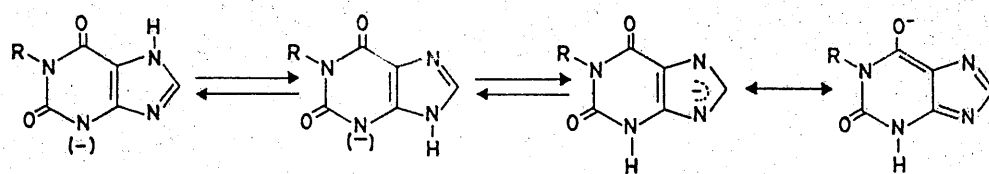


(5.1)

Este proceso de ionización indica que es el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno en posición tres, el que se pierde en primer lugar; hecho que ha sido también confirmado a partir de los estudios de R-X realizados sobre el xantinato sódico, los cuales muestran la ausencia de átomo de hidrógeno sobre el N_3 (104). No obstante, diversos autores (89) (92) (104) (105) han indicado que 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 sobre el átomo de oxígeno unido al carbono en posición seis, parcialmente entre los átomos de oxígeno unidos a C_2 y C_6 , y menos favorecida sobre el N_1 (ya que el átomo de nitrógeno es menos electronegativo que el de oxígeno).

No obstante, Bergmann y col. (106), utilizando H-R.M.N. y basándose en los desplazamientos producidos en la señal correspondiente al hidrógeno unido al C_6 para los aniones de diversas xantinas, ha indicado que la primera ionización de la xantina tendría lugar por pérdida del hidrógeno unido al N_7 .

Sin embargo, estas dos posiciones pueden conciliarse si consideramos que los aniones de las xantinas son mezclas de los tautómeros que se indican en el siguiente esquema:



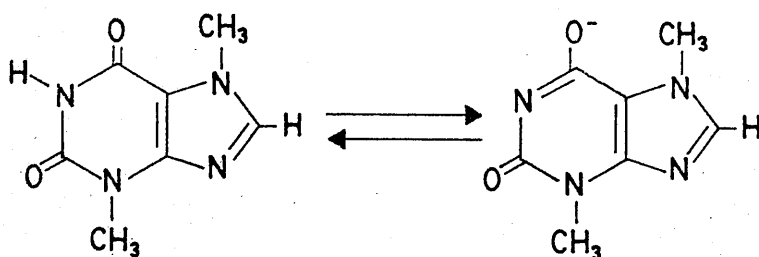
(5.11)

Según lo indicado en los esquemas anteriores, es obvio que cuando se quieran aislar complejos de xantina, en los que dicha base púrica actúe en forma aniónica, será necesario trabajar a valores de pH superiores a 9,5, evitando al mismo tiempo la precipitación del correspondiente hidróxido metálico.

El estudio de la variación de la curva espectral con el pH de una disolución acuosa de teofilina, fue realizado con anterioridad en este Departamento, y los resultados han sido parcialmente publicados, por lo que nos remitimos a ellos (97).

En la figura 4.10 aparece indicada la variación que experimenta la curva espectral de una disolución acuosa de teobromina. En dicha figura, al igual que en los dos casos anteriores, no se observa una variación apreciable en el espectro de absorción de la teobromina para valores de pH comprendidos entre 1,58 y 9,25; por encima de este último valor se observa la aparición de una banda de absorción, en forma de hombro, centrada a 238nm, cuya intensidad crece a medida que lo hace el pH. Dicha banda corresponde a la única forma aniónica que puede

presentar la teobromina en disolución acuosa. Asimismo, en la Fig. 4.10 se observa, aunque de forma no muy clara, la presencia de un punto isobéptico a 254nm que indica la coexistencia de una forma molecular y otra aniónica en equilibrio, según:



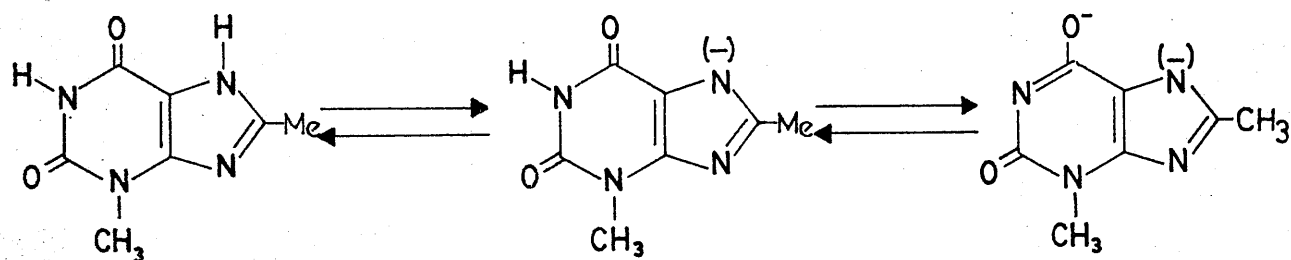
(5.III)

No obstante, y debido a la posterior distribución de carga, algunos autores (89) indican que podrían existir otras formas resonantes aniónicas, en las que la carga negativa estaría en el N_1 , o sobre el átomo de oxígeno unido al C_2 (forma quinónica), las cuales estarían mucho menos favorecidas que la indicada en el esquema anterior.

Los datos obtenidos al estudiar la variación de la curva espectral de una disolución acuosa de teobromina con el pH, sugieren que van a poder obtenerse complejos de teobromina en los que dicha base púrica actúe en forma molecular o en forma aniónica; en este último caso habría que operar en medios fuertemente básicos.

El estudio de la variación de la curva espectral de una disolución acuosa de 3,8-dimetilxantina con el pH, aparece

indicado en la figura 4.11. En ella se puede observar que, en medio ácido, se produce, a diferencia de los casos anteriores, una disminución en la intensidad de la banda centrada a 268nm, a medida que disminuye el pH. Asimismo, en medio básico se observa que, para valores de pH superiores a 9,65, se produce un desplazamiento ipsocrómico de las bandas de absorción con máximo a 270nm y 200nm, y la aparición de dos puntos isobésticos (a 272nm y 252nm) que indican la coexistencia, en medio básico, de tres formas en equilibrio; una molecular y dos formas iónicas, tal y como se indica a continuación:



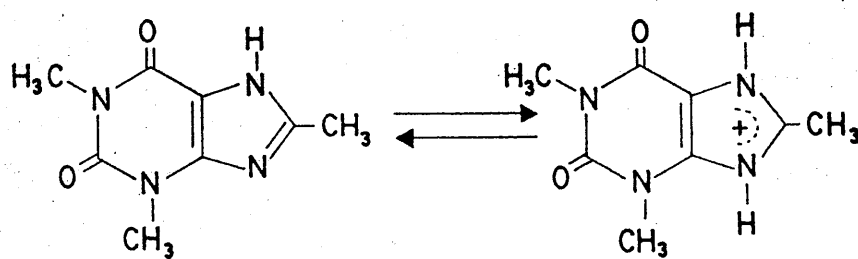
(5.IV)

A igual que en los casos anteriores, se podría indicar la existencia de otras formas resonantes aniónicas, de las cuales la mayor contribución correspondería a aquellas en las que el átomo de oxígeno unido a C_6 , soportaría la carga negativa. A la vista de esto, nosotros podremos obtener complejos metálicos de 3,8-dimetilxantina, en los que dicha base actúe en forma molecular o iónica, controlando el pH del medio de reacción.

En la figura 4.12 aparece la variación de la curva espectral de una disolución acuosa de xantina con el pH; en ella

como era de esperar y debido a la ausencia de hidrógenos protonizables, no se produce ninguna variación con el pH.

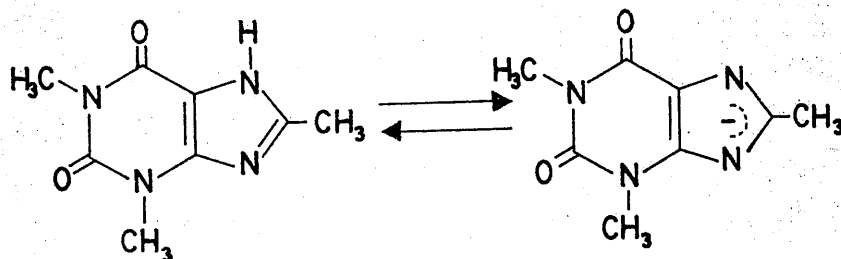
Finalmente en la figura 4.13, se han expuesto los resultados obtenidos al estudiar la variación que experimenta la curva espectral de una disolución acuosa de 1,3,8-trimetilxantina en función del pH. Como hechos más significativos que aparecen en dicha figura se puede indicar la aparición de un punto isobéptico a 214nm, cuando se opera en medio ácido; dicho punto sugiere la coexistencia de una forma molecular y una forma protonada en equilibrio según:



(5.V)

En medio básico, las curvas espectrales de la 1,3,8-trimetilxantina, a diferentes valores de pH, presentan un punto isobéptico a 253nm, así como un ligero desplazamiento batocrómico de las bandas centradas a 203nm y 272nm. La existencia del citado punto isobéptico indica la coexistencia de dos formas en equilibrio; una molecular y otra iónica, tal y como se

indica en el siguiente esquema:



(5.VI)

La carga negativa resultante del proceso de ionización puede transmitirse al átomo de oxígeno unido al C_6 , dando lugar a otra forma iónica. Lo más probable es que la mayor contribución a la estructura del ión se deba a esta última forma, teniendo en cuenta la diferencia de electronegatividad entre el átomo de nitrógeno y el de oxígeno.

5.1.5.-DIAGRAMAS DE ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE SCANNING

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. de las bases púricas XH, TH, TBH, DMH, C y TMH aparecen indicados en las figuras 4.1.d á 4.6.d(A.T.G.) y 4.1.e á 4.6.e (C.D.S.).

A continuación vamos a discutir los resultados que aparecen en cada una de dichas figuras.

a) Xantina (XH)

El diagrama de A.T.G. de la xantina muestra que este

compuesto no presenta agua de cristalización y que es estable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50-375°C. A partir de esta última temperatura se produce la destrucción pirolítica de la base púrica en dos etapas; una primera (375-480°C) en la que se produce una rápida descomposición, seguida de una segunda etapa en la que tiene lugar una descomposición lenta desde 480°C hasta 600°C, temperatura a la que finaliza totalmente el proceso de descomposición pirolítica de la xantina.

El estudio por C.D.S. de una muestra de xantina, presenta la ausencia de efectos endotérmicos que puedan ser asignados a pérdida de agua de cristalización, o fusión de la muestra. Asimismo, se observa un efecto exotérmico asimétrico que comienza alrededor de los 400°C y que no ha podido ser resuelto completamente debido a las limitaciones técnicas del equipo utilizado. Este efecto es fácilmente asignable a la destrucción pirolítica de la xantina.

b) Teofilina (TH)

En la figura 4.2.e aparece indicado el diagrama de A.T.G. de la teofilina anhidra; dicho diagrama presenta un único efecto de pérdida de peso que comienza a 275°C y finaliza a 380°C; a esta última temperatura se ha producido la total eliminación de la teofilina del crisol de reacción.

La curva de C.D.S. de la teofilina anhidra presenta dos efectos endotérmicos centrados a 270°C y 334°C, respectivamente. El primero de estos efectos se ha asignado a la fusión de la teofilina (ya que en el correspondiente diagrama de A.T.G. no se observa pérdida de peso). El valor encontrado para la temperatura

de fusión (270 °C) está en perfecto acuerdo con los valores encontrados en bibliografía (87) (107). A partir del área de este efecto endotérmico se ha calculado la entalpía de fusión, encontrándose para la misma el valor: $\Delta H_f = 28,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

La ausencia de efectos exotérmicos en la curva de (C.D.S.) de la teofilina indica que esta base púrica no descompone pirolíticamente sino que experimenta un proceso de vaporización después de su fusión; este proceso es el responsable del efecto endotérmico centrado a 334°C.

c) Teobromina (TBH)

El diagrama de A.T.G. de la teobromina (Fig. 4.3.e); es aparentemente muy parecido al de la teofilina, pero su diagrama de C.D.S. es muy diferente.

El diagrama de A.T.G. de la teobromina presenta un único efecto de pérdida de peso, que comienza a 280°C y finaliza a 440°C, con la total eliminación de la muestra. Este efecto está asociado en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.3.d con un único efecto endotérmico centrado a 339 °C, lo que indica que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 280°C y 440°C se produce la total sublimación de la teobromina. A partir del área del citado efecto endotérmico se ha calculado la correspondiente entalpía de sublimación encontrándose para la misma el valor de $\Delta H_s = 106,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

d) 3,8-dimetilxantina (DMH)

Los diagramas de C.D.S. y A.T.G. correspondientes a

una muestra de 3,8-dimetilxantina aparecen indicados en las figuras 4.4.d y 4.4.e, respectivamente.

El diagrama de A.T.G., muestra en este caso dos efectos de pérdida de peso; el primero de ellos, centrado a 125°C, está asociado a una pérdida de peso del 8,82% y corresponde a la eliminación de la molécula de agua de cristalización de esta base púrica. La energía necesaria para producir esta deshidratación, calculada a partir del área del efecto endotérmico que aparece centrado a 125,6°C en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.4.d es de 66,7 KJ.mol⁻¹.

La 3,8-dimetilxantina anhidra es estable hasta 370°C, temperatura a la que se produce un nuevo efecto de pérdida de peso que finaliza a 460°C, con la total eliminación de la 3,8-dimetilxantina del crisol portamuestras. En el diagrama de C.D.S. se observa, a 363,2 °C, la presencia de un efecto endotérmico agudo que puede corresponder a la fusión de la base púrica. El correspondiente valor de la entalpía de fusión no ha podido calcularse en este caso debido al solapamiento de dicho efecto con el efecto endotérmico que aparece a 382°C, que puede asignarse a la vaporización de parte de la muestra.

e) Cafeína (C)

En las figuras 4.5.d y 4.5.e, aparecen representados los diagramas de C.D.S. y A.T.G. para la cafeína; el diagrama de TG presenta un único efecto de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200°C y 360°C en el que se elimina toda la sustancia puesta inicialmente en el crisol portamuestras.

Por otra parte, en el diagrama de C.D.S. de la muestra de cafeína, puede observarse la presencia de dos efectos endotérmicos claramente diferenciados; el primero de ellos, centrado a $235,3^{\circ}\text{C}$ corresponde a la fusión de la muestra, mientras que el segundo, centrado a $276,4^{\circ}\text{C}$, se ha asignado a la vaporización de la cafeína líquida. A partir de las áreas de ambos efectos endotérmicos se han calculado las correspondientes entalpías de fusión y vaporización de la cafeína, para las que se han obtenido los valores de $\Delta H_f = 17,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $\Delta H_v = 62,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$. El valor encontrado para la temperatura de fusión ($235,3^{\circ}\text{C}$), es coincidente con el indicado en la bibliografía (108).

f) 1,3,8-trimetilxantina (TMH)

Los diagramas de C.D.S. y A.T.G. correspondientes a la 1,3,8-trimetilxantina aparecen indicados en las figuras 4.6.d y 4.6.e respectivamente. El diagrama de A.T.G. muestra la presencia de un solo efecto de pérdida de peso, que comienza a 245°C y finaliza alrededor de 450°C , con la eliminación total de la muestra.

El diagrama de C.D.S. de la 1,3,8-trimetilxantina, al igual que en casos anteriores, presenta dos efectos endotérmicos; el primero de los cuales, centrado a $329,4^{\circ}\text{C}$, corresponde a la fusión de la muestra, mientras que el segundo, que solapa en parte con este primer efecto, corresponde a la vaporización de la base púrica; el calor necesario para producir ambos efectos es de $108,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$. El valor encontrado para el punto de fusión ($329,4^{\circ}\text{C}$) está de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía (87) (91).

5.1.6.-CARACTER ACIDO

La aplicación del método de Bjerrum (94) a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas de xantina (XH), teobromina (TBH), 3,8-dimetilxantina (DMH) y 1,3,8-trimetilxantina (TMH), respectivamente, han permitido obtener los valores de K_a que se indican en la tabla 4.5. En dicha tabla se puede observar que los valores de K_1 encontrados por nosotros, aumentan, como era de esperar, en todos los casos a medida que lo hace la temperatura, variando entre $2,9 \cdot 10^{-8}$ - $5,6 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ (XH); $2,4 \cdot 10^{-10}$ - $1,0 \cdot 10^{-9}$ mol.l⁻¹ (TBH); $9,8 \cdot 10^{-10}$ - $2,4 \cdot 10^{-9}$ mol.l⁻¹ (DMH) y $3,4 \cdot 10^{-10}$ - $1,0 \cdot 10^{-9}$ mol.l⁻¹ (TMH), para el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 50°C.

A la vista de los valores de K_1 de la tabla 4.5, se puede indicar que las cuatro bases púricas estudiadas se comportan en disolución acuosa como ácidos muy débiles, aumentando su fortaleza ácida en el orden: xantina > 3,8-dimetilxantina > 1,3,8-trimetilxantina > teobromina.

En el caso de la xantina se ha determinado también el valor correspondiente a K_2 , utilizando para ello el método algebraico directo. El valor encontrado para K_2 a 25°C fue de $K_2 = 3,8 \cdot 10^{-11}$ mol.l⁻¹.

Los valores calculados por nosotros para la primera constante de disociación ácida de la xantina y la teobromina, están en perfecto acuerdo con los obtenidos por Izatt (105), Pfleiderer (92), Christensen (93) y Cavalieri (89) mediante técnicas potenciométricas, calorimétricas y espectrofotométricas.

Con objeto de obtener una relación cuantitativa entre el valor de K_1 y la temperatura, así como para obtener información acerca de las funciones termodinámicas de los procesos de disociación de las diferentes bases púricas estudiadas, se ha procedido a representar el pK_a en función de $1/T$, obteniendo las gráficas que aparecen en la Fig. 5.2. En dicha figura se observa que, en todos los casos, los datos experimentales definen cuatro líneas rectas, cada una de las cuales ha sido ajustada mediante el método de los mínimos cuadrados.

A partir de sus pendientes y ordenadas en el origen se han calculado los valores correspondientes de las entalpías y entropías aparentes de disociación, respectivamente; dichos valores se han indicado junto con los coeficientes de correlación de cada una de las cuatro rectas, en la tabla 5.5.

A la vista de la tabla 5.5. se puede observar que el primer proceso de disociación ácida de las cuatro bases púricas estudiadas (la constante de disociación de la teofilina se calculó previamente a este trabajo en este mismo Departamento), transcurre en régimen endotérmico, como cabría esperar para el proceso de disociación de un ácido débil. Por otra parte, el que los cuatro procesos transcurran en régimen exotérmico es un hecho común que se presenta en compuestos análogos a los aquí estudiados (93) (105) (109) y puede justificarse teniendo en cuenta que en disoluciones acuosas muy diluidas, las interacciones entre las moléculas de cada una de las bases púricas y éstas y las moléculas de agua deben ser débiles, del tipo dipolo-dipolo. Sin embargo las interacciones entre los diferentes aniones de dichas bases púricas y de los H^+ con las moléculas de agua deben ser más fuertes que aquéllas, por tener lugar entre iones y dipolos;

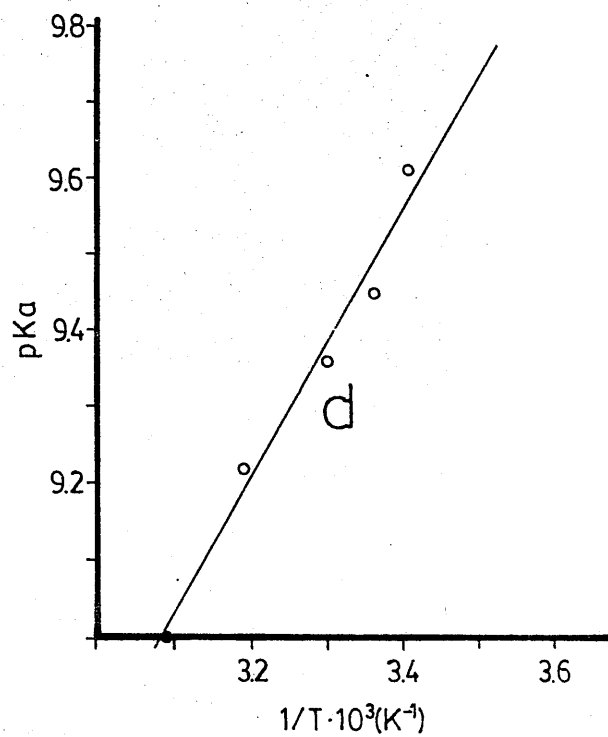
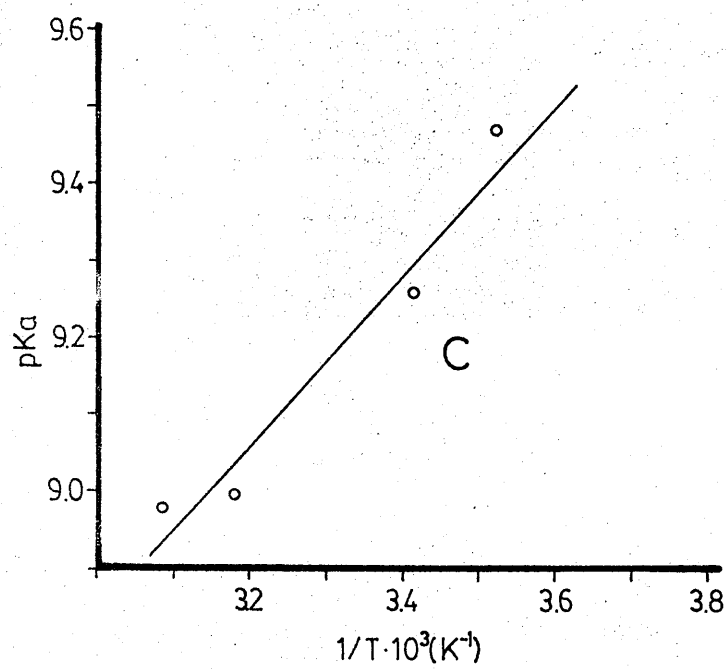
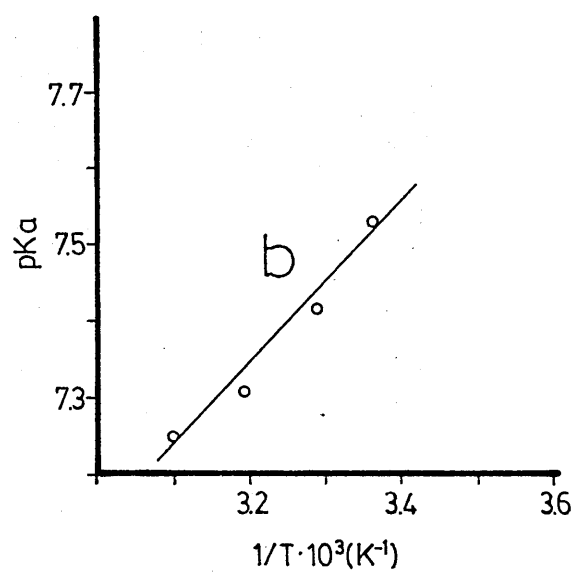
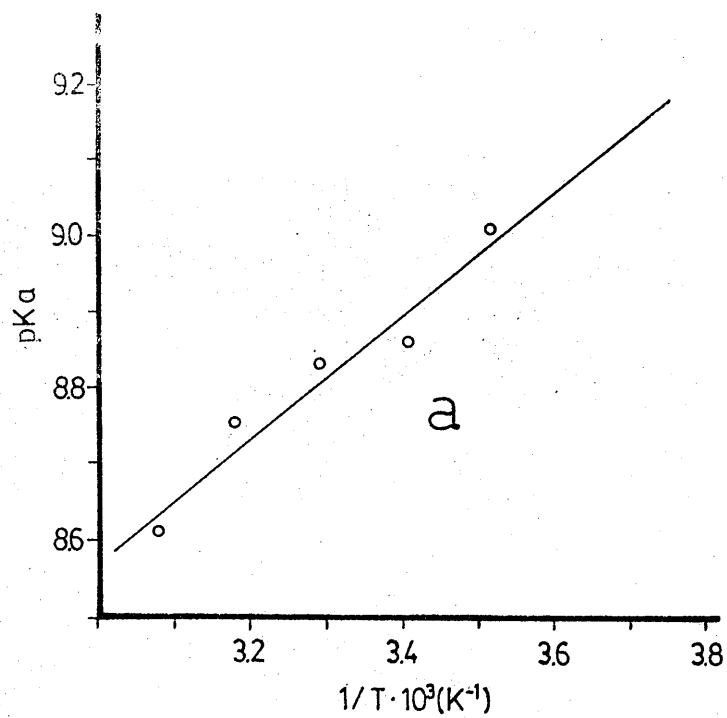


TABLA 5.5

ENTALPIAS Y ENTROPIAS APARENTES DE DISOCIACION ACIDA PARA LA XH, TBH, DMH Y TMH.

BASE PURICA	H(KJ.mol ⁻¹)	S(JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	r
XH	20,5	-74,8	0,986
TH(97)			
TBH	33,8	-67,9	0,990
DMH	15,6	-117,2	0,973
TMH	21,5	-104,7	0,973

por tanto, las moléculas de agua asociadas a dichos iones gozarán de menos grados de libertad que aquellas otras próximas a las moléculas de las bases púricas.

Algunos autores, basándose en los valores ΔH y ΔS de disociación, han intentado relacionarlos con el sitio de desprotonación (93). En nuestro caso, los valores de S calculados para la disociación ácida de la xantina y la teobromina son muy parecidos; igual sucede en el caso de los valores de S para la 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina. Estos hechos sugieren que para la xantina y teobromina la pérdida del átomo de hidrógeno tiene lugar en un átomo de nitrógeno pirimidínico, mientras que en la 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina la pérdida ocurre en N_7 .

5.2.- CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS ENTRE LOS DERIVADOS DE LA XANTINA Y ALGUNOS IONES METALICOS EN MEDIO ACUOSO

Siguiendo los métodos descritos en el apartado 3.2 se han obtenido los resultados reflejados en las tablas 4.6 a 4.12 . A continuación, pasamos a discutir dichos resultados.

5.2.1.- SISTEMAS M^{n+}/XH

La aplicación del método de Bjerrum a los sistemas M^{n+}/XH [$M^{n+} = Co(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II)$ y $Hg(II)$] ha permitido obtener los resultados que aparecen en la figura 4.14.a.

A partir de las gráficas allí indicadas se han calculado los valores de pA correspondientes a $n=0,5$ y a partir de ellos se calcularon las correspondientes constantes de estabilidad, de los

complejos detectados, las cuales aparecen indicadas en la tabla 5.6.

Los valores encontrados para las constantes de estabilidad de las especies complejas de Co(II), Cu(II) y Zn(II), siguen el orden de estabilidad previsto en la serie de Irving-Williams (110). Por otra parte, los valores encontrados para K_1 en los distintos complejos indican que éstos no son muy estables; la estabilidad de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) es del mismo orden que las encontradas por Randhawa y col., para los complejos que forman dichos iones con la hipoxantina (111) (112).

5.2.2.- SISTEMAS M^{n+}/TH

En la figura 4.14.b aparecen indicados los resultados obtenidos al aplicar el método de Bjerrum a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas con relación estequiométrica $|M^{n+}|/|TH| = 1/1$ ($M^{n+} = Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II)$ y $Hg(II)$). A partir de las gráficas indicadas en dicha figura se han obtenido para las constantes de estabilidad (K_1) los valores que aparecen indicados en la tabla 5.7.

La variación del $\log K_1$ para los iones divalentes Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), se ha representado en la figura 5.3. en la que claramente, se observa que los resultados obtenidos están de acuerdo con el orden de estabildades previsto por la

TABLA 5.6

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DETECTADAS
EN LOS SISTEMAS M^{n+}/XH EN RELACION ESTEQUIOMETRICA $|M^{n+}|/|XH|=1/1$

ION	K_1 (mol.l ⁻¹)
Co(II)	$6,6 \cdot 10^4$
Cu(II)	$6,0 \cdot 10^5$
Ag(I)	$1,0 \cdot 10^5$
Zn(II)	$7,1 \cdot 10^4$
Cd(II)	$1,9 \cdot 10^5$
Hg(II)	$5,2 \cdot 10^4$

TABLA 5.7.

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DETECTADAS
EN LOS SISTEMAS M^{n+}/TH CON RELACION ESTEQUIOMETRICA
 $|M^{n+}|/|TH| = 1/1$ Y $1/2$.

ION	K_1 (mol.l ⁻¹)	K_2 (mol.l ⁻¹)
Co(II)	$5,5 \cdot 10^4$	--
Ni(II)	$8,1 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^4$
Cu(II)	$1,4 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^5$
Ag(I)	$5,7 \cdot 10^7$	--
Zn(II)	$7,1 \cdot 10^4$	--
Cd(II)	$8,1 \cdot 10^4$	--
Hg(II)	$2,6 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$

serie de Irving-Williams.

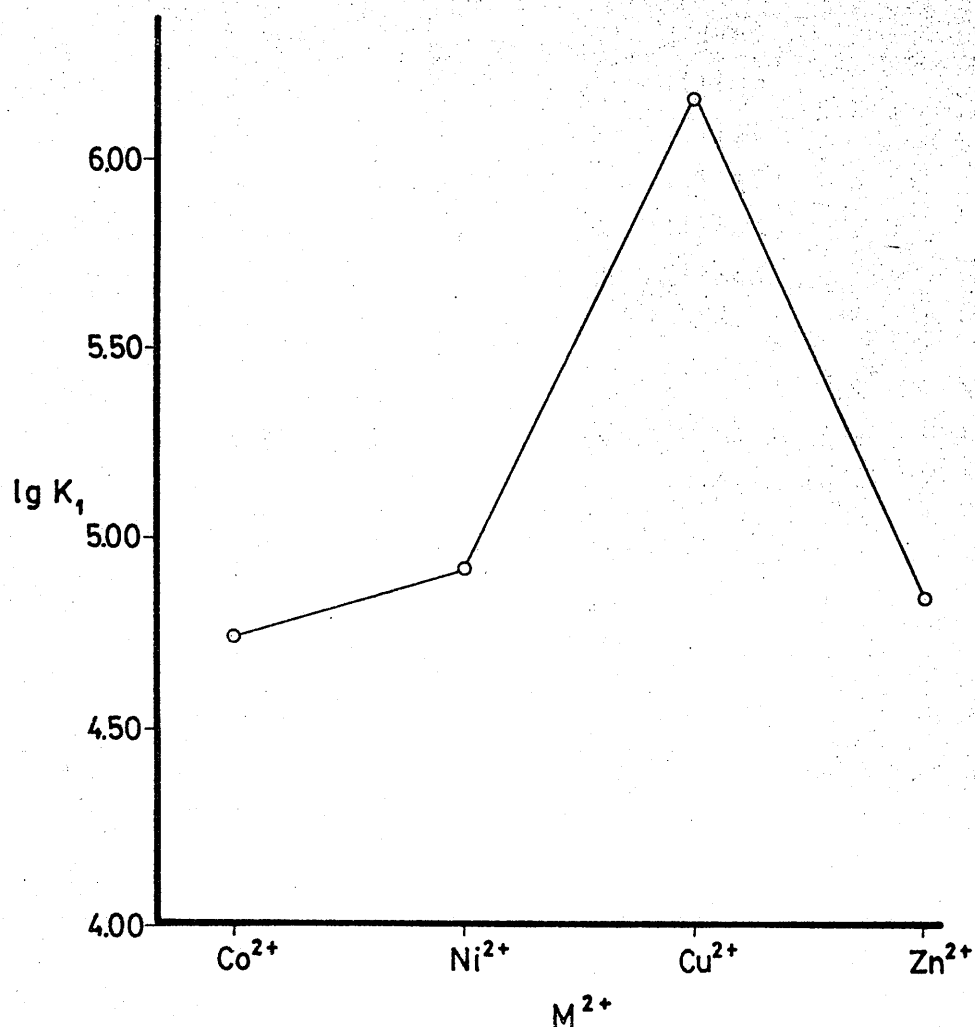


Figura 5.3.- Representación del $\log K_1$ VS $M(II)$ para las posibles especies complejas de teofilina en medio acuoso.

Por otra parte, a partir de las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones en las que $|M^{n+}|/|TH| = 1/2$, se han obtenido, aplicando el método de Bjerrum, los resultados que aparecen indicados en la figura 4.15.a, mediante los cuales se han calculado los valores de K_2 , que aparecen indicados en la tabla 5.7. Finalmente, con los valores de K_1 y K_2 se han

calculado las correspondientes constantes globales, que resultaron ser: $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^9 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ (Ni^{2+}); $1,4 \cdot 10^{12} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ (Cu^{2+}) y $6,2 \cdot 10^{10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ (Hg^{2+}).

5.2.3.- SISTEMAS M^{n+}/TBH

La aplicación del método de Bjerrum a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas en las que $|\text{M}^{n+}|/|\text{TBH}|=1/1$ y $1/2$, sólo ha conducido a resultados positivos en el caso de los iones Ag(I) y Hg(II) . Dichos resultados aparecen indicados en la figura 4.14.c y 4.15.b, respectivamente. A partir de las gráficas indicadas en dichas figuras se calcularon los valores de las constantes de estabilidad que resultaron ser:

$$\begin{aligned} K_1 &= 2,1 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (Ag}^+) \\ K_1 &= 4,5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (Hg}^{2+}) \\ K_2 &= 2,5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (Hg}^{2+}) \\ \beta_2 &= 1,1 \cdot 10^9 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \text{ (Hg}^{2+}) \end{aligned}$$

Los valores de K_1 para estos complejos son algo inferiores a los obtenidos para los correspondientes complejos de Ag(I) y Hg(II) con la teofilina.

En este punto hay que hacer notar que, de todos los iones ensayados, sólo en el caso de los iones Ag(I) y Hg(II) se ha podido determinar el valor de las constantes de estabilidad no habiendo obtenido resultados positivos para Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) y Cd(II) , lo cual está relacionado con el hecho de que precisamente sólo para aquellos iones ha sido posible la obtención de complejos en fase sólida.

5.2.4.- SISTEMAS M^{n+}/DMH

En el caso de los sistemas M^{n+}/DMH , la aplicación del método de Bjerrum a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas con relaciones $|M^{n+}| / |DMH| = 1/1$ y $1/2$, ha conducido a resultados positivos sólo para el caso de los iones $Cu(II)$ y $Ag(I)$. Dichos resultados se han indicado en las figuras 4.14.d y 4.15.c. Los valores de las constantes de estabilidad determinados a partir de las gráficas de dichas figuras han sido:

$$K_1 = 2,4 \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1} \text{ (Cu}^{2+}\text{)}$$

$$K_2 = 1,9 \cdot 10^6 \text{ mol.l}^{-1} \text{ (Cu}^{2+}\text{)}$$

$$\beta_2 = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \text{ (Cu}^{2+}\text{)}$$

$$K_1 = 7,1 \cdot 10^7 \text{ mol.l}^{-1} \text{ (Ag}^+\text{)}$$

Estos valores son del mismo orden de magnitud que los encontrados para los complejos de $Cu(II)$ y $Ag(I)$ con la teofilina.

5.2.5.- SISTEMAS M^{n+}/C

Como ya se ha indicado en el apartado 4.1.6, la cafeína, al carecer de átomos de hidrógeno ionizables, hace imposible el que puedan determinarse por vía potenciométrica los valores de las constantes de estabilidad de las posibles especies complejas que pudieran existir en disolución. Sin embargo, esto podría obviarse si dichas determinaciones se llevaran a cabo por vía espectrofotométrica (113) (114) (115) o calorimétrica. De éstas, la que presentaría una mayor fiabilidad sería la última, que no

ha podido ser utilizada en nuestro caso por no disponer del equipo calorimétrico adecuado.

5.2.6 SISTEMAS M^{n+}/TMH .

En las figuras 4.14.e y 4.15.d aparecen representados los datos obtenidos al aplicar el método de Bjerrum a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas en las que $|M^{n+}|/|TMH|= 1/1$ y $1/2$. A partir de dichas gráficas se obtuvieron las constantes K_1 y K_2 indicados en la tabla 5.8.

TABLA 5.8

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DETECTADAS EN LOS SISTEMAS M^{n+}/TMH CON RELACIONES ESTEQUIOMETRICAS $|M^{n+}|/|TMH|= 1/1$ y $1/2$.

ION	K_1 (mol.l ⁻¹)	K_2 (mol.l ⁻¹)	β_2 mol ² .l ⁻²
Cu(II)	$3,7 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^{12}$
Ag(I)	$2,4 \cdot 10^6$		
Zn(II)	$4,8 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^{10}$
Cd(II)	$1,0 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^4$	$8,9 \cdot 10^9$
Hg(II)	$4,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^8$

A partir de los valores de K_1 y K_2 se han calculado los valores de β_2 , que aparecen también indicados en la tabla 5.8.

5.3.-ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS POR REACCION ENTRE LA XANTINA Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METILADOS CON IONES METALICOS

De acuerdo con lo indicado en el apartado 4.3 se han

aislado un total de 54 fases sólidas diferentes en las que las bases púricas (xantina y algunos de sus derivados metilados) se encuentran coordinadas a los iones metálicos Co(II), Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Zn(II), Cd(II), Hg(I) y Hg(II).

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de estas 54 fases sólidas fueron ya indicados en los apartados 4.3.1 a 4.3.6 y van a ser discutidos a continuación.

5.3.1.-COMPUESTOS METALICOS DE LA XANTINA

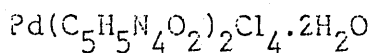
Para la obtención de compuestos metálicos sólidos de la xantina, se ha operado en dos medios diferentes: ácido y neutro.

5.3.1.1.-Medio ácido

En medio ácido se han aislado ocho fases sólidas, las cuales pasan a discutirse a continuación:

5.3.1.1.A.-Sistema Pd²⁺/XH (medio HCl 2,4 N)

Según lo indicado en el apartado 3.3.1.1.A, la reacción en medio fuertemente ácido (HCl) entre el PdCl₂ y la xantina ha permitido aislar un sólido pulverulento, de color pardo, cuyos resultados analíticos condujeron (teniendo en cuenta la composición de la xantina) a la siguiente fórmula empírica:



Con objeto de obtener información acerca de esta fase sólida se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas y de análisis térmico, cuyos resultados se han expuesto en la figura 4.16. A continuación vamos a discutir los resultados que aparecen en la citada figura.

En lo que respecta a la espectroscopía infrarroja, la comparación del espectro infrarrojo de la figura 4.16 con el correspondiente a la xantina libre, presenta, entre otras, las siguientes diferencias:

a) Aparición de dos nuevas bandas a 3475 cm^{-1} y 3370 cm^{-1} , fácilmente asignables a la presencia de agua en el compuesto aislado.

b) Aparición de varias bandas de combinación en la zona de $3200\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$, y que son debidas a la protonación de la xantina en N_7 .

c) Aparición de una nueva banda a 310 cm^{-1} , detectada claramente en el espectro I.R. obtenido utilizando polietileno como dispersante (figura 5.4) y que se ha asignado a $\nu(\text{Pd-Cl})$.

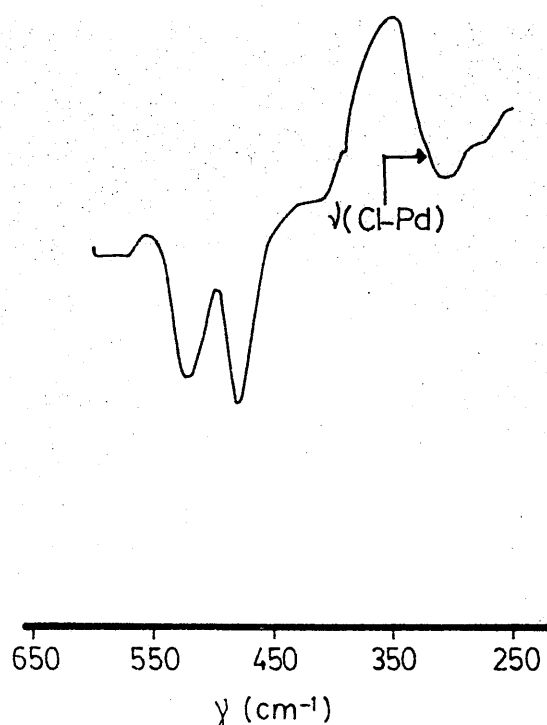


Figura 5.4.-Espectro I.R. del $|XH_2^+|_2|PdCl_4|$, en polietileno

Estos tres hechos sugieren que en el compuesto de Pd(II) aislado, la xantina se encuentra protonada, ya que se mantienen las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(NH)$ de la xantina y además aparecen nuevas bandas en la zona correspondiente a las vibraciones $\nu(NH)$, debidas a la protonación.

En las condiciones anteriormente expuestas, la xantina carece de posiciones de coordinación por las que unirse al ion Pd(II), por lo que el compuesto aislado debe ser de naturaleza iónica, estando la carga positiva del catión xantínico compensada por el anión $|PdCl_4|^{2-}$. Todo ello está en perfecto acuerdo con la posición de la nueva banda a 310 cm^{-1} que, según Beattie y col(116) correspondería a $\nu(Pd-Cl)$ en la agrupación plano-cuadrada $|PdCl_4|^{2-}$. Este tipo de agrupación se presenta en el compuesto $K_2|PdCl_4|$ en el que los iones $|PdCl_4|^{2-}$ están dispuestos en

planos, con los cationes K^+ intercalados entre ellos.

A la vista de estos hechos cabe sugerir para el compuesto aislado la fórmula $|(XH_2^+)|_2|PdCl_4|.2H_2O$.

El espectro de 1H -RMN del compuesto de Pd(II) aislado, se ha recogido en la figura 4.16.b y en él puede observarse que la señal que aparece a 8,25 ppm, correspondiente al protón en C_8 , se ha desplazado a campo más bajo, en relación a la posición de la misma señal en la xantina libre (7,90 ppm). Este desplazamiento se debe al carácter positivo que aparece en el anillo imidazólico, como consecuencia de la protonación en N_7 .

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta de una disolución acuosa del $|(XH_2^+)|_2|PdCl_4|.2H_2O$, presenta dos bandas de absorción, con máximos a 267nm y 197nm, que se corresponden exactamente con las que presenta la xantina y están de acuerdo con los resultados indicados en la gráfica 4.9.a.

Por otra parte, si la fórmula sugerida para el $|(XH_2^+)|_2|PdCl_4|.2H_2O$ fuese correcta, cabría esperar que dicho compuesto presentase un comportamiento diamagnético. Con objeto de comprobar si esto era cierto, se hicieron medidas de susceptibilidad magnética a la temperatura de 294K, con las que se comprobó que,

en efecto, en el compuesto aislado el $\text{Pd}(d^8)$ no presenta electrones desapareados y, por tanto, se encuentra en una geometría plano-cuadrada.

Finalmente, se ha estudiado el comportamiento térmico del $|(\text{XH}_2^+)|_2|\text{PdCl}_4|.2\text{H}_2\text{O}$, a partir de sus diagramas de A.T.G. y C.D.S. indicados en las figuras 4.16.d y 4.16.e. El diagrama de A.T.G. muestra cuatro efectos de pérdida de peso, claramente diferenciables en el diagrama de D.T.G. En los dos primeros efectos se produce una pérdida acumulada de peso del 28,3% que se puede asignar a la total eliminación del agua y cloro que contiene la muestra. La pérdida de peso calculada teóricamente para dicha eliminación es del 30,16%. La eliminación de las moléculas de agua y los átomos de cloro, son las responsables de los efectos endotérmicos que aparecen en la curva de C.D.S. centrados a 168°C y 251°C. A partir de la temperatura de 360°C (a la que finaliza el segundo efecto de pérdida de peso) comienza la pirólisis del compuesto, que se pone de manifiesto en el diagrama de C.D.S. por la presencia de dos efectos exotérmicos centrados a 400°C y 470°C, respectivamente. Dicha pirólisis finaliza a 550°C, quedando como residuo en el crisol portamuestras PdO.

5.3.1.1.B.-Sistema Pd^{2+}/XH (medio HCl 0,25N)

Por otra parte, la reacción, en medio ácido débil, entre el PdCl_2 y la xantina, ha permitido obtener un sólido pulverulento de color amarillo, para el que los resultados de análisis químico han permitido deducir la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_6\text{PdCl}_2$, que de acuerdo con la composición de la xantina podría escribirse como: $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2.2\text{H}_2\text{O}$.

Esta fase sólida ha sido estudiada por diversas

técnicas espectroscópicas, análisis térmico y medidas magnéticas. Los resultados obtenidos en dichos estudios se han indicado en el apartado 4.3.3.1.B y recogidos en la figura 4.17.

El espectro infrarrojo del $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta frente al espectro I.R. de la xantina libre las siguientes diferencias; por una parte aparecen dos nuevas bandas a 3540 cm^{-1} y 3470 cm^{-1} , ambas asignables a $\nu(\text{OH})$ del agua. La presencia de estas dos bandas indica la naturaleza hidratada de este complejo. Asimismo, en el espectro de la figura 4.17.a no se observan variaciones en la posición de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$, lo que sugiere que en este complejo la unión de la xantina al Pd(II) tiene lugar en forma molecular a través del par electrónico del átomo de nitrógeno en posición siete. Este hecho viene confirmado por el no desplazamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ que aparecen a 1615 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} , respectivamente. Asimismo, aparecen dos bandas a 350 cm^{-1} y 260 cm^{-1} en el espectro I.R. utilizando polietileno como dispersante (Fig.5.5), asignables para una estructura plano-cuadrada a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ y $\nu(\text{Pd}-\text{N})$, de acuerdo con la bibliografía (117) (118) (119).

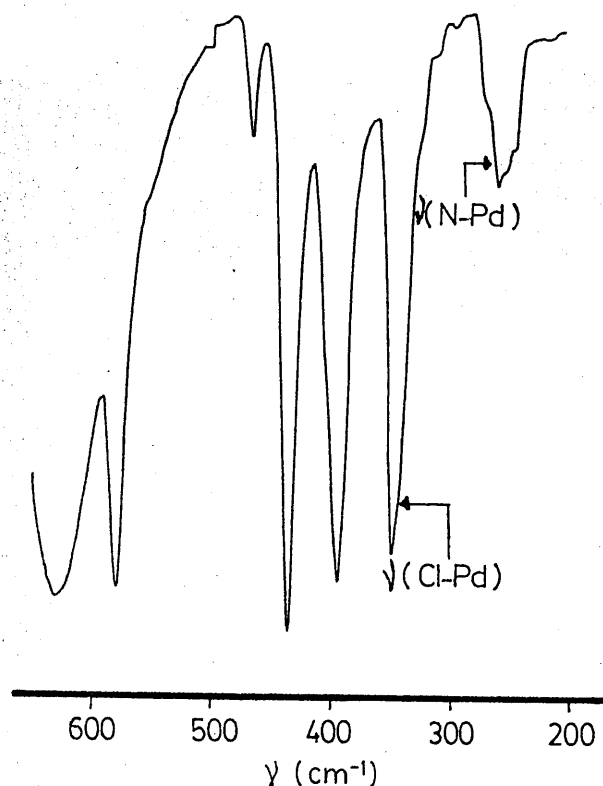


Figura 5.5.-Espectro I.R. del trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en polietileno.

El conjunto de esta información sugiere una estructura plano-cuadrada para el complejo $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En esta estructura podrían presentarse dos isómeros, uno cis (simetría C_{2v}) y otro trans (simetría D_{2h}), fácilmente distinguibles por espectroscopía infrarroja, ya que el isómero cis, de acuerdo con la bibliografía, presentaría dos bandas activas en infrarrojo, tanto para la vibración de tensión $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$, como para la vibración de tensión $\nu(\text{Pd}-\text{N})$; mientras que el isómero trans presentaría una sola vibración activa en infrarrojo para $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ y $\nu(\text{Pd}-\text{N})$. Como en nuestro caso, sólo se presenta una banda para cada una de estas vibraciones, la estructura del complejo aislado debe ser la de trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

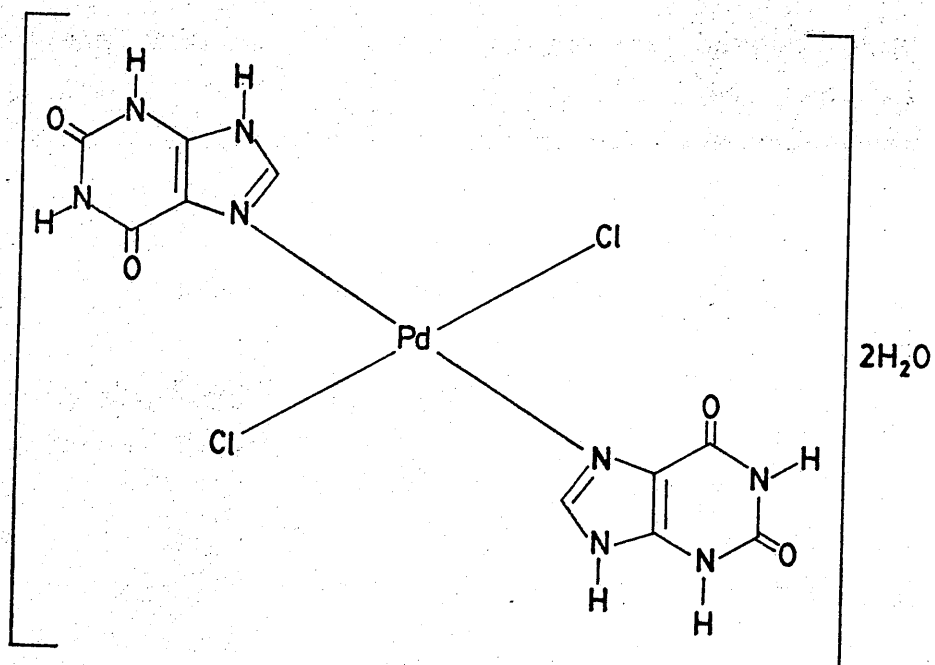


Figura 5.6.-Posible estructura del trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En el espectro de ^1H -RMN del trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se puede observar el desplazamiento de la señal correspondiente al protón unido al carbono en posición ocho hacia campo más bajo (0,4 ppm), hecho que puede justificarse por el desapantallamiento que le produce la unión del par electrónico del N_7 al Pd(II).

El espectro de una disolución acuosa de trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta dos bandas de absorción con máximos a 266nm y 196nm, asignables de acuerdo con Mason, a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Las posiciones de estas dos bandas coinciden con las que presenta la xantina en disolución acuosa a pH=7.

Las medidas magnéticas realizadas a la temperatura de 294K indican que el trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es diamagnético, hecho que viene a confirmar de nuevo su estructura plano-cuadrada.

Finalmente, se ha estudiado el comportamiento térmico del trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a partir de su diagrama de A.T.G. (fig.4.17.e) y C.D.S. (fig.4.17.d). El diagrama de A.T.G. muestra tres efectos de pérdida de peso; el primero de ellos tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100-170°C y en el que se pierde el 6,9% del peso de la muestra inicial. Este efecto se ha asignado a la deshidratación del complejo, ya que el valor teórico de la pérdida de peso calculado para esta deshidratación (6,95%) es prácticamente coincidente con el experimental. Este proceso de deshidratación viene confirmado por el efecto endotérmico centrado a 137,5°C en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.17.d. A partir del área del citado efecto se ha calculado la energía necesaria para la eliminación de las dos moléculas de agua que presenta el complejo ($\Delta H_{\text{des.}} = 70,4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

El complejo anhidro es estable térmicamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 170°C-370°C. A esta última temperatura se inicia una descomposición rápida en dos etapas, que finaliza a 540°C; asociada a esta descomposición se produce una pérdida acumulada de peso del 76,5% que se ha asignado a la total descomposición del resto orgánico y formación de PdO. La pérdida acumulada de peso, calculada teóricamente considerando esta suposición es de 76,35% valor prácticamente coincidente con el experimental.

El proceso de descomposición pirolítica del trans- $[\text{Pd}(\text{XH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, da lugar a los dos efectos exotérmicos centrados

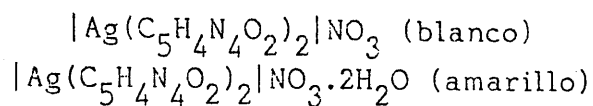
a 410°C y 486°C. La energía liberada en ambos procesos es de 3455 KJ.mol⁻¹.

La inexistencia en el diagrama de C.D.S. de un efecto endotérmico debido a la eliminación de los átomos de cloro, sugiere que estos se pierden en el proceso pirolítico.

5.3.1.1.C.-Sistema Ag⁺/XH

La reacción en medio ácido (HNO₃) entre el AgNO₃ y la xantina ha conducido a la obtención de dos fases sólidas pulverulentas, una de color amarillo y otra de color blanco.

Los datos de análisis químico indican la presencia en ambos compuestos de iones nitrato libres, los cuales han sido reconocidos cualitativamente utilizando brucina (120). Las fórmulas deducidas para ambos sólidos a partir de los análisis químicos, teniendo en cuenta la composición de la xantina, fueron las siguientes:



El estudio de ambos complejos por espectroscopía infrarroja (figs.4.18.a y 4.19.a), indica una gran similitud con la única excepción de la banda de absorción a 3500 cm⁻¹, que presenta el compuesto monohidratado (de color amarillo) y que se puede asignar a ν(OH) del agua de hidratación. El resto de las

asignaciones efectuadas aparecen indicadas en la tabla 5.9.

TABLA 5.9

DATOS I.R. PARA LOS COMPLEJOS DE Ag(I)-XANTINA AISLADOS (en cm^{-1}).

COMPUESTO	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$
$ \text{Ag}(\text{XH})_2 \text{NO}_3$		3200-2700	1705 y 1670	1615	1570	1375 y 830
$ \text{Ag}(\text{XH})_2 \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3500	3200-2700	1705 y 1670	1615	1570	1375 y 830

A la vista de los datos de la tabla 5.9 y a pesar de las condiciones experimentales de obtención de ambos complejos (pH bajo) parece ser que la xantina actúa en forma molecular, sin haberse protonado, ya que en ambos espectros no aparecen nuevas bandas entre 3300 y 2800 cm^{-1} , como sucede en otros compuestos donde la xantina se encuentra protonada.

Por otra parte, es de destacar que en los espectros I.R. del $|\text{Ag}(\text{XH})_2|\text{NO}_3$ y $|\text{Ag}(\text{XH})_2|\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no se producen desplazamientos apreciables en las posiciones de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$, lo que sugiere, por una parte, que la coordinación de la xantina al ión metálico tiene lugar a través de N_7 y, por otra, que dicha unión no es muy fuerte. Asimismo es de destacar en los espectros I.R. de ambos complejos, la existencia de una banda de absorción a 1375 cm^{-1} , fácilmente asignable a $\nu(\text{NO}_3^-)$, de iones nitrato no coordinados (121).

Los espectros de ^1H -RMN del $|\text{Ag}(\text{XH})_2|\text{NO}_3$ y $|\text{Ag}(\text{XH})_2|\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ son muy parecidos, con la única diferencia de que las señales correspondientes al protón en posición ocho se han

desplazado 0,25 ppm y 0,20 ppm, respectivamente a campo más bajo, en relación con su posición en la xantina libre (101). Ambos desplazamientos pueden justificarse considerando que la unión del ión $\text{Ag}(I)$ al par electrónico libre sobre el N_7 da lugar a un cierto desapantallamiento del protón en posición ocho, desplazándose la señal de éste a campo más bajo.

Finalmente, se ha estudiado el comportamiento térmico de ambos complejos utilizando los diagramas de T.G., D.T.G. y C.D.S., que se encuentran representados en las figuras 4.18 y 4.19. El diagrama de T.G. del complejo anhidro muestra que dicho complejo es estable hasta 300°C , temperatura a partir de la cual se produce la pirólisis, dando lugar a tres efectos de pérdida de peso bien diferenciados y centrados a 360°C , 430°C y 580°C , los cuales se corresponden en la curva de C.D.S. con tres efectos exotérmicos. A 600°C se llega al final de la pirólisis; al residuo obtenido a esta última temperatura le corresponde una pérdida acumulada de peso del 76,8%, dicho valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, si el residuo final de la pirólisis fuese plata metálica (78,10%), lo cual ha sido comprobado mediante espectroscopía infrarroja.

El diagrama de T.G. del complejo monohidratado, presenta alrededor de 130°C un efecto de pérdida de peso del 4,3%; que se ha asignado a la eliminación de una molécula de H_2O ; la pérdida de peso calculada teóricamente para dicha eliminación es del 3,66%. Este proceso de deshidratación puede observarse en el diagrama de C.D.S., el cual presenta un efecto endotérmico centrado a 124°C , a partir del cual se ha calculado la energía necesaria para la eliminación de la citada molécula de agua, requiriéndose $28,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$. El bajo valor de la entalpía de deshidratación sugiere que la molécula de agua presente en el

complejo es de cristalización. Por lo demás, la curva de A.T.G. es semejante a la del compuesto anhidro, presentando tres efectos de pérdida de peso, centrados a 325°C, 430°C y 620°C; al final de la pirólisis, la pérdida acumulada de peso es del 76,8% (valor teórico 77,26%), a la que le corresponde un residuo de Ag° .

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, se puede sugerir que la coordinación de las dos moléculas de xantina al ión Ag(I) , es de tipo lineal en ambos casos, geometría muy común para diversos complejos de Ag(I) .

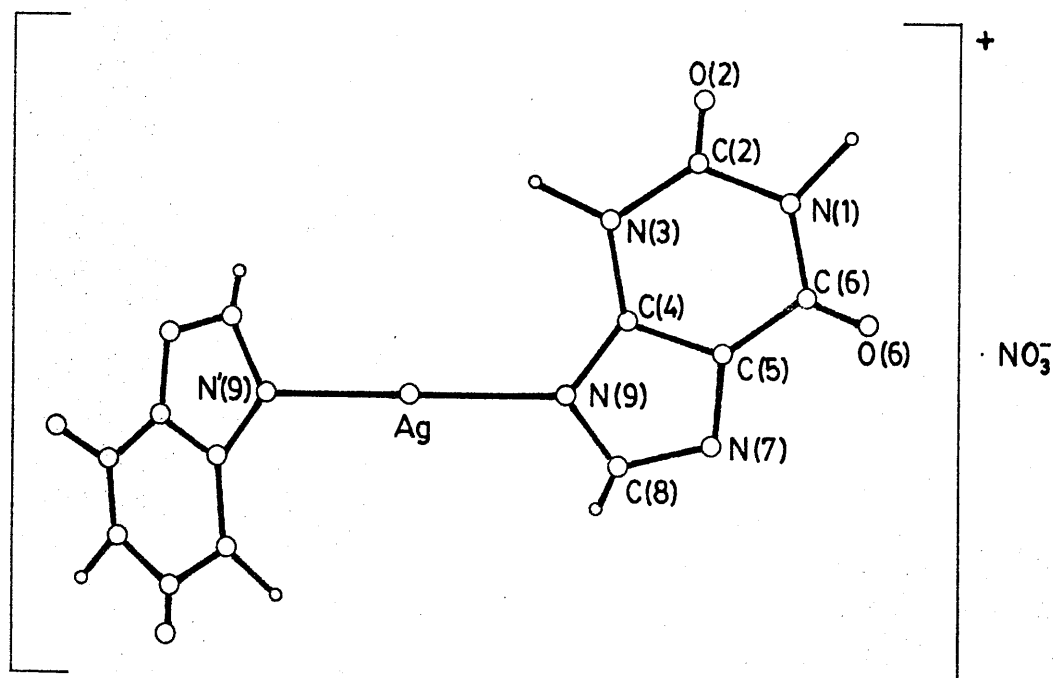
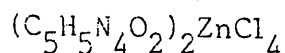


Figura 5.7.-Posible estructura del $[\text{Ag}(\text{XH})_2]^+\text{NO}_3^-$

5.3.1.1.D.-Sistema Zn^{2+}/XH

La reacción en medio ácido (HCl) entre el ZnCl_2 y la xantina, ha permitido aislar un sólido constituido por cristales

aciculares incoloros, cuya composición, deducida a partir de datos de análisis químico es: $C_{10}H_{10}N_8O_4ZnCl_4$, que, de acuerdo con la composición de la xantina y la naturaleza del medio empleado, puede formularse como:



El espectro infrarrojo del $(C_5H_5N_4O_2)_2ZnCl_4$ aparece indicado en la figura 4.20.a, y en él pueden observarse, a igual que en el caso del compuesto $[Pd(XH_2^+)_2Cl_4] \cdot 2H_2O$, la aparición en la región de 3260cm^{-1} - 2700cm^{-1} , de varias bandas de combinación debidas a $\nu(NH)$ aparece a 3260cm^{-1} una fuerte banda asignable, de acuerdo con la bibliografía (122), a $\nu(NH)$. Este hecho muestra que la xantina actúa en forma protonada. Por otra parte las bandas que aparecían en el espectro de la xantina a 1700cm^{-1} y 1650cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de tensión $C=O$, se han desplazado a número de onda más altos (1715cm^{-1} y 1685cm^{-1}), lo que indica asimismo, la protonación de la xantina, hecho también observado por Piperaki y col.(122), para compuestos de adenina y guanina en los que éstas actúan en forma protonada. Otro hecho que corrobora la protonación de la xantina en este compuesto es el desplazamiento hacia números de onda más altos de las bandas correspondientes a $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$ [1645cm^{-1} y 1590cm^{-1} , respectivamente] en relación con su posición en el espectro infrarrojo de la xantina libre. Desplazamientos análogos se han observado para compuestos en donde algunos derivados de purina actúan en forma protonada (122) (123). Estos desplazamientos se han relacionado con la variación de la densidad electrónica en los átomos del anillo, ya que según los estudios teóricos llevados a cabo por Adams y col.(124), para varias moléculas de heterociclos de nitrógeno, hay un aumento de densidad electrónica en los átomos de carbono adyacentes a los nitrógenos donde se produce la

protonación.

De otra parte, en el espectro I.R. de la figura 4.20.a, la zona comprendida entre $600-200\text{ cm}^{-1}$, no aparece bien resuelta; esto, unido al hecho de que el compuesto aislado presenta iones cloruro, aconsejó realizar de nuevo dicho espectro dispersando la muestra en polietileno. Así se obtuvo el espectro que aparece en la figura 5.8.

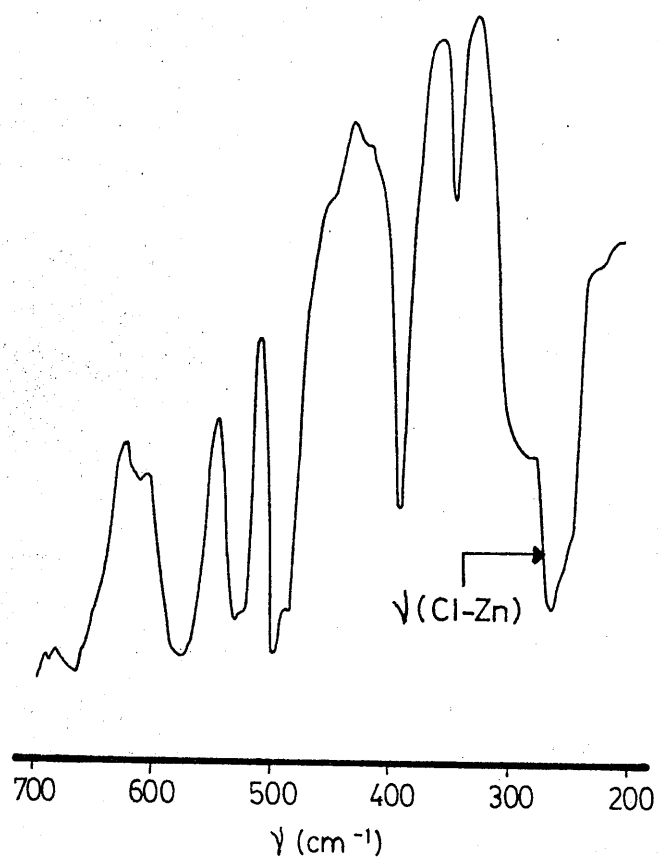


Figura 5.8.-Espectro infrarrojo del $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{ZnCl}_4$, en polietileno

En esta figura se puede observar la presencia de una nueva banda de absorción centrada a 260 cm^{-1} , asignada a la

vibración de tensión $\nu_3(\text{Zn-Cl})$. La posición de esta banda está de acuerdo con los valores encontrados para la $\nu(\text{Zn-Cl})$ en compuestos del tipo, $|\text{Et}_4\text{N}^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$ (125). Esto sugiere para el compuesto aislado la fórmula $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$ disuelto en DMSO-d_6 , muestra un desplazamiento a campo más bajo (0,3 ppm) de la señal correspondiente al protón unido a C_8 . Este desplazamiento se puede justificar, al igual que en el caso del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{PdCl}_4|^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por el aumento de carga positiva en el anillo imidazólico, originado por la protonación del átomo de nitrógeno en posición siete.

El espectro de reflectancia difusa del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$, muestra la presencia de dos bandas de absorción y un hombro con máximos a 274nm, 214nm y 357nm respectivamente, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, las dos primeras, y a $n \rightarrow \pi^*$, el hombro.

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. muestran que el $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$ se deshalogena completamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 315°C-390°C. Esta deshalogenación tiene lugar en dos etapas que se superponen en el diagrama de A.T.G.; sin embargo, la curva de C.D.S. muestra dos efectos endotérmicos, que sugieren la no equivalencia de los cuatro iones cloruro. Este hecho puede ser debido a una pequeña distorsión de la estructura tetraédrica del $|\text{ZnCl}_4|^{2-}$, causada probablemente, de acuerdo con los datos bibliográficos (126), por enlaces de hidrógeno entre dicho anión y los cationes xantinio.

El compuesto deshalogenado es muy inestable e inmediatamente comienza su descomposición, El residuo obtenido al final de la pirólisis, al que le corresponde una pérdida acumulada de peso

del 83,5%, ha sido investigado por espectroscopía I.R. y resultó ser ZnO. El valor de la pérdida acumulada de peso, calculada teóricamente suponiendo que la descomposición térmica del $|\text{XH}_2^+|_2 |\text{ZnCl}_4|^{2-}$ condujera a ZnO es del 84,15%, valor que está en muy buena concordancia con el calculado teóricamente.

Como resultado de todos los estudios realizados sobre la fase sólida aislada del sistema Zn^{2+}/XH , en medio ácido, se podría proponer para la misma la estructura indicada en la figura 5.12.

5.3.1.1.E.-Sistema Cd^{2+}/XH

En medio ácido, la reacción entre la xantina y el CdCl_2 ha permitido aislar un sólido constituido por cristales aciculares incoloros, algo solubles en agua. El análisis químico de este sólido establece para el mismo la composición $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Cd}$.

La similitud en el aspecto de esta fase sólida con la aislada del sistema Zn^{2+}/XH nos hace postular para la misma la fórmula $|\text{XH}_2^+|_2 |\text{CdCl}_4|^{2-}$, cuya composición química está en perfecto acuerdo con los datos obtenidos por análisis elemental.

El espectro infrarrojo del compuesto de cadmio aislado, viene a corroborar la afirmación hecha anteriormente acerca de su posible composición, ya que es prácticamente igual al del $|\text{XH}_2^+|_2 |\text{ZnCl}_4|^{2-}$ (figs.4.20 y 4.21). Sin embargo cuando el medio dispersante es polietileno, en el caso del cadmio, la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu_3(\text{Cd-Cl})$ aparece a 235 cm^{-1} (fig.5.9). A partir de la posición de esta banda se ha calculado el valor de la relación $\nu_3(\text{Cd-Cl})/\nu_3(\text{Zn-Cl})$, que resultó ser igual a 0,90, que es muy parecido al obtenido para la misma

relación en compuestos del tipo $|\text{Et}_4\text{N}^+|_2|\text{MCl}_4|^{2-}$ |donde $\text{M}=\text{Zn(II)}$, Cd(II) y Hg(II) | (125).

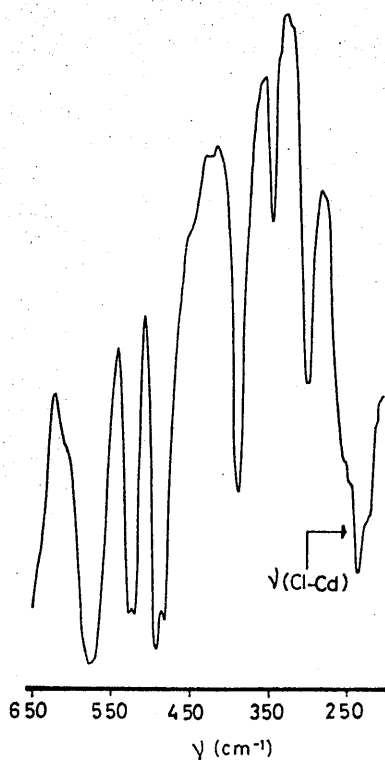


Figura 5.9.-Espectro infrarrojo del $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{CdCl}_4$, en polietileno

El espectro de ^1H -RMN del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$ disuelto en DMSO-d_6 , ha sido comparado con el espectro de ^1H -RMN de la xantina libre, observándose en el primero un desplazamiento de 0,3 ppm en la señal correspondiente al protón unido al carbono en posición ocho; este hecho puede explicarse de forma análoga a lo indicado en el apartado 5.3.1.1.D y está de acuerdo con la protonación de la xantina en N_7 .

El espectro de reflectancia difusa del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$ en la zona del ultravioleta (fig. 4.21.c), presenta dos bandas a 269nm y 209nm ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Asimismo,

en dicho espectro se observa la presencia de una banda, en forma de hombro, centrada a 349nm, asignable a una transición $n \rightarrow \pi^*$.

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$ son muy semejantes a los del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$. Así, el diagrama de A.T.G. (fig. 4.2.1.e) indica que este compuesto comienza a perder peso para temperaturas superiores a 280°C. La pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 280-380°C, puede asignarse a la eliminación de cuatro iones cloruro. Este proceso de deshalogenación tiene lugar, al igual que para el $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$, en dos etapas, responsables de los efectos endotérmicos centrados a 295°C y 385°C, respectivamente. El compuesto deshalogenado es muy inestable y descompone rápidamente para dar CdO al final de la pirólisis (770°C). En este punto la pérdida acumulada de peso fue del 79,8%, valor que está en buena concordancia con la pérdida acumulada de peso calculada teóricamente (77,1%), suponiendo que se ha formado CdO como producto final de la pirólisis del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$.

El proceso pirolítico que conduce a CdO viene indicado en el diagrama de C.D.S. por el efecto exotérmico, no resuelto completamente, que se inicia alrededor de 400°C.

El conjunto de información suministrada por las técnicas anteriormente descritas, permite postular para el $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$ una estructura del tipo que se indica en la figura 5.12., en la que la agrupación tetraédrica $|\text{CdCl}_4|^{2-}$ estaría ligeramente distorsionada, lo que podría justificar la no equivalencia entre los cuatro iones cloruro.

5.3.1.1.F.-Sistema Hg^{2+}/XH

En medio ácido fuerte (HCl) la reacción entre el HgCl_2 y la xantina ha permitido aislar, una fase sólida constituida por cristales aciculares incoloros de aspecto muy semejante al de los sólidos aislados de los sistemas Zn^{2+}/XH y Cd^{2+}/XH en medio ácido.

El análisis químico de esta fase sólida permitió obtener para la misma la composición $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Hg}$, que es análoga con los iones Zn(II) y Cd(II) , por lo que se asignó a dicho compuesto, en principio, la fórmula $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$.

El espectro infrarrojo del sólido aislado (fig.4.22.a) está de acuerdo con la fórmula propuesta de $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$, ya que es prácticamente análogo al de los compuestos $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-}$, y $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$, diferenciándose únicamente, cuando se utiliza polietileno como dispersante, en la posición de la banda asignable a $\nu_3(\text{HgCl})$ que aparece en el espectro de la figura (5.10) a 205 cm^{-1} .

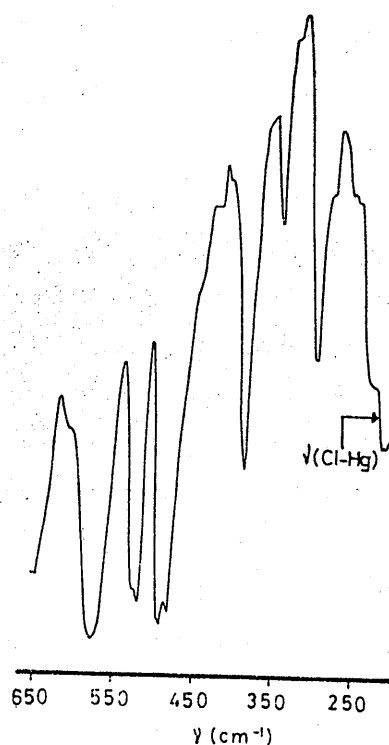


Figura 5.10.-Espectro infrarrojo del $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)\text{HgCl}_4$, en polietileno

La posición de esta banda está de acuerdo con la bibliografía (125). Por otra parte, se ha calculado el valor de la relación $\nu_3(\text{Hg-Cl})/\nu_3(\text{Zn-Cl})$, encontrando para la misma el valor de 0,79, el cual es muy parecido al calculado para dicha relación en compuestos del tipo $|\text{Et}_4\text{N}^+|_2|\text{MCl}_4|^{2-}$ (125) en la que el metal $|\text{M}=\text{Zn(II), Cd(II) y Hg(II)}|$ en la agrupación $|\text{MCl}_4|^{2-}$ presenta coordinación tetraédrica.

Al igual que en los casos anteriores |compuestos de Zn(II) y Cd(II)|, el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$, presenta un desplazamiento de la señal correspondiente al hidrógeno unido al C_8 de 0,3 ppm hacia campo más bajo (fig.4.22.b), el cual puede justificarse por el hecho de la protonación en N_7 .

El espectro de reflectancia difusa del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$ presenta, al igual que el del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-}$, tres bandas de absorción; dos nítidas con máximos a 274nm y 229nm, asignables a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$, y otra, en forma de hombro, centrada a 349nm, correspondiente a $n\text{---}\pi^*$.

Finalmente, y en lo que respecta al estudio térmico del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$ (Fig.4.22), los resultados obtenidos son diferentes a los obtenidos en el estudio de los compuestos análogos de Zn(II) y Cd(II). Así, el diagrama de A.T.G. presenta dos únicos efectos de pérdida de peso: el primero de ellos tiene lugar para el intervalo de temperaturas comprendido entre 210-240°C. En este intervalo se produce una pérdida de peso del 48,1%, que ha sido asignada a la total deshalogenación del compuesto (pérdida teórica 21,89%) y a una eliminación simultanea de mercurio en forma de

HgCl_2 . La asignación anterior se ha hecho basándonos en los datos obtenidos al registrar los diagramas de A.T.G. y C.D.S. de una muestra de 8,792 mg de HgCl_2 , en los que pudimos observar la total eliminación del crisol portamuestras para el intervalo de temperaturas comprendido entre 180°C - 290°C .

El proceso de deshalogenación y eliminación de HgCl_2 aparece en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.22.d, como un único efecto endotérmico, centrado a 225°C , al que va asociada una energía de $202,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

El producto resultante de la deshalogenación y eliminación del Hg en forma de HgCl_2 es estable térmicamente entre 275 - 360°C . Este hecho es de gran importancia y viene a confirmar la estructura de $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$, ya que lo que daría en el crisol porta muestras, una vez eliminado el grupo $|\text{HgCl}_4|^{2-}$, serían dos moléculas de xantina. Esto puede corroborarse si se comparan los diagramas de A.T.G. correspondientes al clorhidrato de xantina (el cual aparece indicado en la figura 5.11), xantina y $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$, para temperaturas superiores a 360°C , observándose en los tres casos una extraordinaria similitud. Esta similitud sugiere que el primer proceso de descomposición térmica del $|\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$, tiene lugar según se indica a continuación.

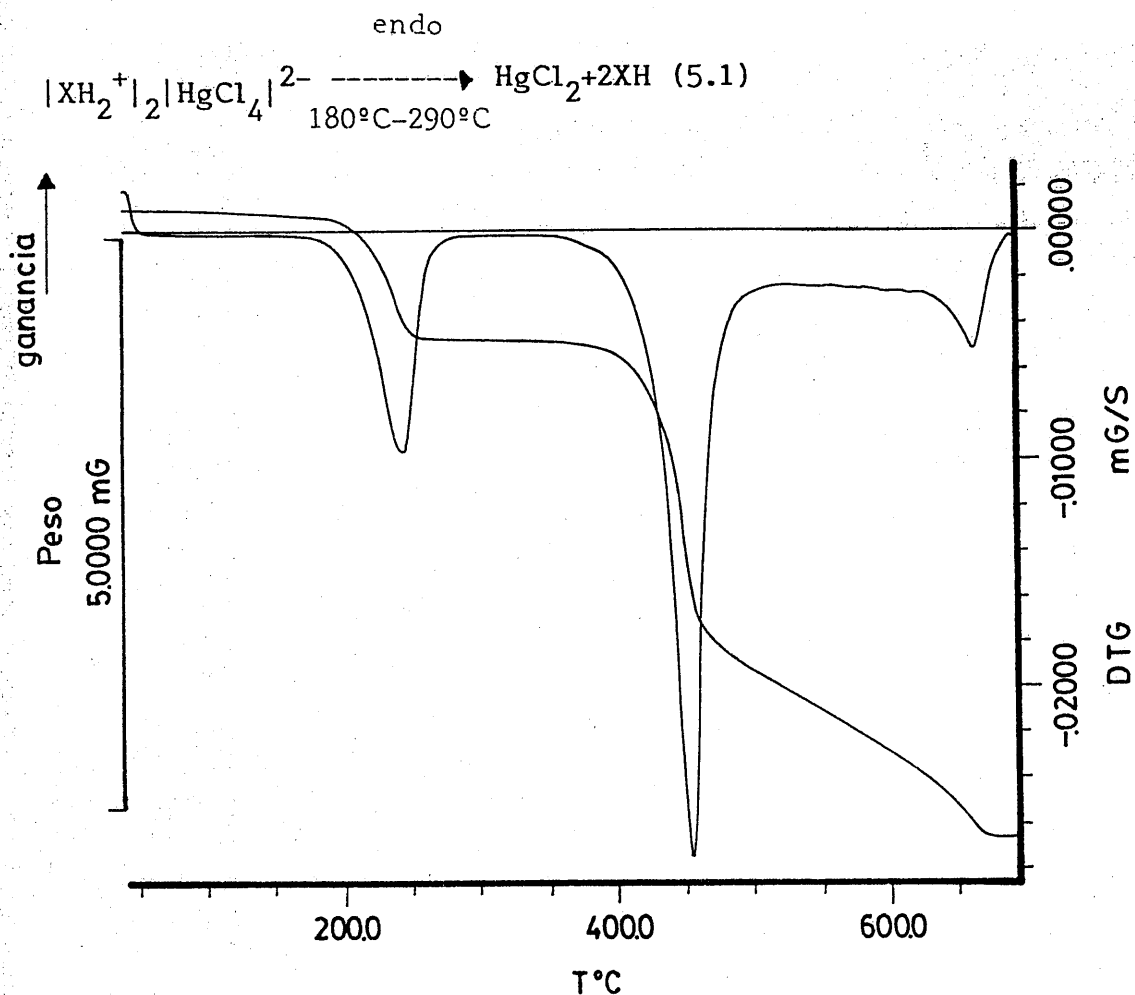


Figura 5.11.- Diagrama de A.T.G. del clorhidrato de xantina.

En base a las temperaturas de descomposición, el orden de estabilidad térmica para los compuestos que forman los iones Zn(II), Cd(II) y Hg(II), con la xantina en medio ácido viene dado por $|\text{XH}_2^+|_2|\text{ZnCl}_4|^{2-} > |\text{XH}_2^+|_2|\text{CdCl}_4|^{2-} > |\text{XH}_2^+|_2|\text{HgCl}_4|^{2-}$, el cual es análogo al obtenido a partir de los datos de infrarrojo y que coincide con lo que cabría esperar a partir de los valores de los radios iónicos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

A la vista de todo cuanto se ha expuesto en este apartado y en los dos anteriores, cabe proponer para los

compuestos $|\text{XH}_2^+|_2 |\text{MCl}_4|^{2-}$, una estructura del tipo reflejado en la figura (5.12), que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente.

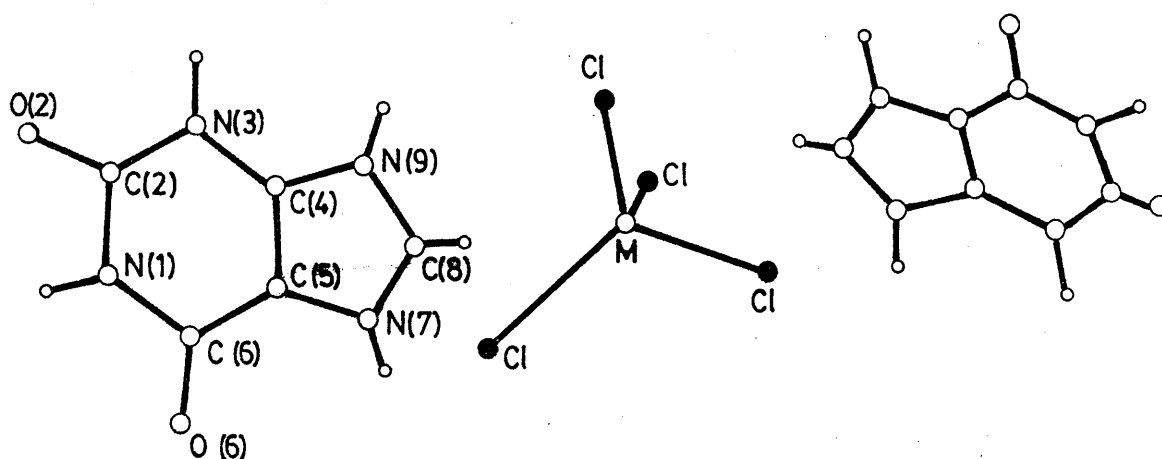


Figura 5.12.-Posible estructura de los compuestos del tipo $|\text{XH}_2^+|_2 |\text{MCl}_4|^{2-}$, donde $\text{M}=\text{Zn(II)}, \text{Cd(II)} \text{ o } \text{Hg(II)}$

5.3.1.1.G.-Sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{XH}$

En medio ácido (HNO_3) la reacción entre el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ y la xantina, conduce a la precipitación instantánea de un sólido pulverulento de color amarillo, para el que los resultados de análisis químico han permitido deducir la fórmula empírica $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{Hg}_2$, que, de acuerdo con la composición de la xantina, podría escribirse como $|\text{Hg}_2\text{X}||\text{NO}_3|$.

Los resultados experimentales obtenidos para este compuesto se han expuesto en la figura 4.23, en la que no aparece el espectro de $^1\text{H-RMN}$ debido a la escasa solubilidad del producto

aislado en los tres disolventes ensayados (DMSO- d_6 , D_2O y Cl_3CD).

El espectro I.R. del $[Hg_2X][NO_3]$ no ha sido de mucha utilidad en este caso, ya que, a pesar de haberlo intentado varias veces, no ha podido obtenerse una mayor resolución en la zona comprendida entre $3500-2500\text{ cm}^{-1}$, zona en la que aparecen las vibraciones de tensión $\nu(N-H)$, entre otras. Sin embargo, y a pesar de la baja resolución, no se observa la aparición de nuevas bandas que pudieran indicar una posible protonación en N_7 y, por lo tanto, se ha descartado dicha posibilidad. Por otra parte, sí se observa claramente la banda centrada a 1375 cm^{-1} , fácilmente asignable a $\nu(NO_3^-)$ de iones nitrato no coordinados (127), hecho que viene a confirmar la posible constitución química establecida en base a los datos de análisis químico.

El espectro de reflectancia difusa de esta fase sólida (fig.4.23.c) tampoco aporta demasiada información, ya que es muy semejante al de la xantina, presentando dos bandas de absorción a 201 y 269nm (ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$), y una banda en forma de hombro, centrada alrededor de 380nm, que puede ser debida a una transición de transferencia de carga, que podría justificar el débil color amarillo que presenta el citado compuesto.

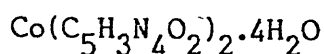
Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. tampoco aportan demasiada información acerca de la posible estructura del compuesto aislado, ya que, como puede observarse en la figura 4.23.e, la descomposición de la citada sustancia tiene lugar en una compleja etapa que comienza a $160^\circ C$ y finaliza a $630^\circ C$ con la total pirólisis de la muestra.

5.3.1.2.-Medio neutro

La reacción entre la xantina y los iones Co(II), Cu(II) y Cd(II), en medio acuoso y a valores de pH comprendidos entre 6-7, ha permitido obtener tres fases sólidas cuyo estudio por diferentes técnicas ha conducido a los resultados indicados en las figuras 4.24.a a 4.26. A continuación, pasamos a discutir dichos resultados.

5.3.1.2.A.-Sistema Co(II)/XH

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.2.a, se ha obtenido un sólido pulverulento de color rosado, muy insoluble en agua. El análisis químico del mismo nos condujo a la fórmula empírica $C_{10}H_{14}N_8O_8Co$, en la que destaca el relativamente alto contenido en hidrógeno y oxígeno, hecho que nos indujo a proponer para el citado sólido la fórmula:



En el espectro infrarrojo (fig.4.24.a) del $Co(C_5H_3N_4O_2)_2 \cdot 4H_2O$ se observa, en primer lugar, la existencia de una banda ancha centrada a 3210 cm^{-1} en la que estarían englobadas las bandas correspondientes a $\nu(N-H)$ y $\nu(O-H)$. La forma de esta banda indica la existencia de agua coordinada en el compuesto aislado. Asimismo, las bandas que aparecen a 1635 y 1580 cm^{-1} , que corresponden a $\nu(C=O)$, aparecen desplazadas 65 cm^{-1} y 70 cm^{-1} , respectivamente; estos desplazamientos podrían ser atribuidos a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carbonilo del anillo pirimidínico y las moléculas de agua unidas al metal.

Por otra parte, en dicho espectro no se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$, debido al ensanchamiento de bandas que produce la

presencia de agua en la zona a la que aparecen las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo.

Las bandas débiles que aparecen a 380 cm^{-1} y 285 cm^{-1} se han asignado a $\nu(\text{Co-OH}_2)$ y $\nu(\text{Co-N})$ (128), respectivamente, lo que indica la presencia de agua coordinada en el compuesto y que la unión de la xantina al Co(II) tiene lugar a través de un átomo de nitrógeno. El determinar qué átomo de nitrógeno es el que está directamente unido al ión Co(II) , podría hacerse mediante espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$, o mucho mejor, por técnicas de difracción de rayos X. Ninguna de estas dos técnicas son aplicables en nuestro caso, debido, por una parte, al carácter paramagnético del compuesto aislado y, por otra, a no disponer de un monocristal adecuado para el estudio por rayos X. Ahora bien, de acuerdo con lo indicado en el apartado 5.1.4. (esquema 5.11), la posición de coordinación más favorecida debería ser la N_3 . Sin embargo, debido al equilibrio tautomérico indicado en dicho esquema, no podrían descartarse las posiciones N_7 y N_9 . Una revisión bibliográfica sobre estructuras moleculares determinadas vía rayos X para compuestos análogos al aquí estudiado, ha permitido encontrar una sola referencia (20) en la que se describe la estructura molecular del [bis(dimetilglioximato)(xantinato)(tri-n-butilfosfina) Co(III)]; en dicha estructura la unión del ión xantinato al Co(III) , tiene lugar a través de N_9 .

El espectro de una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, presenta dos bandas de absorción con máximos a 262 y 195nm asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El diagrama de A.T.G. para el $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, presenta dos procesos principales: deshidratación y descomposición.

del complejo anhidro, con formación de Co_3O_4 . En las condiciones experimentales de trabajo (4.3.1.2.A), el proceso de deshidratación del complejo de cobalto transcurre en una sola etapa, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 175°C - 280°C . La pérdida de peso calculada experimentalmente para esta deshidratación fue del 16.4% que coincide prácticamente, con la calculada teóricamente (16,63%) para la pérdida de las cuatro moléculas de agua. En el diagrama de C.D.S. de la figura 4.24.d el proceso de deshidratación aparece como un efecto endotérmico, centrado a 228°C . La entalpía de deshidratación calculada a partir del área de dicho efecto resultó ser de $64,33 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}^{-1}$, valor que indica una fuerte interacción $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, el hecho de que la eliminación de estas cuatro moléculas de H_2O , se produzca de forma simultánea, indica que las cuatro son equivalentes y, por lo tanto, ocuparían las cuatro posiciones ecuatoriales en una coordinación octaédrica alrededor del Co(II) , estando las dos posiciones apicales ocupadas por dos iones xantinato.

El xantinato complejo de Co(II) anhidro es estable térmicamente entre 280°C - 315°C ; a esta última temperatura comienza una rápida descomposición, que transcurre en dos etapas, según el diagrama de D.T.G. y que finaliza a 520°C , quedando como residuo en el crisol portamuestras un 17,8% del peso original. Este residuo está en buena concordancia con el esperado si al final de la pirólisis tuvieramos espinela de cobalto, que en las condiciones experimentales sería el óxido más estable, según la bibliografía (129).

En la curva de C.D.S. este proceso de descomposición va asociado a un intenso efecto exotérmico, que comienza a 370°C y finaliza a 450°C .

Todo cuanto se ha expuesto acerca del $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, indica que el citado compuesto es un complejo de $\text{Co}(\text{II})$ con coordinación octaédrica y composición de bis(xantinato)(tetraacu)-cobalto(II) (fig.5.13).

5.3.1.2.B.-Sistema $\text{Cu}(\text{II})/\text{XH}$

En medio acuoso, la reacción del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con la xantina ha permitido aislar un sólido pulverulento de color verde, cuya composición, deducida a partir de los datos de análisis químico, es $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}$ (completamente análoga a la obtenida para el compuesto aislado del sistema $\text{Co}(\text{II})/\text{XH}$), por lo que se puede asignar para el mismo, en principio, la fórmula de $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

El espectro infrarrojo de este compuesto de cobre (fig.4.25.a) presenta a 3310 cm^{-1} una banda fácilmente asignable a $\nu(\text{OH})$ y varias bandas en el intervalo de $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, asignables a $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C-H})$. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$, aparecen a 1630 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} , presentando un desplazamiento de 70 cm^{-1} y 55 cm^{-1} , respectivamente, en relación con la posición de dichas bandas en la xantina libre. Este hecho indica, al igual que en el caso anterior, una fuerte interacción entre las cuatro moléculas de agua y los citados grupos carbonilo. Finalmente, a 390 cm^{-1} y 305 cm^{-1} aparecen dos bandas débiles que se han asignado, de acuerdo con la bibliografía (128), a $\nu(\text{Cu-OH}_2)$ y $\nu(\text{Cu-N})$.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (fig.4.25.c) de una disolución acuosa del $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ presenta dos bandas con máximos de absorción a 272nm y 205nm ,

ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Debido a la baja solubilidad del compuesto no han podido ser observadas la banda correspondiente a la transición ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$.

El diagrama de A.T.G. del $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ suministra (fig.4.25.e) al igual que en el caso del complejo de Co(II), una valiosa información, ya que en él se puede observar que el proceso de descomposición térmica del citado complejo transcurre en dos etapas perfectamente diferenciadas (deshidratación y descomposición). En la primera de ellas (que tiene lugar en un amplio intervalo, entre 130-240°C), se produce la total deshidratación del complejo, hecho que viene confirmado en la curva de D.S.C.(fig.4.25.d), por el único efecto endotérmico asimétrico centrado a 147°C, a partir del cual se ha determinado el valor de la entalpía de deshidratación, encontrando para la misma el valor de $47,85 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}$, que es bastante inferior al calculado para el complejo de Co(II) y que indica una menor interacción Cu-H₂O. El hecho de que el efecto endotérmico centrado a 147°C sea asimétrico, indica una distribución no perfectamente equivalente de dichas moléculas alrededor del ión central Cu(II).

El complejo de cobre anhidro es estable térmicamente en un amplio intervalo de temperatura (230-360°C), descomponiéndose en dos etapas según indica su diagrama de D.T.G. A 530°C, punto final de la pirólisis, la pérdida de peso acumulada corresponde a un 80,4% del peso puesto inicialmente en el crisol portamuestras. Este hecho está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (81,83%) si se supone que el residuo final de la pirólisis es CuO.

El conjunto de datos suministrados por aplicación de las técnicas descritas en el apartado 4.3.1.2.B al estudio de la fase sólida aislada del sistema Cu(II)/XH, sugiere que dicha fase

sólida es el bis (xantinato)(tetraacu)cobre(II), complejo con geometría octaédrica distorsionada, en el cual las cuatro moléculas de agua ocuparían posiciones ecuatoriales y los dos iones xantinato las apicales. Estos iones xantinato se unirían al Cu(II) a través de un átomo de nitrógeno, sin que nos sea posible indicar claramente de qué átomo se trata, de acuerdo con lo manifestado en el apartado anterior (Fig.5.13).

5.3.1.2.C.-Sistema Cd(II)/XH

La reacción entre el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y la xantina, en medio acuoso, da lugar a la precipitación instantánea de un sólido pulverulento de color blanco. Los datos de análisis químico permiten asignar al mismo la fórmula empírica $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_8\text{Cd}$, que, de acuerdo con lo indicado en los dos apartados anteriores, podría corresponder a un compuesto del tipo $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

El espectro infrarrojo de este complejo (figura 4.26.a) presenta a 3210 cm^{-1} una banda que se ha asignado a $\nu(\text{OH})$. En la zona comprendida entre 3200 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , aparecen diversas bandas asignables a $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{CH})$. Las bandas a 1630 cm^{-1} y 1585 cm^{-1} (ambas muy fuertes), se han asignado a vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$, y las dos aparecen desplazadas 70 cm^{-1} y 65 cm^{-1} con respecto a su posición en la xantina libre. El desplazamiento en la posición de estas bandas se ha justificado en los dos apartados anteriores. Finalmente, a 370 cm^{-1} , aparece una débil banda que se ha asignado a $\nu(\text{Cd}-\text{OH}_2)$, no observándose en este caso la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Cd}-\text{N})$, ya que según la bibliografía (130) aparecería alrededor de 190 cm^{-1} .

En el caso del $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ha sido posible registrar su espectro de ^1H -RMN debido a la configuración electrónica del ión central (d^{10}). Dicho espectro aparece en la figura 4.26.b y en él se puede observar que el desplazamiento químico del protón unido a C_8 en este complejo, es el mismo que el que se produce en la xantina libre, lo que podría justificarse si la unión del ión xantinato se estableciera a través de los átomos de nitrógeno de las posiciones 1 ó 3, aunque la coordinación a través de N_3 estaría favorecida de acuerdo con los datos encontrados en bibliografía (104).

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta del $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, obtenido utilizando la técnica de reflectancia difusa, presenta tres bandas a 271nm, 302nm y 351nm (hombro).

Por último, el estudio térmico efectuado sobre el $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, indica un comportamiento muy parecido al de los complejos de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Cu}(\text{II})$. Así, el diagrama de A.T.G. de la figura 4.26.e, muestra que la descomposición del complejo de $\text{Cd}(\text{II})$, tiene lugar en dos etapas (deshidratación y descomposición). El proceso de deshidratación tiene lugar en un solo paso, que comienza a 145°C y finaliza a 240°C ; en este intervalo de temperatura se produce una pérdida de peso del 13,8%, que está en muy buen acuerdo con la calculada teóricamente para la eliminación de las cuatro moléculas de agua (13,22%). En el diagrama de C.D.S. (Fig.4.26.d) el proceso de deshidratación es el responsable del fuerte efecto endotérmico centrado a $191,8^\circ\text{C}$. La entalpía de deshidratación calculada $[57,7\text{KJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}]$ indica una interacción $\text{Cd}-\text{OH}_2$ fuerte.

El complejo de cadmio anhidro es estable en el

intervalo de 240°C-320°C; a esta última temperatura comienza una rápida descomposición que tiene lugar entre 320°C-450°C, seguida de una descomposición más lenta desde la temperatura de 450°C, hasta el final del proceso pirolítico (750°C). El residuo obtenido a esta última temperatura (28,9%) corresponde a CdO.

El conjunto de toda la información obtenida para el $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, permite proponer para el mismo la estructura indicada en la siguiente figura.

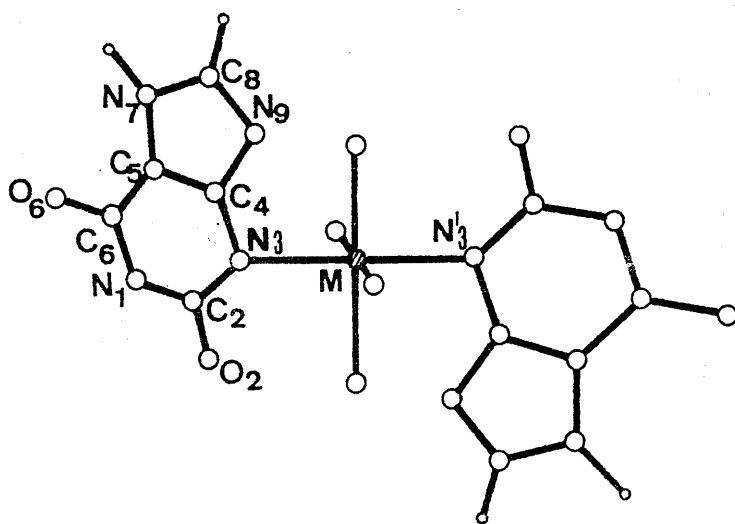


Figura 5.13.-Posible estructura del bis (xantinato) tetraacu $\text{M(II)}|\text{siendo M=Co(II), Cu(II) ó Cd(II)}|$.

La disposición de las moléculas de H_2O en dicha estructura justificaría el hecho experimental del desplazamiento de las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$, debido a que dichas moléculas se encuentran en posiciones adecuadas para dar lugar a la formación de enlaces de hidrógeno, con diferentes átomos de oxígeno de los

grupos carbonilo. Este hecho es, por otra parte, muy común en compuestos análogos al aquí descrito. Como ejemplo tenemos los trabajos de Hodgson y col. (131) (132), en los que describen la estructura molecular del bis (δ -azahipoxantinato)(tetraacu)cadmio(II) y bis (δ -azahipoxantinato)(tetraacu) mercurio(II). En dichos compuestos se establecen uniones por enlace de hidrógeno entre las cuatro moléculas de agua y átomos de oxígeno y nitrógeno de la base púrica.

5.3.2.-COMPUESTOS METALICOS DE TEOFILINA

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.3.2 se han obtenido un total de 16 compuestos metálicos que contienen teofilina, ya sea en forma protonada, molecular o aniónica. A continuación pasamos a discutir cada una de estas fases sólidas.

5.3.2.1.-Medio ácido

5.3.2.1.a.-Sistema Pd(II)/TH (medio HCl 2,4 N)

Según se ha indicado en el apartado 3.3.2.1.A, la reacción en medio ácido (HCl) entre el PdCl_2 y la teofilina ha permitido aislar unos microcristales de color pardo, cuya composición deducida del análisis químico es $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{PdCl}_4$ y que, de acuerdo con las características del medio y la composición química de la teofilina, respondería a una fórmula del tipo $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_4$.

El espectro infrarrojo de este compuesto aparece representado en la figura 4.27.a, y en él puede observarse, en primer lugar, en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$, la aparición de varias bandas que indican la protonación de la teofilina. Esto ha sido comprobado al obtener el espectro I.R. del clorhidrato de teofilina, preparado por evapora-

ción al aire de una disolución de teofilina en medio fuertemente clorhídrico (Fig.5.14).

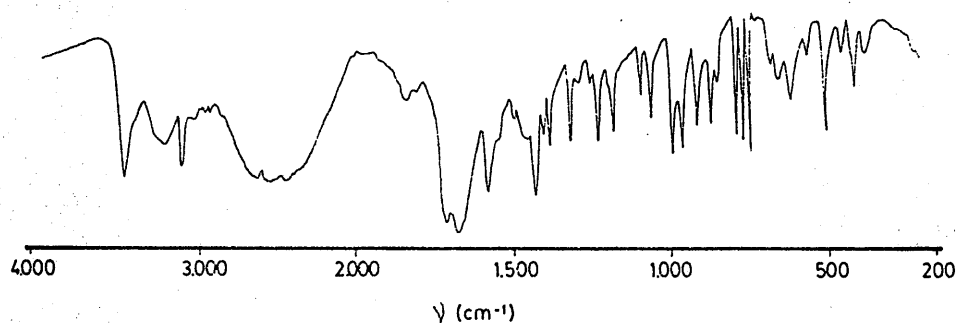


Figura 5.14.-Espectro I.R. del clorhidrato de teofilina

Las bandas asignadas a $\nu(\text{C=O})$ en la teofilina libre, aparecen en el compuesto de Pd(II) a 1725 cm^{-1} y 1690 cm^{-1} , experimentando ambas un desplazamiento de 10 cm^{-1} y 25 cm^{-1} respectivamente en su posición. Desplazamientos análogos se producen en las bandas correspondientes a $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$ que aparecen a 1625 cm^{-1} y 1565 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, la presencia de una banda a 331 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{Pd-Cl})$ en $|\text{PdCl}_4|^{2-}$ (116). Esta banda sugiere para el compuesto aislado una formulación del tipo $|\text{TH}_2^+|_2|\text{PdCl}_4|^{2-}$.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ del $|\text{TH}_2^+|_2|\text{PdCl}_4|^{2-}$, pone de manifiesto (Fig.4.28.b) la protonación de la teofilina en N_9 , ya que se produce un desplazamiento hacia campo más bajo de la

señal correspondiente al protón unido a C_8 , que pasa de 7,95 ppm (en la teofilina libre) a 8,20 ppm en el compuesto aislado. Esta última señal presenta el mismo desplazamiento químico que la correspondiente al clorhidrato de teofilina, lo cual está de acuerdo con la presencia en este compuesto de teofilina en forma protonada. El resto de las señales aparecen a 3,20 ppm (N_3-CH_3) y 3,40 ppm (N_1-CH_3), mientras que la señal a 9,80 ppm, que integra dos protones, se ha asignado a los dos hidrógenos unidos a N_7 y N_9 , que serían equivalentes. Esta última señal cambia su posición con D_2O .

El espectro de absorción de una disolución acuosa de $[TH_2^+]_2[PdCl_4]^{2-}$ presenta dos bandas, con máximos de absorción a 272 y 205 nm, ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y que se corresponden con las que presenta la teofilina protonada a 271 nm y 204 nm (97).

Las medidas magnéticas realizadas sobre el $[TH_2^+]_2[PdCl_4]^{2-}$ han puesto de manifiesto el carácter diamagnético del mismo, lo que viene a confirmar la estructura plano-cuadrada del $[PdCl_4]^{2-}$.

El diagrama de A.T.G. del compuesto aislado (Fig.4.27.e) indica que la descomposición del $[TH_2^+]_2[PdCl_4]^{2-}$ tiene lugar en dos etapas; en la primera, que comienza a 260°C y finaliza a 310°C, se produce una pérdida de peso del 23,9%. Este efecto de pérdida de peso se ha asignado a la eliminación de los cuatro átomos de cloro (la pérdida de peso calculada teóricamente para dicha eliminación es del 23,26%). Este proceso de deshalogenación es el responsable del efecto endotérmico, centrado a 293,5°C, en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.27.d. la energía necesaria para este proceso es 194,3 $KJ.mol^{-1}$. El compuesto

deshalogenado es muy inestable y descompone rápidamente, finalizando este proceso por encima de 800°C, quedando como residuo en el crisol portamuestras PdO. La pérdida acumulada de peso al final de la pirólisis (80,6%) está en buen acuerdo con la calculada teóricamente suponiendo que queda PdO como producto final (79,95%). El proceso de descomposición que conduce a PdO es el responsable del intenso efecto exotérmico, centrado a 430,3°C, y en el que se libera una energía de 4.862 KJ.mol⁻¹.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto en el presente apartado, cabe proponer como posible estructura para el $|\text{TH}_2^+|_2 |\text{PdCl}_4|$ la indicada en la figura 5.15. Esta estructura sería análoga a la descrita por Griffith y col. (36) para el bis (teofilinio)tetracloroplatinato(II) y del mismo tipo que la encontrada para el $|\text{XH}_2^+|_2 |\text{PdCl}_4|^{2-}$.

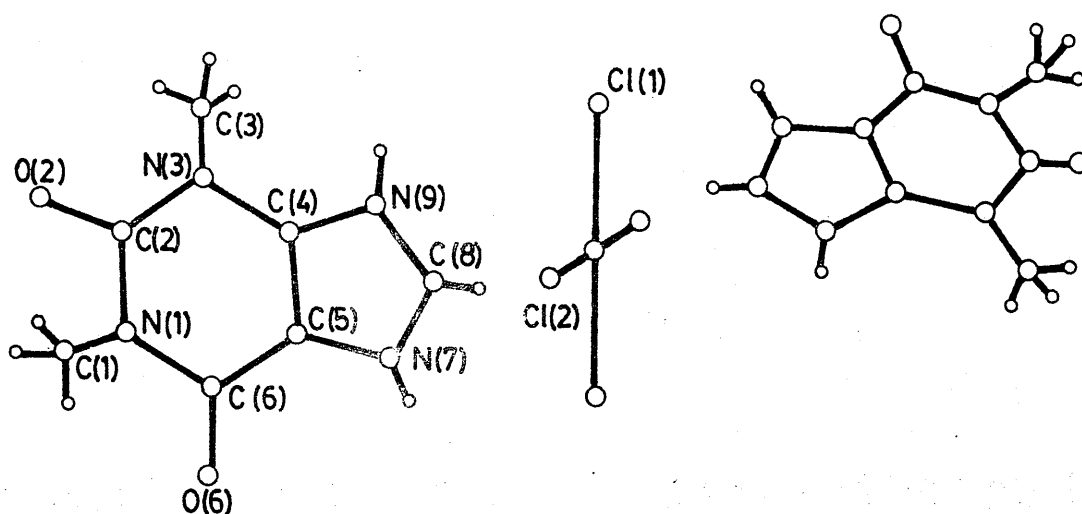


Figura 5.15.-Posible estructura para el $|\text{TH}_2^+|_2 |\text{PdCl}_4|^{2-}$.

5.3.2.1.B.-Sistema Pd(II)/TH (medio HCl 0,25 M)

En medio HCl 0,25 M la reacción entre el PdCl₂ con la teofilina da lugar a un sólido pulverulento de color amarillo, de composición C₁₄H₁₆N₈O₄PdCl₂, que, de acuerdo con la composición de la teofilina, podría escribirse como Pd(C₇H₈N₄O₂)₂Cl₂; esta fórmula correspondería a un complejo de Pd(II) con número de coordinación cuatro.

Los datos obtenidos en el estudio de este sólido aparecen recogidos en la figura 4.28, en la que se puede observar que su espectro I.R. no indica señales de protonación, apareciendo la banda correspondiente a $\nu(\text{NH})$ a 3100 cm⁻¹. Las bandas correspondientes a $\nu(\text{C=O})$ aparecen en este compuesto a 1715 cm⁻¹ y 1660 cm⁻¹, no presentando apenas variación con relación a su posición en la teofilina libre, como sucede con las bandas asignadas a $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$, que aparecen a 1615 cm⁻¹ (hombro) y 1560 cm⁻¹. Por último, hemos de indicar que, debido a la naturaleza del compuesto aislado, se ha registrado su espectro I.R. utilizando polietileno como agente dispersante, el cual aparece recogido en la figura 5.16.

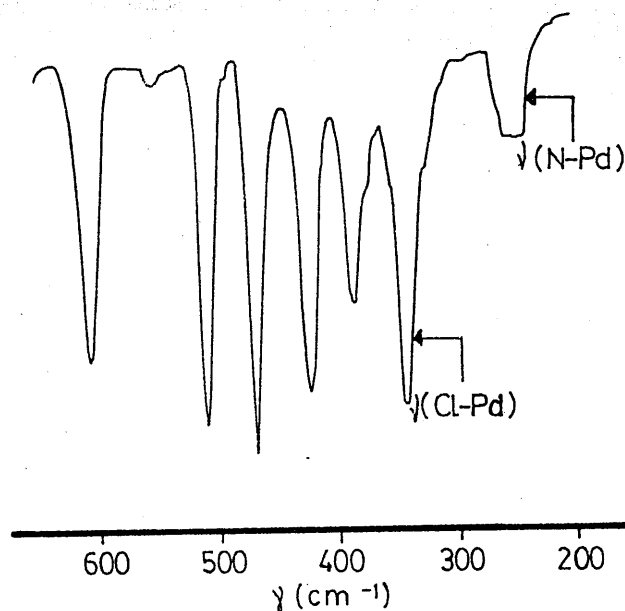


Figura 5.16.-Espectro I.R. del $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ en polietileno.

En dicha figura puede observarse la presencia de una banda a 340 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ (117) (118) (119), y otra a 250 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{Pd}-\text{N})$. La presencia de ambas bandas es de gran interés ya que permiten, por una parte, indicar que la unión de teofilina al Pd(II) tiene lugar a través de N_9 y, por otra, que la estructura del complejo resultante es plano-cuadrada, estando los ligandos en posición trans. Esta geometría queda asimismo confirmada por medidas magnéticas (el producto aislado es diamagnético).

El espectro de ^1H -RMN del trans-dicloro bis (teofilino) paladio(II) (Fig.4.28.b), presenta las siguientes señales: 3,20 ppm (H_3-CH_3), 3,40 ppm (N_1-CH_2), 8,05 ppm (C_8-H). La posición de esta

última señal se ha desplazado 0,1 ppm a campo más bajo con respecto a su posición en la teofilina libre, lo que sugiere coordinación de la teofilina al Pd(II) vía N₉.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta del **trans**-dicloro bis(teofilino)paladio(II), presenta dos máximos de absorción a 270nm y 202nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En cuanto al estudio térmico del complejo de paladio(II) aislado, su diagrama de A.T.G. (Fig.4.28.e) indica que este complejo es estable térmicamente hasta 290°C, temperatura a la que comienza un rápido proceso de descomposición, seguido de otro más lento que finaliza a 500°C. En el primer proceso se produce una pérdida de peso del 14,3% que se ha asignado a la eliminación de los dos átomos de cloro (pérdida de peso calculada teóricamente 13,21%). Finalizando este proceso de deshalogenación comienza la pirólisis del compuesto resultante, hecho que impide observar el efecto endotérmico asociado a dicha deshalogenación en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.28.d, ya que se solaparía con el intenso efecto exotérmico centrado a 392,2°C debido a la pirólisis del compuesto. Al final de este proceso, la pérdida acumulada corresponde al 76,1% de la muestra puesta inicialmente, que se corresponde perfectamente con el calculado teóricamente suponiendo que el producto final de la pirólisis es PdO (77,23%).

El conjunto de todos los resultados aquí expuestos permiten proponer para el **trans**-dicloro bis(teofilina) paladio(II), una estructura del tipo que se indica a continuación (Fig.5.17).

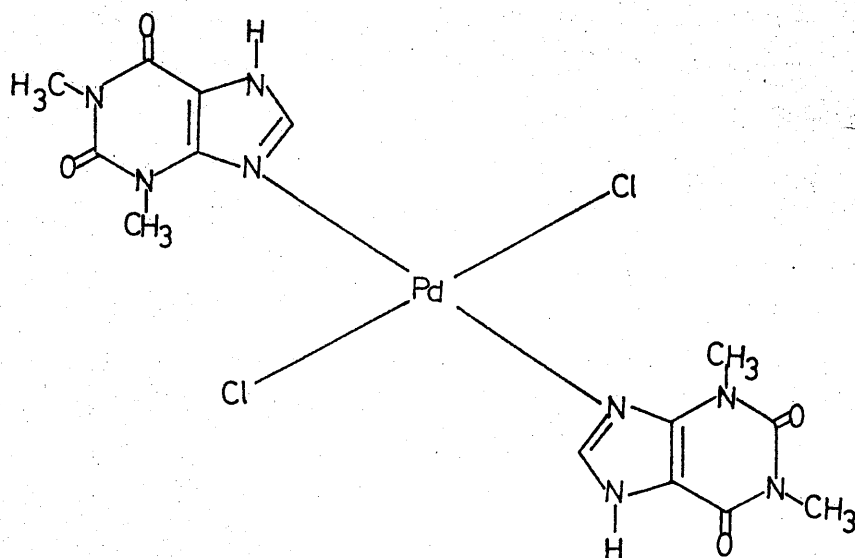


Figura 5.17.-Posible estructura del $(\text{TH})_2\text{Cl}_2\text{Pd}$.

5.3.2.1.C.-Sistema Cu(II)/TH

La reacción del CuCl_2 con la teofilina en medio ácido ha conducido al aislamiento de una fase sólida constituida por cristales tabulares de color verde, cuya composición deducida a partir de los datos analíticos responde a $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{CuCl}_4$ que puede fácilmente transformarse en $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}_4$, que por analogía con otros compuestos ya estudiados podría escribirse como $|\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2|_2|\text{CuCl}_4|$.

El espectro I.R. de este compuesto (Fig.4.29.a) indica

que la teofilina se encuentra protonada (aparición de nuevas bandas en la zona comprendida entre 3200 cm^{-1} y 2800 cm^{-1}). Asimismo muestra un pequeño desplazamiento, con respecto a la teofilina libre, de las bandas correspondientes a $\nu(\text{C=O})$, que aparecen a 1720 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} .

Por otra parte del espectro I.R. obtenido utilizando polietileno como medio dispersante (Fig.5.18) se ha procedido a asignar las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Cu-Cl})$, que en este caso aparecen a 265 cm^{-1} y 245 cm^{-1} (hombro). La aparición de estas dos bandas sugiere, de acuerdo con la bibliografía (133) (134) una simetría D_{2d} en el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

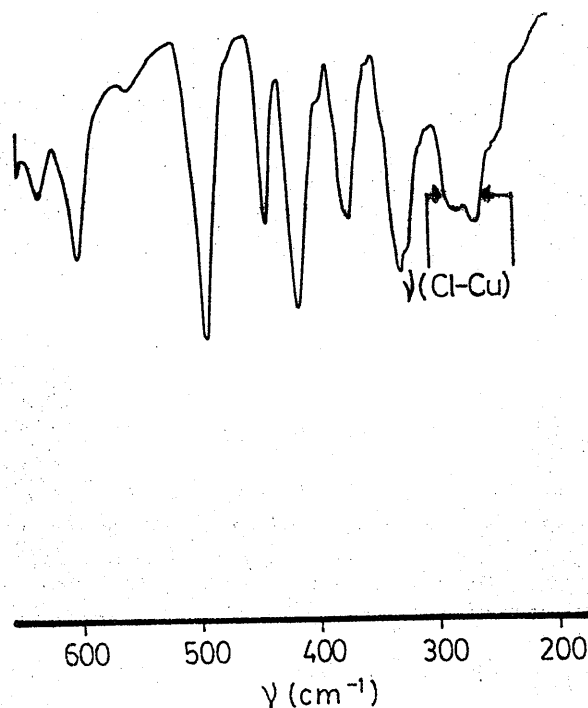


Figura 5.18.-Espectro I.R. del $[\text{TH}_2^+]_2[\text{Cl}_4\text{Cu}]^{2-}$ en polietileno.

El espectro de reflectancia difusa de esta fase sólida presenta dos bandas de absorción a 200nm y 260nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Las medidas magnéticas realizadas sobre el $[\text{TH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$ a las temperaturas de 151K, 206K y 293K, han permitido obtener los resultados que aparecen indicados en el apartado 4.3.2.1.C.e. a partir de los cuales, y una vez realizadas las oportunas correcciones diamagnéticas, se han calculado los valores de la susceptibilidad magnética molar a las distintas temperaturas de trabajo. La representación de dichos valores en la forma $1/\chi_M$ en función de T, ha permitido obtener la gráfica de la figura 5.19, de cuya abscisa en el origen, una vez ajustada la recta por mínimos cuadrados, se ha calculado el valor de la cons-

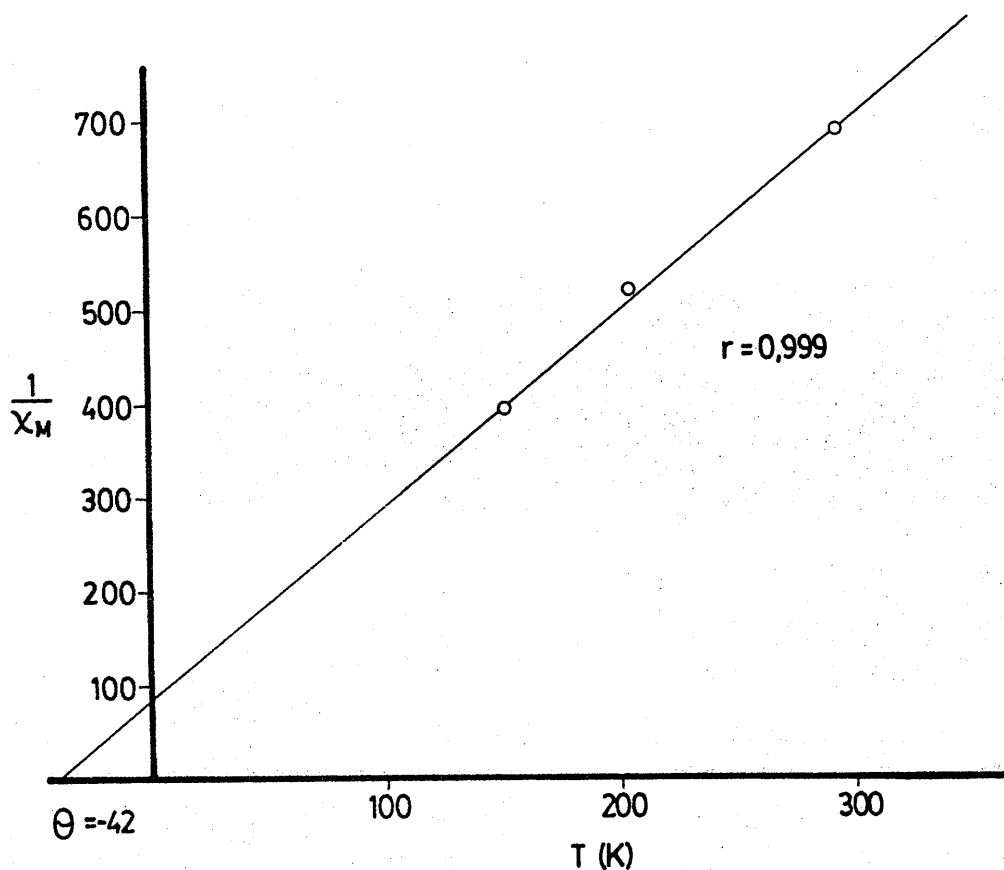


Figura 5.19.-Representación gráfica de $1/\chi_M$, en función de T(K) para el sólido $[\text{TH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

tante de Weiss (θ), que resultó ser: $\theta = -42^\circ$. Conocido el valor de θ y mediante la expresión:

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84 | \chi_M (T + \theta) |^{1/2} \quad (5.2)$$

Se ha calculado el valor del momento magnético efectivo del Cu(II), para cada una de las temperaturas de trabajo. Dichos valores aparecen indicados, junto con los correspondientes valores de χ_M , en la tabla 5.10.

TABLA 5.10

MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DEL $[\text{TH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$

T (K)	$\chi_M \cdot 10^4$ (u.e.g.s.mol ⁻¹)	$1/\chi_M$	$\mu_{\text{ef}}^{(\text{M.B.})}$	$\mu_{\text{ef}}^{(\text{M.B.})}$ (Curie-Weiss)
293	14,46	691,4	1,85	1,71
206	19,23	519,9	1,79	1,59
151	25,28	395,6	1,75	1,49

Los valores encontrados para el μ_{ef} del Cu(II) en el $[\text{TH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$, están de acuerdo con los encontrados experimentalmente para compuestos de Cu(II) (135).

Los valores del momento magnético efectivo indicados en la tabla 5.10, se han utilizado para calcular el grado de distorsión que presenta la geometría tetraédrica del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Para ello se ha empleado la ecuación empírica obtenida por Lamotte-Brasseur y col. (136):

$$\mu_{ef}(\text{M.B.}) = -0,246D + 2,055 \quad (5.3)$$

Al relacionar los valores de μ_{ef} de diferentes tetrahalocupratos, con el parámetro de distorsión D , calculado según la expresión:

$$D = (L_3 - L_1)(L_1 + L_2 + L_3)^{-1/3} \quad (5.4)$$

donde L_1 , L_2 y L_3 son las distancias entre dos aristas opuestas de la estructura tetraédrica, de modo que $L_1 > L_2 > L_3$.

La aplicación de la ecuación (5.3), a nuestro caso concreto ha permitido obtener para dicho parámetro el valor $D = 0,84$ (dato que hay que tomarlo con reservas, ya que la ecuación 5.3, es la de la recta obtenida al representar, valores de $\mu_{ef}(\text{M.B.})$ en función de D , para varios tetrahalocupratos, en los que D se encuentra comprendido entre 0,2 y 0,5). Este valor indica que la estructura del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ en el $[\text{TiH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$, está fuertemente distorsionada hacia una geometría plano-cuadrada (Fig.5.17).

Por otra parte, el grado de distorsión del tetraedro $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ en el compuesto aislado también se ha calculado a partir de datos de espectroscopía electrónica; para ello se ha utilizado la ecuación propuesta por Simonsen y col. (137):

$$\nu_{\max} (\text{cm}^{-1}) = 144,5\theta - 9.784 \quad (5.5)$$

en la que θ representa el valor del ángulo Cl-Cu-Cl, y ν_{\max} indica la posición a la cual el tetrahalocuprato presenta máximo de absorción debido a una transición d-d.

En nuestro caso, el valor calculado para ν_{\max} fue de

11.494 cm^{-1} , (Fig.5.20) y a partir de él se obtuvo el valor de $\theta = 147,2^\circ$.

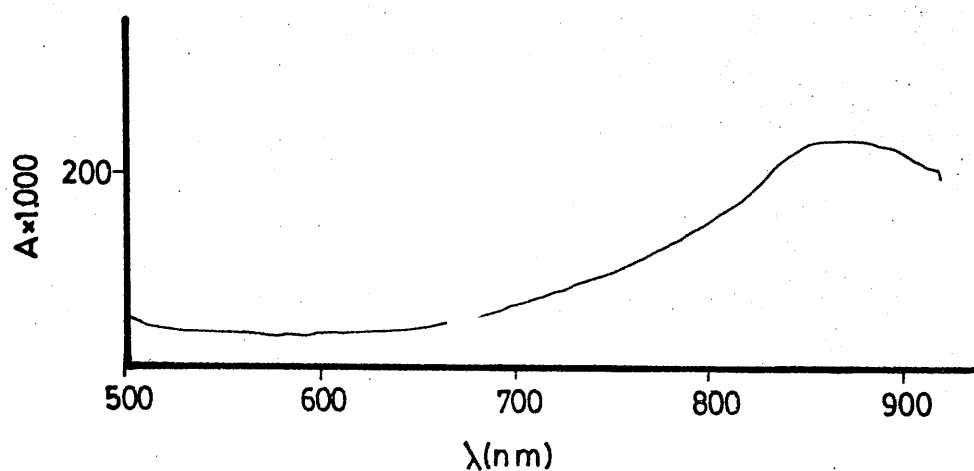


Figura 5.20.-Espectro de absorción del $[\text{Th}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$ entre 500-920nm

El gran desplazamiento de θ con respecto al ángulo teórico para una estructura tetraédrica ($109^\circ 30'$) indica una fuerte distorsión en la geometría del $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, cuando este anión forma el $[\text{Th}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Asimismo, el elevado valor de θ está de acuerdo con los valores del parámetro D , calculados por nosotros a partir de medidas magnéticas.

En la tabla 5.11 se han indicado algunos de los valores encontrados en la bibliografía para D y θ en diferentes tetrahalocupratos (138) (139) (140) (141).

TABLA 5.11

DATOS DEL PARAMETRO DE DISTORSION D Y DEL ANGULO Cl-Cu-Cl PARA DIFERENTES TETRAHALOCUPRATOS.

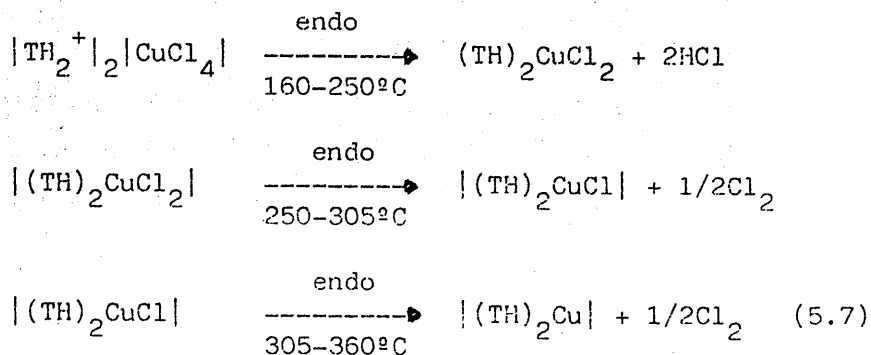
Compuesto	D	θ
CsCuCl ₄	0,275	129,2
C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₃ CuCl ₄	0,394	132,5
(C ₂ H ₅) ₃ NH ₂ CuCl ₄	0,454	134,8
(CH ₃) ₂ NH ₂ ClCuCl ₄	0,498	135,8

A partir de la representación gráfica de dichos valores en la forma θ vs D, se obtuvo una línea recta, cuya ecuación, ajustada por el método de mínimos cuadrados es:

$$\theta = 30,12D + 120,83 \quad (5.6)$$

Al sustituir en esta ecuación el valor encontrado para el ángulo de distorsión Cl-Cu-Cl, obtenido a partir del espectro electrónico del $[\text{TH}_2^+]_2 [\text{CuCl}_4]^{2-}$ se obtiene para el parámetro de distorsión D, el valor de 0,87. Pese a las indicadas reservas este valor está en muy buen acuerdo con el obtenido a partir de las medidas magnéticas e indica una fuerte distorsión en el $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Por otra parte, los estudios mediante A.T.G. y C.D.S., vienen de nuevo a confirmar, esta distorsión del anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ya que los diagramas de las figuras 4.29.d y 4.29.e, muestran la no equivalencia de los cuatro iones cloruro, los cuales parecen eliminarse en tres etapas sucesivas, fácilmente apreciables en el diagrama de D.T.G. (picos a 217°C, 275°C y 350°C). Las pérdidas acumuladas de peso asociadas a cada uno de estos efectos son 13,7%, 21,1% y 28,5%, respectivamente. Según esto, el proceso de deshalogenación del $[\text{TH}_2^+]_2 [\text{CuCl}_4]^{2-}$ podría transcurrir tal y como se indica a continuación:



Estos tres procesos darían lugar en el diagrama de C.D.S., a tres efectos endotérmicos; sin embargo, sólo son observables dos centrados a 204°C y 230°C. El hecho de que no se observe el tercer efecto citado se debe probablemente a que la temperatura a que podría aparecer ($T > 305^\circ C$) ha comenzado la pirólisis de la teofilina y, por tanto, se encontraría englobado en el efecto exotérmico centrado a 370°C.

Una vez producida la deshalogenación, el producto resultante descompone rápidamente, finalizando su descomposición a 590°C. A esta temperatura, la pérdida total acumulada de peso corresponde al 84,5% de la muestra puesta inicialmente; este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (85,98) si se supone que es CuO el producto final de la pirólisis, lo que ha podido confirmarse mediante estudios de difracción de R-X y espectroscopía infrarroja.

Según lo que acabamos de exponer, la estructura del $(C_7H_9N_4O_2)_2CuCl_4$, estaría constituida por tetraedros $|CuCl_4|^{2-}$, altamente distorsionados (Fig.5.21), unidos mediante enlaces de

hidrógeno a iones de teofilinio.

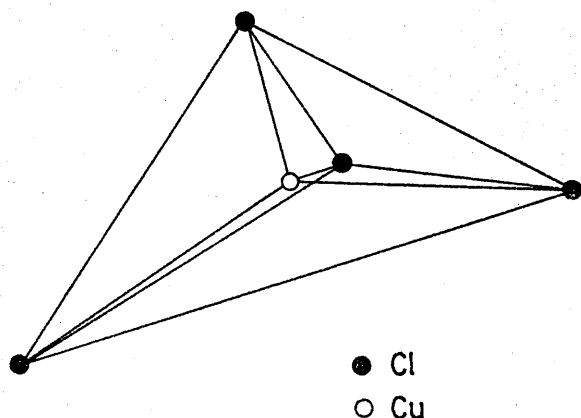


Figura 5.21.-Distorsión del tetraedro para el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Por otra parte, en el sistema Cu(II)/TH se ha observado que al adicionar etanol a una disolución que contiene los cristales ya formados de $[\text{TH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$, se produce lentamente (24 horas), un cambio en el color de los citados cristales, que pasan de color verde a color rojo. El análisis químico de estos últimos cristales permitió establecer para los mismos la composición $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{CuCl}_2$ que, de acuerdo con la composición de la teofilina, puede corresponder a $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El estudio de esta fase sólida por técnicas espectroscópicas y análisis térmico ha permitido obtener los resultados indicados en la figura 4.30, los cuales se discuten a continuación.

El espectro infrarrojo del $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta como hechos más significativos una banda a 3260 cm^{-1} , fácilmente asignable a $\nu(\text{OH})$ de agua de cristalización. A 3210 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a $\nu(\text{NH})$. La posición de esta banda se corresponde exactamente con $\nu(\text{NH})$ en la teofilina libre. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ en este compuesto aparecen a 1705 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , que están desplazadas 10 cm^{-1} y 15 cm^{-1} , respectivamente, en relación con su posición en la teofilina libre. Desplazamientos análogos se observan en la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1550 cm^{-1}), lo que sucede igualmente en compuestos análogos al aquí estudiado (142).

Al igual que en compuestos anteriores, la zona comprendida entre 600 y 200 cm^{-1} , se ha investigado nuevamente dispersando la muestra en polietileno, obteniendo de esta forma el espectro de la figura 5.22.

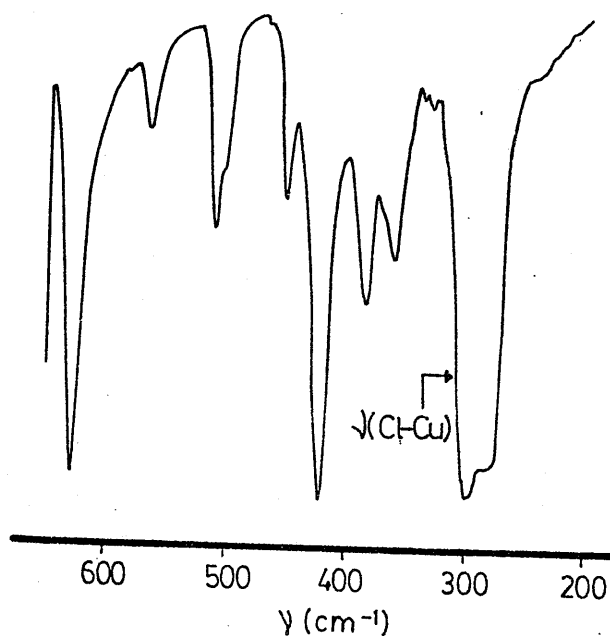


Figura 5.22.-Espectro I.R. del $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en polietileno.

En dicha figura se pueden observar dos nuevas bandas a 298 cm^{-1} y 280 cm^{-1} , asignadas a $\nu(\text{Cu-Cl})$ y $\nu(\text{Cu-N})$, respectivamente. La posición de la primera banda está de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía para vibraciones $\nu(\text{Cu-Cl})$ en compuestos del tipo CuL_2Cl_2 (donde L=9-metilapoxantina y 9-metiladenina) con enlaces Cu-Cl terminales (128) (130). Asimismo, la posición de estas bandas permite sugerir para el $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, una posible estructura pseudo-octaédrica polimérica, en la que existen dos tipos de enlaces Cu-Cl, dos cortos y otros dos enlaces Cu-Cl largos (causados estos últimos por la distorsión Jahn-Teller). Si esta suposición fuera correcta, cabría esperar para las vibraciones de tensión $\nu(\text{Cu-Cl})$ dos bandas, de las cuales sólo se ha podido observar una (la que aparece a 298 cm^{-1}). La ausencia de la segunda banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Cu-Cl})$ apical no debe extrañar, ya que en compuestos parecidos al aquí estudiado tampoco se han observado (125), debido probablemente a que la fuerte distorsión hace que dicha banda pueda aparecer por debajo de 200 cm^{-1} .

En la supuesta estructura pseudo-octaédrica, la unión de la teofilina al Cu(II), tendría lugar en forma molecular a través del átomo de nitrógeno en posición nueve.

El espectro de absorción de una disolución acuosa de $[\text{Cu}(\text{TH})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ se ha indicado en la figura 4.30.c, en la que se puede observar la presencia de dos bandas de absorción con máximos a 267nm y 203nm, ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El estudio térmico del dicloro-bis(teofilino)cobre(II)

monohidrato aparece indicado en las figuras 4.30.d y 4.30.e. El diagrama de C.D.S. presenta dos efectos endotérmicos centrados a 190°C y 229,5°C, y dos exotérmicos con máximos a 350°C y 490°C. El efecto endotérmico, centrado a 190°C, se corresponde en el diagrama de A.T.G. con un efecto de pérdida de peso en el que se elimina un 3,8% de la muestra puesta inicialmente en el crisol; esta pérdida está en perfecto acuerdo con la que cabría esperar si se produjera la deshidratación del complejo (3,51%).

El segundo efecto endotérmico centrado a 229,5°C se ha asignado a la pérdida de los dos átomos de cloro y se corresponde con el efecto de pérdida de peso que aparece en el diagrama de A.T.G. para el intervalo de temperaturas comprendido entre 225°C y 312°C. La pérdida acumulada de peso al final de este efecto es del 16,8% (pérdida acumulada calculada teóricamente: 17,36%). La energía necesaria para la deshalogenación calculada a partir del citado efecto endotérmico fue $\Delta H_{\text{desh}} = 94,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Para temperaturas superiores a 312°C el diagrama de A.T.G. del dicloro-bis(teofilino)cobre(II)monohidrato, es muy parecido al de la teofilina libre, presentando una descomposición que parece transcurrir en dos etapas, fácilmente observables en el diagrama de D.T.G. (máximos a 365°C y 470°C). Al final de este proceso de pirólisis, la pérdida total acumulada de peso corresponde al 84,7% del producto inicial. Puesto que el producto que queda en el crisol es CuO (comprobado por R-X y espectroscopía infrarroja), el valor encontrado experimentalmente coincide con el calculado teóricamente para la pirólisis del $[\text{Cu}(\text{TH})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (84,49%).

5.3.2.1.D.-Sistema Au(III)/TH

La reacción en medio ácido (HCl) entre el HAuCl_4 y la

teofilina ha permitido aislar un sólido pulverulento de color amarillo muy soluble en agua, cuyo análisis químico condujo a la siguiente fórmula empírica: $C_7H_9N_4O_2AuCl_4$, que, de acuerdo con la composición de la teofilina, se puede transformar en $[TH_2^+][AuCl_4]^-$.

El espectro infrarrojo de este compuesto (Fig.4.31.a) presenta bandas características a 3120 cm^{-1} $|\nu(NH)|$, 3.020 cm^{-1} $|\nu(=CH)|$, 2940 cm^{-1} $|\delta_{as}(CH_3)|$, 2820 cm^{-1} $|\delta_s(CH_3)|$, 1700 cm^{-1} $|\nu(C=O)|$, 1640 cm^{-1} $|\nu(C=O)|$ y 1580 cm^{-1} $|\nu(C=N)|$.

El espectro I.R. entre 600 y 200 cm^{-1} , utilizando polietileno como medio dispersante, viene indicado en la figura 5.23. en la que aparece una nueva banda a 355 cm^{-1} , que corresponde a $\nu(Au-Cl)$.

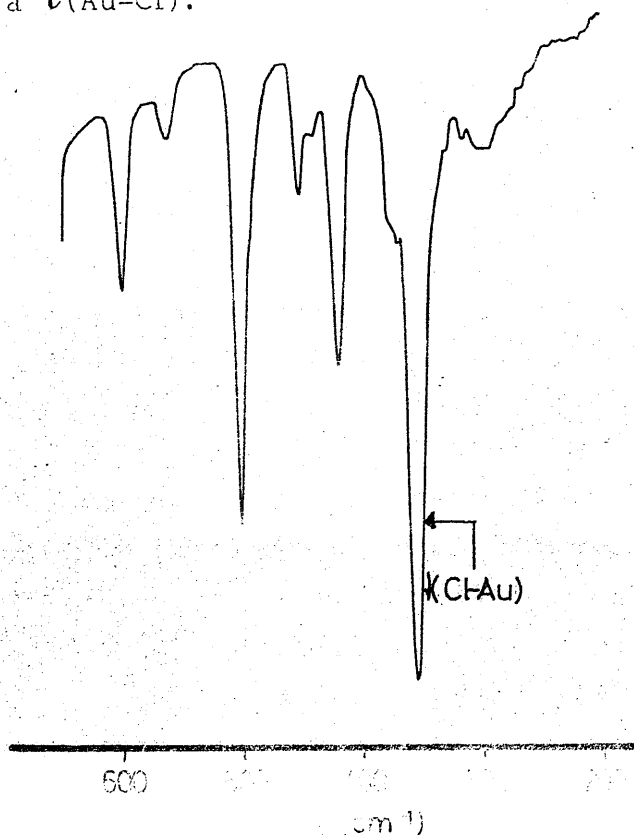


Figura 5.23. - Espectro I.R. del $[TH_2^+][AuCl_4]^-$ en polietileno

Las posiciones a las que aparecen las demás bandas en el espectro infrarrojo del $[\text{TH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ de la fig.4.31.a, son muy parecidas a las correspondientes a la teofilina libre, no observándose de forma clara la aparición de nuevas bandas que pudieran ser debidas a la protonación en N_9 .

La posición de la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$, está de acuerdo con los valores dados en bibliografía (143) (144) para dicha banda en diferentes tetracloroauratos (III).

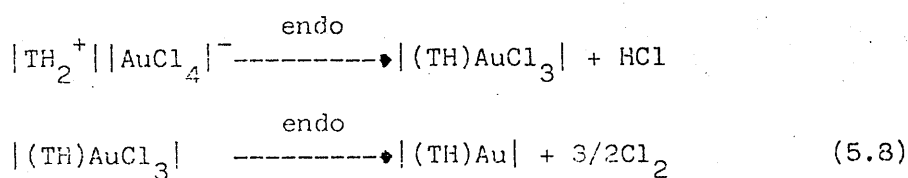
El espectro de $^1\text{H-RMN}$ del $[\text{TH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ presenta a 8,10 ppm una señal que se ha asignado a la resonancia del protón en C_8 ; esta señal se ha desplazado 0,15 ppm hacia campo más bajo en relación con su posición en la teofilina libre, lo que sugiere protonación en N_9 .

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta en una disolución acuosa de $[\text{TH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ presenta dos bandas con máximos de absorción a 267nm y 205nm, asignables ambas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Las medidas magnéticas indican que el $[\text{TH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ es un compuesto diamagnético, lo que estaría de acuerdo con una estructura plano-cuadrada del anión $[\text{AuCl}_4]^-$.

En cuanto al estudio térmico realizado sobre el $[\text{TH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$, el diagrama de A.T.G. (Fig.4.31.e), indica un proceso de descomposición en tres etapas, una de ellas muy rápida (la centrada a 260°C). En esta etapa se produce una pérdida de peso

del 26,6%, fácilmente asignable a la eliminación de los cuatro átomos de cloro (pérdida de peso calculada teóricamente 27,31%). Este proceso de deshalogenación viene confirmado en el diagrama de C.D.S. por dos efectos endotérmicos, centrados a 192,6°C y 242°C. El que el proceso de deshalogenación transcurra en dos etapas sería difícil de justificar si la estructura plano-cuadrada del anión $|\text{AuCl}_4|^-$ fuese perfecta; ahora bien, el hecho experimental parece indicar que el proceso de eliminación de los cuatro átomos de cloro podría transcurrir según:



La energía necesaria para la eliminación de estos cuatro átomos de cloro es de 81,9 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A partir de 320°C comienza la pirólisis del compuesto deshalogenado, la cual finaliza a 725°C, con una pérdida acumulada de peso del 61,2% de la muestra original, que corresponde a Au^0 (pérdida teórica 62,13%). El proceso pirolítico que conduce a Au^0 es el responsable del intenso efecto exotérmico, que no ha podido completarse debido a las características técnicas del equipo de C.D.S.

El conjunto de información suministrada acerca del producto aislado en la reacción en medio HCl entre el ácido tetracloroaurico y la teofilina, indica que éste es un compuesto de Au(III) en el que dicho ión se encuentra rodeado de cuatro iones cloruro en geometría plano-cuadrada, estando neutralizada su carga con una molécula de teofilina protonada, por lo que dicho compuesto podría denominarse tetracloroaurato de teofilinio. El

caracter iónico de este compuesto justificaría su elevada solubilidad en agua.

5.3.2.1.E.-Sistema Cd(II)/TH

La fase sólida constituida por cristales aciculares de color blanco, aislada del sistema Cd(II)/TH, en medio ácido, presenta una composición $C_7H_{13}N_4O_4CdCl_3$, que puede fácilmente escribirse como $Cd(C_7H_9N_4O_2)Cl_3 \cdot 2H_2O$, si se tiene en cuenta la composición de la teofilina.

El estudio de esta fase sólida mediante diferentes técnicas, ha permitido obtener los resultados que se indican en la figura 4.32. En ella puede observarse que el espectro I.R. del citado compuesto presenta una banda ancha, centrada a 3500 cm^{-1} , asignada a $\nu(OH)$ de agua, a 3120 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a $\nu(NH)$, mientras que las de 2940 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , se han asignado a $\delta_{as}(CH_3)$ y $\delta_s(CH_3)$, respectivamente. Las vibraciones de tensión correspondientes a $\nu(C=O)$ aparecen en este compuesto a 1720 cm^{-1} y 1675 cm^{-1} , estando ligeramente desplazadas, hacia mayor número de onda, con respecto a su posición en la teofilina libre. La presencia de agua impide observar con claridad la banda correspondiente a $\nu(C=C)$, debido al solapamiento con la banda $\nu_{as}(H_2O)$ en la zona entre $1630-1600\text{ cm}^{-1}$. La banda correspondiente a $\nu(C=N)$ aparece a 1575 cm^{-1} . Finalmente, a partir de la figura 5.24, en la que se muestra el espectro I.R. al utilizar como dispersante polietileno, se han determinado las posiciones de las bandas correspondientes a las vibraciones de

tensión $\nu(\text{Cd-Cl})$, las cuales aparecen a 250 cm^{-1} y 226 cm^{-1} .

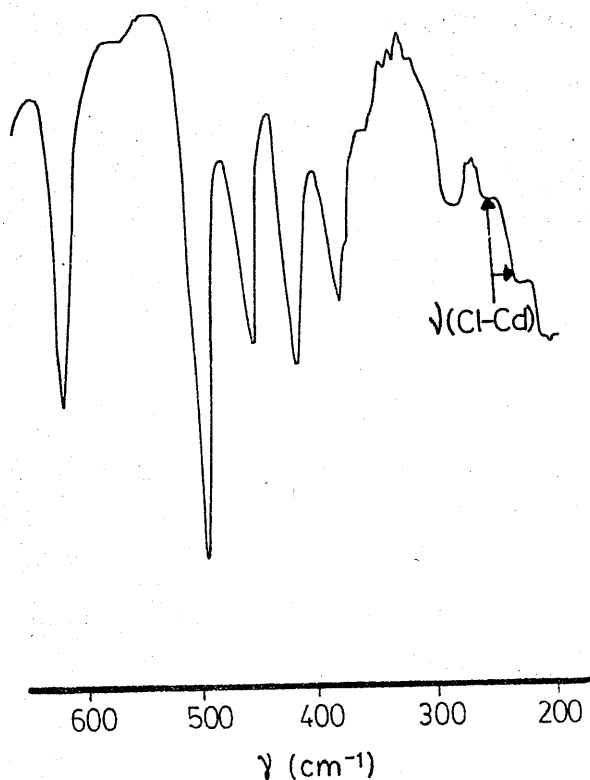


Figura 5.24.-Espectro I.R. del $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en polietileno.

La presencia de la banda ancha correspondiente a $\nu(\text{OH})$, hace imposible el que pueda observarse la aparición de posibles nuevas bandas que indicasen la protonación de la teofilina, por lo que en este aspecto dicho espectro no es de mucha utilidad. Sin embargo, las bandas nuevas a 250 cm^{-1} y 226 cm^{-1} , suministran una valiosa información, ya que, de acuerdo con Barr y col. (145), la aparición de dichas bandas para esos valores de número de onda sugieren una estructura del tipo "doble rutilo" en la que las cadenas de octaedros $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ se unen lateralmente para formar una doble cadena.

El espectro I.R. del $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presen-

ta un desplazamiento (Fig.4.32.b) hacia campo más bajo de la señal del protón unido a C₈, que aparece a 8,10 ppm, habiéndose desplazado 0,15 ppm con respecto a su posición en la teofilina libre. Este desplazamiento puede ser debido al incremento de carga positiva que se produce en el anillo imidazólico, como consecuencia de la protonación en N₉.

El conjunto de información suministrado por las espectroscopías infrarroja y de resonancia magnética nuclear, permite establecer para el compuesto aislado una fórmula del tipo $|\text{TH}_2^+|\text{CdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la zona del ultravioleta, el espectro de una disolución acuosa de $|\text{TH}_2^+|\text{CdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta dos bandas (Fig.4.32.c) con máximos de absorción a 271nm. y 202nm., ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El estudio del comportamiento térmico del $|\text{TH}_2^+|\text{CdCl}_3$ se ha realizado a partir de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. indicados en las figuras 4.32.d y e. El diagrama de A.T.G. presenta diversos efectos de pérdida de peso; los primeros tienen lugar en el intervalo de temperaturas de 60-190°C, en el que se elimina el 11,3% de la muestra inicial. Por su aparición a tan bajas temperaturas, ambos efectos han sido asignados a la eliminación de las dos moléculas de agua que presenta el compuesto aislado. La pérdida de peso calculada teóricamente para esta deshidratación es del 8,26%. La apreciable diferencia existente entre ambos valores no ha podido ser justificada; no obstante creemos que para temperaturas superiores a 160°C el proceso de deshidratación, se puede solapar con la eliminación de una molécula de cloruro de hidrógeno, proceso que finaliza alrededor de 300°C. Por encima de esta temperatura el diagrama de D.T.G.

de la figura 4.32.e presenta un brusco efecto de pérdida de peso, centrado a 415°C, asignado a la eliminación del resto orgánico. Este efecto va seguido de otro más suave, que comienza a 450°C y finaliza a 750°C. A esta temperatura se produce la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. El hecho de que no quede residuo, se debe a la sublimación de CdCl_2 (temperatura sublimación del $\text{CdCl}_2=640^\circ\text{C}$).

En el diagrama de C.D.S. del $[\text{Th}_2^+|\text{CdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ el proceso de deshidratación está indicado por dos efectos endotérmicos, centrados a 74,6°C y 146,2°C. Las energías asociadas con ambos procesos son $23,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $43,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$, respectivamente. La temperatura a que aparecen ambos efectos, así como la energía asociada a cada uno de ellos, sugiere una distinta interacción de las dos moléculas de agua con los iones Th_2^+ y $|\text{CdCl}_3|^-$. Por encima de 200°C el diagrama de C.D.S. presenta un nuevo efecto endotérmico, no definido claramente, que se ha asignado a la eliminación de una molécula de HCl. Por último, el diagrama de C.D.S. presenta a 386,9°C un nuevo efecto endotérmico agudo, que se ha asignado a la fusión del ThCdCl_2 resultante de los procesos de deshidratación y deshalogenación anteriores. La entalpía de fusión calculada a partir del área del citado efecto a $4,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Una vez fundido el ThCdCl_2 descompone rápidamente, dando lugar a los efectos exotérmicos que aparecen por encima de 400°C.

La posible estructura del triclorocadmiato de teofilinio monohidrato sería la indicada en la figura 5.25, en la que cada octaedro $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ comparten cuatro aristas. Esta estructura sería análoga a la que presenta el NH_4CdCl_3 (146).

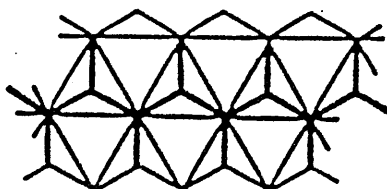


Figura 5.25.-Posible estructura del $(\text{TH}_2^+)\text{CdCl}_3$.

5.3.2.1 .F.-Sistema Hg(II)/TH

En medio HCl, la reacción entre el HgCl_2 y la teofilina ha permitido aislar unos cristales tabulares higroscópicos incoloros, algo solubles en agua, cuyos datos de análisis químico han conducido a la composición $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_3$, análoga a la encontrada para la fase sólida aislada del sistema Cd(II)/TH, por lo que, en principio, podríamos formular a esta fase sólida como $|\text{TH}_2^+| |\text{HgCl}_3|$.

Los resultados obtenidos en el estudio de esta fase sólida por espectroscopía I.R., ^1H -RMN, ultravioleta y análisis térmico aparecen indicados en la figura 4.33, en la que puede observarse que el espectro infrarrojo del sólido aislado presenta bandas significativas a 3120 cm^{-1} $|\nu(\text{NH})|$, 2940 cm^{-1} $|\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)|$, 2820 cm^{-1} $|\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)|$, 1720 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{O})|$, 1670 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{O})|$ y 1572 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{N})|$. La banda correspondiente a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$ se ha asignado a partir del espectro I.R. obtenido utilizando polietileno como dispersante (Fig.5.26), la cual aparece a 320 cm^{-1} . La posición de esta banda está de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía para dicha vibración en otros compuestos que contienen el anión tricloromercuriato (145).

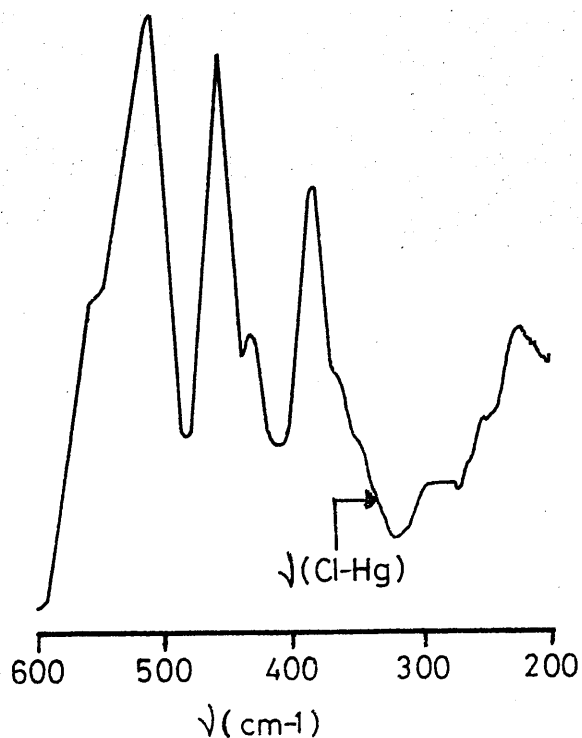


Figura 5.26.-Espectro I.R. del $[\text{TH}_2^+||\text{HgCl}_3]$ registrado en polietileno

Los datos de infrarrojo, como puede observarse, no indican de una forma clara, en este caso, la protonación de la teofilina en N_9 , hecho que, sin embargo, se observa claramente en el espectro de ^1H -RMN. Dicho espectro presenta la señal correspondiente al protón unido a C_8 , a 8,15 ppm, encontrándose desplazado 0,20 ppm en relación a su posición en la teofilina libre. Este desplazamiento hacia campo más bajo está de acuerdo con la protonación en N_9 .

En cuanto al estudio térmico (Figs.4.33.d y e) el $|\text{TH}_2^+||\text{HgCl}_3|$ es estable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 35°C y 170°C . A partir de esta última temperatura se inicia un fuerte efecto de pérdida de peso, que finaliza a 450°C con la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. El diagrama de C.D.S. presenta, por el contrario, dos efectos, uno endotérmico centrado a 221°C y otro exotérmico centrado a 260°C . La presencia del efecto endotérmico centrado a 221°C es difícil de interpretar, habiéndola asignado a la fusión de la muestra, como se ha podido comprobar experimentalmente. La energía asociada a este efecto es de $23,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Como puede observarse, en este caso el conjunto de información obtenida no es abundante; sin embargo, a partir del espectro infrarrojo de la figura 5.26 y el de ^1H -RMN de la figura 4.33.b, así como de los datos de análisis químico, hemos hecho una primera tentativa para establecer la estructura molecular del $|\text{TH}_2^+||\text{HgCl}_3|$, para el cual proponemos, de acuerdo con la bibliografía, la indicada en la figura 5.27.

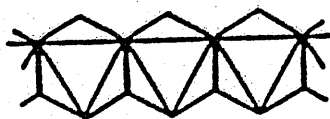


Figura 5.27.-Posible estructura del $|\text{TH}_2^+||\text{HgCl}_3|$

Esta estructura es análoga a la que presentan el $\alpha\text{-NH}_4$ $|\text{Cl}_3\text{Hg}|$ y $\text{Rb}|\text{Cl}_3\text{Hg}|$ (145).

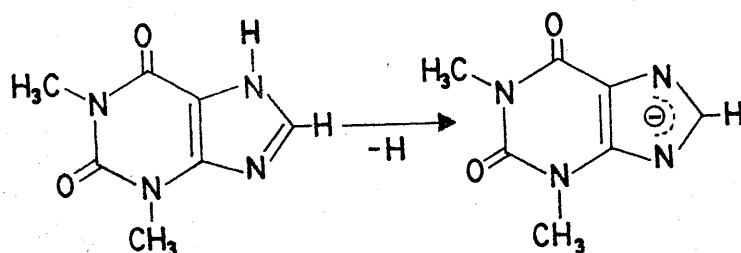
5.3.2.1.G.-Sistema $\text{Hg}_2(\text{II})/\text{TH}$

En medio ácido HNO_3 , el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ reacciona con la teofilina para dar un sólido pulverulento de color blanco y composición $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5\text{Hg}_2$. Dado que dicho compuesto presenta iones nitrato, puestos de manifiesto cualitativamente por su reacción con la brucina, se podría establecer en principio para dicho compuesto la siguiente fórmula: $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$.

Los resultados obtenidos en el estudio de este sólido por aplicación de las técnicas descritas en el apartado 4.3.2.1.G aparecen indicados en la figura 4.34. En dicha figura puede observarse que el espectro I.R. del citado compuesto presenta las siguientes bandas características, cuyas asignaciones aparecen recogidas entre paréntesis: $1690\text{ cm}^{-1}|\nu(\text{C=O})|$, $1650\text{ cm}^{-1}|\nu(\text{C=O})|$, $1520\text{ cm}^{-1}|\nu(\text{C=N})|$, $1375\text{ cm}^{-1}|\nu(\text{NO}_3^-)|$. Por otra parte, la banda que aparece a 3100 cm^{-1} en principio podría asignarse a $\nu(\text{NH})$, pero debido a su escasa intensidad, la hemos asignado a $\nu(=\text{CH})$. Asimismo, no se ha observado ninguna banda que pueda atribuirse a uniones nitrógeno-mercurio.

Los datos del espectro I.R. indican claramente la presencia de iones nitrato libres, además de un desplazamiento apreciable de las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=N})$, lo que estaría de acuerdo con la coordinación en forma aniónica de la teofilina.

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$ (Fig.4.34.b) suministra una información interesante a la hora de establecer el punto por el cual la teofilina se une al Hg_2^{2+} . Así, dicho espectro muestra la señal correspondiente a la resonancia del hidrógeno unido a C_8 a 7,85 ppm, presentando pues un desplazamiento de 0,1 ppm hacia campo más alto, lo que sugiere un mayor apantallamiento sobre dicho átomo de hidrógeno, que podría explicarse en base a un aumento de la carga negativa en el anillo imidazólico, según:



(5.VII)

A la vista de este hecho cabe esperar que la coordinación de la teofilina al ión mercurioso tenga lugar en forma aniónica, a través de N_7 .

El espectro de absorción (Fig.4.34.c) de una disolución acuosa del $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$, presenta dos bandas a 270nm y 203nm, ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El estudio térmico del compuesto aislado mediante A.T.G. y C.D.S. ha permitido obtener los resultados que se indican en las figuras 4.34.e y 4.34.d, respectivamente. El diagrama de

A.T.G. de dicho sólido presenta un proceso de descomposición térmica que transcurre en dos etapas, con la total eliminación de la muestra. Dicha descomposición se inicia a 215°C y finaliza por encima de los 500°C, presentando al final del proceso una caída suave en la línea que indica la pérdida de peso. El diagrama de C.D.S. muestra un efecto endotérmico centrado a 280°C (que puede deberse a una parcial vaporización de la teofilina) seguido de un efecto exotérmico no completado debido al carácter corrosivo de los productos de descomposición.

A la vista del conjunto de información obtenida acerca del sólido aislado del sistema $\text{Hg}_2(\text{II})/\text{TH}$, podemos indicar que el mismo es un complejo de $\text{Hg}_2(\text{II})$ de geometría lineal, en el que la teofilina se une a dicho ión a través del átomo de nitrógeno en posición siete.

5.3.2.2.-Medio neutro

5.3.2.2.A.-Sistema $\text{Cd}(\text{II})/\text{TH}$

En medio hidroalcohólico neutro, la reacción entre el CdCl_2 y la teofilina ha permitido aislar un sólido cristalino incoloro de composición $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cd}$ que correspondería a una fórmula del tipo $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El espectro infrarrojo de este sólido (Fig.4.35.a) presenta una banda ancha, centrada a 3.440 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{OH})$. En la zona de los carbonilos el espectro I.R. presenta bandas a 1680 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} ; la posición de estas bandas se halla desplazada apreciablemente con respecto a las de la teofilina libre. Este hecho indica un debilitamiento del enlace $\nu\text{C}=\text{O}$, que puede atribuirse a interacciones de tipo de enlace de hidrógeno.

Entre las bandas asignadas a los carbonilos aparece una banda, centrada a 1655 cm^{-1} , que se ha asignado a $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Asimismo aparecen desplazadas respecto a su posición en la teofilina libre las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ (1575 cm^{-1}) y $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1525 cm^{-1}), lo que está de acuerdo con la coordinación de la teofilina en forma aniónica. La banda que aparece en la teofilina a 605 cm^{-1} , no está presente en el espectro I.R. del $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hecho que ocurre en todos los complejos de teofilina, donde esta se coordina al metal en forma aniónica.

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig.4.35.b) muestra un desplazamiento hacia campo más alto (0,4 ppm) en la señal correspondiente al protón unido a C_8 respecto al desplazamiento químico de la misma señal en la teofilina libre; lo que se debe a un aumento de carga negativa sobre el anillo imidazólico, hecho que está de acuerdo con la coordinación en forma aniónica de la teofilina al ión $\text{Cd}(\text{II})$. El agua unida al $\text{Cd}(\text{II})$ aparece a 3,5 ppm, lo que queda probado al hacer el espectro con D_2O como disolvente.

En la zona del ultravioleta (Fig.4.35.c), el espectro de absorción de una disolución acuosa de $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta dos bandas, con máximos de absorción a 273nm y 205nm, ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del compuesto de $\text{Cd}(\text{II})$ aislado (Figs.4.35.d y e) indican claramente la naturaleza hidratada del complejo aislado; así, para el intervalo de temperaturas comprendido entre 140°C y 200°C ; el diagrama de A.T.G. presenta un efecto de pérdida de peso del 13,8% referido a la muestra inicial. Este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente para la eliminación de las cuatro moléculas

de agua que presenta dicho complejo (13,25%). Este proceso de deshidratación aparece en el diagrama de C.D.S. como un único efecto endotérmico centrado a 147,8°C, lo que indica que las cuatro moléculas de agua son equivalentes. Asimismo, del área del citado efecto, se ha calculado la entalpía de deshidratación, encontrándose para la misma el valor de $\Delta H_{des} = 61,3 \text{ KJ.}(\text{mol.H}_2\text{O})^{-1}$, el cual por ser alto, sugiere una fuerte unión de las moléculas de agua al ión Cd(II).

El producto anhidro es estable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200°C-350°C; a esta última temperatura comienza su descomposición, que finaliza a 625°C, con una pérdida acumulada de peso del 74,3%, que está en buen acuerdo con la calculada teóricamente suponiendo, como se ha podido comprobar experimentalmente, que el residuo final de la pirólisis es CdO (76,32%). La pirólisis del compuesto de cadmio anhidro es la responsable de los efectos exotérmicos centrados a 370°C y 444°C, así como del último, más intenso, que no ha podido ser resuelto completamente, y que aparece por encima de 550°C.

A la vista de todos estos datos, podemos indicar que el compuesto aislado del sistema Cd(II)/TH en medio hidroalcohólico neutro es un complejo octaédrico de Cd(II), de fórmula bis(teofilinato) (tetraacu)cadmio(II), cuya estructura sería un octaedro (Fig.5.26), en el que las moléculas de agua ocuparían las cuatro posiciones ecuatoriales, estando los dos ligandos teofilinato en posición apical. Esta disposición de ligandos podría dar lugar a la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos adecuados del anión teofilinato, tal y como sucede en el bis(8-azahipoxantina)(tetraacu)cadmio(II) (131).

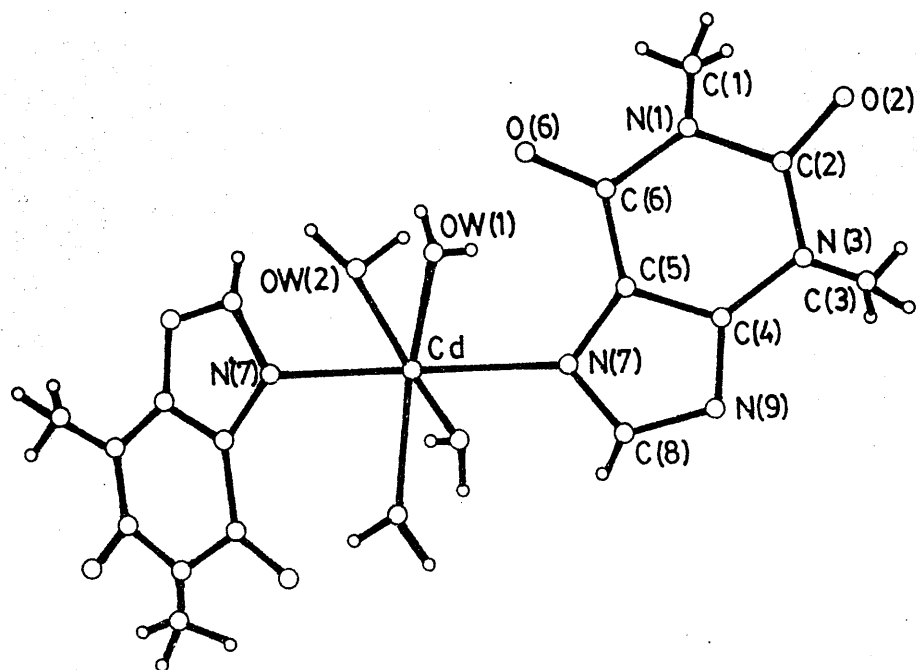


Figura 5.28.—Posible estructura del bis(teofilinato)(tetraacu)Cd(II)

5.3.2.2.B.—Sistema Hg(II)/TH

En medio etanólico (90%), la reacción entre el HgCl_2 y la teofilina conduce a la obtención de un sólido constituido por microcristales aciculares. El análisis químico de esta fase sólida permitió establecer para la misma la siguiente composición: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_2$, que, de acuerdo con la composición de la teofilina, respondería a una fórmula del tipo $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}_2$.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de las técnicas descritas en el capítulo tercero, a esta fase sólida, aparecen indicados en la figura 4.36.

En el espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}_2$, se ha procedido a la asignación de las bandas más significativas, las cuales se indican a continuación: 3580 cm^{-1} y 3520 cm^{-1} ; 3120 cm^{-1} $|\nu(\text{NH})|$; 1680 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{O})|$; 1550 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{N})|$. Para asignar las posibles bandas debidas a las vibraciones $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$ y $\nu(\text{Hg}-\text{N})$, se ha registrado el espectro I.R. de la figura 5.27 obtenido utilizando polietileno como medio dispersante, en el que sólo se observa claramente la banda correspondiente a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$, que aparece a 350 cm^{-1} . No se observa la banda correspondiente a $\nu(\text{Hg}-\text{N})$, ya que ésta, según la bibliografía, aparecería sobre 260 cm^{-1} , zona donde la teofilina presenta una débil banda de absorción.

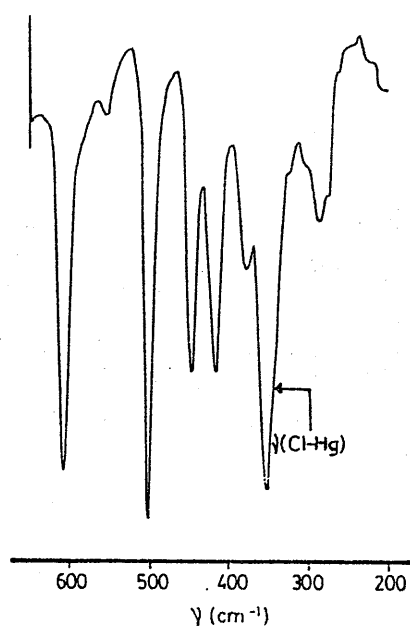


Figura 5.27.-Espectro I.R. del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}_2$ en polietileno.

La posición de la banda asignada a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$ está de acuerdo con la encontrada por otros autores (128) (130) (147), en

compuestos del tipo HgLX_2 , que presentan estructura tetraédrica polimérica o trigonal plana.

El espectro de ^1H -RMN del dicloro(teofilino)mercurio(II) (Fig.4.36.b), presenta a 7,95 ppm una señal atribuida al protón unido a C_8 ; esta posición coincide exactamente con la señal del protón C_8 , en la teofilina libre. Esto indica que la teofilina en este compuesto no se encuentra en forma aniónica (desplazamiento de la señal del protón unido a C_8 a campo más alto), o en forma protonada (desplazamiento de la señal del protón en C_8 a campo más bajo); ahora bien la coordinación en forma molecular debía producir un desplazamiento hacia campo bajo de la señal, el cual no se ha observado debido probablemente a que, al calentar la muestra para disolverla antes de proceder al registro del espectro, se puede liberar teofilina por ruptura del complejo.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta de una disolución acuosa de este complejo (Fig.4.36.c), presenta bandas de absorción con máximos a 269nm y 205nm, y que como en casos anteriores se han asignado a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Finalmente, y en cuanto al estudio térmico, el dicloro (teofilino)mercurio(II), es estable hasta la temperatura de 190°C, a la que comienza una rápida descomposición que finaliza a 440°C con la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Por otra parte, en el diagrama de C.D.S. (Fig.4.36.d) se observa un efecto endotérmico centrado a 260°C, que se puede asignar a un proceso parcial de sublimación, que se pone de manifiesto por el depósito de un producto blanco en el dispositivo de pesada del crisol portamuestras. El resto del producto sufre pirólisis, siendo ésta la causa de los efectos exotérmicos que aparecen en dicho diagrama.

El conjunto de información suministrado por vía espectroscópica y de análisis térmico sobre el dicloro(teofilino)mercurio(II), permite proponer para el mismo una estructura del tipo HgLX_2 en la que el ligando se une al mercurio(II) a través de N_9 .

Por otra parte, y de acuerdo con lo indicado en el apartado 3.3.2.2.B, de las aguas madres del dicloro(teofilino)mercurio(II) se obtuvo un sólido constituido por cristales incoloros, cuya composición química deducida a partir de datos analíticos responde a $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{HgCl}$, que puede transformarse en $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El estudio de este sólido mediante diferentes técnicas espectroscópicas y de análisis térmico ha permitido obtener los resultados que se indican en la figura 4.37.

El espectro I.R. del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, presenta a 3490 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} dos bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$, respectivamente. A 1685 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} aparecen dos bandas asignables a $\nu(\text{C}=\text{O})$. La posición de estas bandas está de acuerdo con una interacción de estos grupos carbonilo por enlaces de hidrógeno con la molécula de H_2O . Así mismo, el $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, no presenta bandas correspondientes a $\nu(\text{NH})$, así como tampoco la banda a 605 cm^{-1} presente en la teofilina libre. Ambas observaciones están de acuerdo con la coordinación de la teofilina en forma aniónica.

En la zona baja, el espectro I.R. obtenido por dispersión de la muestra en polietileno (Fig.5.28), muestra la presencia de una nueva banda a 340 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$.

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig.4.37.b), presenta a igual que en el caso del bis(teofilinato)-(tetraacu)Cd(II), un desplazamiento hacia campo más alto de la señal correspondiente al protón unido a C_8 (0,25 ppm), lo que estaría de acuerdo con la coordinación de la teofilina en forma aniónica, vía N_7 . Asimismo, a 3,5 ppm se puede observar la señal correspondiente al agua de dicho compuesto.

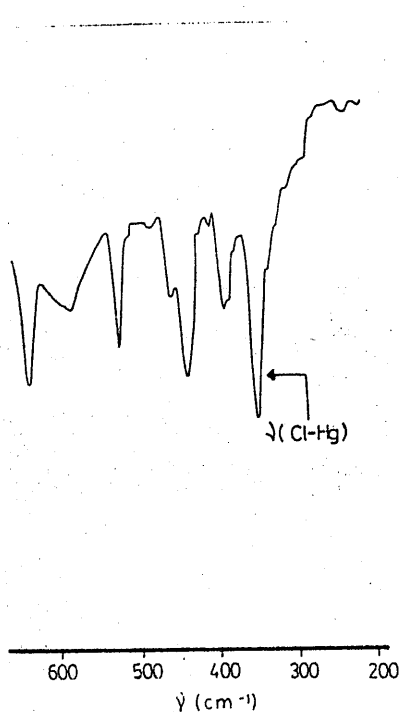


Figura 5.28.-Espectro I.R. del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en polietileno

El espectro ultravioleta de una disolución acuosa de $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ presenta, a igual que en casos anteriores, dos bandas con máximos de absorción a 274nm y 203nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El estudio térmico del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, mediante A.T.G. aparece en la figura 4.37.e, en la que se puede observar que el complejo aislado sufre un proceso de deshidratación en el intervalo de temperaturas comprendido entre 140°C – 200°C ; en dicho intervalo se produce una pérdida de peso del 3,6%(valor teórico calculado para la deshidratación, 4,15%). Este proceso de deshidratación aparece en el diagrama de C.D.S. en forma de efecto endotérmico centrado a 151°C . La entalpía de deshidratación calculada a partir del área del mismo resultó ser de $\Delta H_{\text{des}}=61,5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor es alto y prácticamente idéntico al calculado para la H_{des} en el complejo bis(teofilinato)(tetraacu) cadmio(II), por lo que, en principio, podríamos pensar que esa molécula de agua estuviese coordinada directamente al Hg(II).

El $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}$ es relativamente estable térmicamente hasta 260°C , temperatura a la que se inicia una rápida descomposición que finaliza a 680°C con la total eliminación de la muestra. Para el intervalo de temperaturas comprendido entre 200°C y 350°C el diagrama de C.D.S. presenta un débil efecto endotérmico que no ha sido asignado.

A la vista de los datos obtenidos, habría dos posibles estructuras moleculares para el $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$; una lineal del tipo LHgX , con una molécula de agua de cristalización fuertemente retenida o una estructura tipo C_{3v} . Ahora bien, la posición de la banda asignada a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$ estaría a favor de la primera de dichas estructuras, por lo que nos inclinamos por ella.

5.3.2.3.–Medio básico

5.3.2.3.A.–Sistema Co(II)/TH

Según el método indicado en el apartado 3.3.2.3.A, se

ha aislado del sistema Co(II)/TH un sólido pulverulento de color rosa, insoluble en agua, cuyos datos de análisis químico indican una composición $C_{14}H_{20}N_8O_7Co$, a partir de la cual se ha deducido la siguiente fórmula: $Co(C_7H_7N_4O_2)_2(H_2O)_3$.

El espectro infrarrojo de este sólido (Fig.4.38.a), presenta como bandas más significativas las siguientes: 3440 cm^{-1} , 3370 cm^{-1} y 3220 cm^{-1} $|\nu(OH)|$; 3060 cm^{-1} $|\nu(=CH)|$; 1650 y 1600 cm^{-1} $|\nu(C=O)|$; 1560 cm^{-1} $|\nu(C=C)|$; 1520 cm^{-1} $|\nu(C=N)|$. Asimismo, es de destacar la desaparición de la banda que aparecía centrada a 605 cm^{-1} en la teofilina, hecho que se presenta en todos aquellos casos en que un derivado de teofilina se une en forma aniónica a un ión metálico. A 320 cm^{-1} se observa una banda débil, que se ha asignado a $\nu(Co-OH_2)$. De acuerdo con los datos bibliográficos (128) (148), la posición de esta banda indica que las moléculas de agua se hallan directamente coordinadas al ión Co(II).

A la vista de la posición de las bandas del espectro infrarrojo del $Co(C_7H_7N_4O_2)_2(H_2O)_3$, cabe destacar el notable desplazamiento de las bandas asignadas a la vibración de tensión $\nu(C=O)$, el cual puede deberse, al igual que en casos anteriores, a una fuerte interacción de tipo de enlace hidrógeno entre dichos grupos y las moléculas de agua unidas al metal.

El espectro de reflectancia difusa en la zona del ultravioleta-visible de una muestra sólida de $Co(C_7H_7N_4O_2)_2(H_2O)_3$, dispersada en $BaSO_4$, se ha indicado en la figura 4.38.b, y en ella se puede observar la presencia de dos bandas de absorción en la zona del ultravioleta, con máximos a 208 y 260nm, ambos asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. En la zona del visible se ha detectado una sola banda, asimétrica, con máximo de absorción

sobre 484nm y que se ha asignado a una transición $4T_{1g}(P) \rightarrow 4T_{1g}(F)$. La asimetría de esta banda puede ser debida a la distorsión producida por efecto Jahn-Teller (149).

El comportamiento magnético del $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ se ha determinado a partir de los valores de la susceptibilidad magnética medidos a 293K, 206K, 151K y 77K, los cuales se han indicado en el apartado 4.3.2.3.A.e. A partir de dichos valores y de las oportunas correcciones diamagnéticas de Pascal(150) se determinaron los correspondientes valores de la susceptibilidad molar a cada una de las temperaturas de trabajo. Dichos valores se hallan recogidos en la tabla 5.12.

TABLA 5.12

T(K)	$\chi_M \cdot 10^4$ (u.c.g.s.mol ⁻¹)	$1/\chi_M$	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$ (Curie-Weiss)
293	91,75	108,9	4,66	4,39
206	125,54	79,6	4,57	4,20
151	162,8	61,4	4,45	3,95
77	273,66	36,5	4,12	3,15

La representación de los valores de $1/\chi_M$ en función de T han permitido obtener la gráfica que aparece en la figura 5.29.

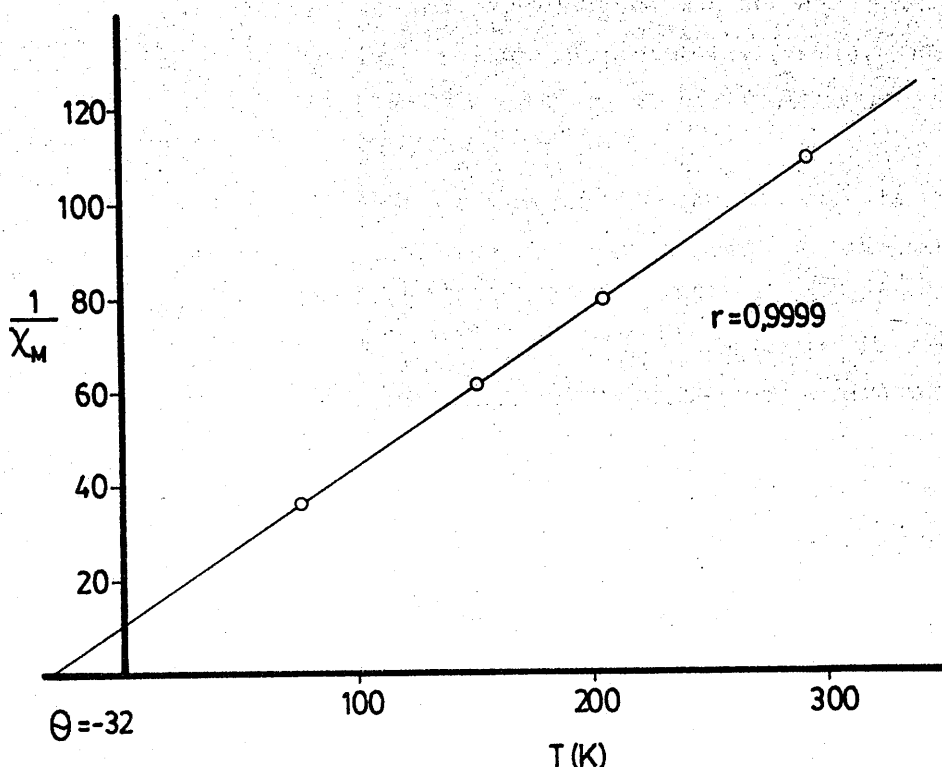


Figura 5.29.—Representación gráfica de $1/\chi_M$ en función de T , para el sólido $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

A partir del ajuste, por el método de los mínimos cuadrados, de la recta que aparece en dicha figura, se han calculado los valores correspondientes a la pendiente y ordenada en el origen, con los cuales se dedujo el valor de la constante de Weiss que resultó ser $\theta = -32,1^\circ$. Con este valor, y aplicando la ecuación dada en (5.2), se calcularon los valores del momento magnético efectivo para el ión $\text{Co}(\text{II})$, los cuales aparecen en la tabla 5.12. Los valores encontrados para μ_{ef} caen dentro del rango dada por la bibliografía para compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ en complejos octaédricos de alto spin, con contribución orbital (135). Asimismo, dichos valores son prácticamente coincidentes con los encontrados

por Goodgame y col (130), al estudiar los complejos que forma el ión Co(II) con la 9-metiladenina, en complejos con estructura polimérica octaédrica.

Por otra parte, el diagrama de A.T.G. del bis(teofilinato) (triacuo)cobalto(II) (Fig.4.38.e), viene a aportar una valiosa información sobre la posible estructura de dicho compuesto. En dicho diagrama se observa un primer efecto de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 140°C y 200°C, en el cual se elimina un 12,6% del peso inicial de muestra; el valor de la pérdida experimental está en buen acuerdo con la calculada teóricamente para la eliminación de las tres moléculas de agua que posee el complejo (11,46%). En el diagrama de C.D.S. este proceso de deshidratación da lugar al efecto endotérmico que aparece centrado a 172,4°C, a partir del cual se ha calculado la energía necesaria para la deshidratación, habiéndose obtenido el valor de $\Delta H_{des} = 55,1 \text{ KJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$. Este alto valor indica una gran fortaleza de la unión Co-OH₂.

El complejo deshidratado se mantiene estable térmicamente hasta 320°C, temperatura a la que comienza su pirólisis, que finaliza a 500°C. En dicho proceso de pirólisis se produce una pérdida acumulada del 83,6%, valor que está en buena concordancia con el calculado teóricamente (82,95%), suponiendo que el producto final de la pirólisis es espinela de cobalto, como ha podido ser comprobado al estudiar el residuo de la pirólisis por R-X y espectroscopía infrarroja. El proceso pirolítico del complejo anhidro es el responsable del intenso efecto exotérmico que aparece centrado a 434,2°C en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.38.e.

El conjunto de información obtenida acerca del bis(teofilinato)(triacuo)cobalto(II) hace que puedan proponerse para el

mismo dos posibles geometrías, una octaédrica polimérica (en la que la teofilina actuaría como ligando bidentado puente utilizando los átomos de nitrógeno N_7 y N_9) y otra de bipirámide trigonal. A favor de la primera estarían los resultados obtenidos a partir del espectro electrónico y medidas magnéticas, mientras que los datos de C.D.S. estarían a favor de la segunda. Ahora bien, la visible asimetría del efecto endotérmico que aparece a $172,4^\circ\text{C}$ en el diagrama de C.D.S. podría indicar la no equivalencia entre las tres moléculas de agua, lo que estaría de acuerdo con una estructura octaédrica polimérica, tal como la indicada en la figura 5.30, que es muy común en complejos análogos al bis(teofilinato)(triacuo)cobalto(II), (151) (152) (153).

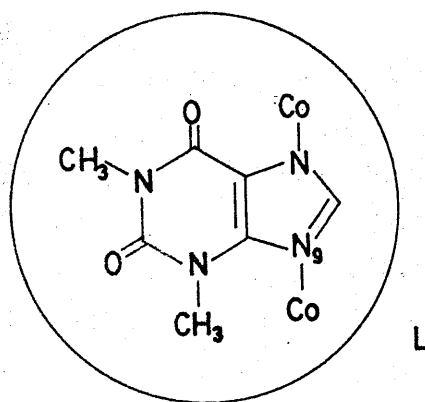
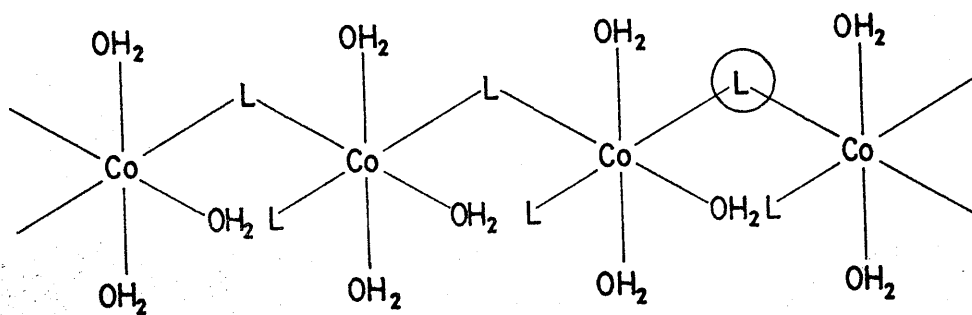


Figura 5.30.- Posible estructura del $\text{CoT}_2(\text{H}_2\text{O})_3$

Esta estructura octaédrica polimérica en el complejo aislado, justificaría el hecho experimental de la baja solubilidad del mismo en disolventes orgánicos.

5.3.2.3.B.-Sistema Cu(II)/TH

En medio amoniacal, la reacción entre el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y la teofilina permite obtener un sólido pulverulento de color azul, de composición $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{Cu}$, a partir de la cual se ha deducido la fórmula $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Los datos obtenidos en el estudio de esta fase sólida aparecen indicados en la figura 4.39. El espectro I.R. que aparece en dicha figura presenta, entre otras, las siguientes bandas: 3440 cm^{-1} $|\nu(\text{OH})|$; 3340 cm^{-1} , 3260 cm^{-1} y 3180 cm^{-1} $|\nu(\text{NH})|$; 2960 cm^{-1} $|\nu(\text{CH}_3)|$; 1690 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{O})|$; 1640 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{O})|$; 1580 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{C})|$; 1530 cm^{-1} $|\nu(\text{C}=\text{N})|$; 1220 cm^{-1} $(\delta_s \text{H-N-H})$; 680 cm^{-1} $|\rho(\text{NH}_3)|$. Por otra parte, se observa la desaparición de la banda que presenta la teofilina libre a 605 cm^{-1} , hecho que se ha observado en todos los complejos en los que la teofilina se coordina como anión. Asimismo, hemos de indicar que no se han podido observar las bandas correspondientes a $\nu(\text{Cu-N})$ y $\nu(\text{Cu-NH}_3)$.

Los datos de infrarrojo indican claramente que el compuesto aislado presenta moléculas de NH_3 coordinadas, siendo estas las responsables de las bandas que aparecen a 3340 cm^{-1} ; 3260 cm^{-1} ; 3180 cm^{-1} ; 1220 cm^{-1} y 680 cm^{-1} . La banda a 3440 cm^{-1} indica la presencia de agua en el compuesto.

Finalmente, la posición de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$, (desplazadas 25 cm^{-1} hacia menor número de onda, en relación con su posición en la teofilina libre), sugiere interacciones de tipo de enlace de hidrógeno entre dichos grupos y las moléculas de NH_3 y H_2O . Desplazamientos análogos se producen en las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, lo que es común en complejos en los que la teofilina se coordina en forma aniónica. Asimismo, hemos de indicar que el ensanchamiento producido en la zona de los carbonilos se debe a la presencia de agua en el compuesto.

El espectro de absorción en la zona ultravioleta (Fig.4.39.b) de una disolución acuosa del complejo aislado, presenta dos bandas con máximos de absorción a 205nm y 270nm, asignables ambas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. La baja solubilidad del compuesto impidió obtener su espectro de absorción en la zona del visible.

El estudio magnético realizado sobre una muestra sólida del $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, permitió obtener los resultados que se han indicado en el apartado 4.3.2.3.B.e. A partir de dichos valores y mediante las oportunas correcciones diamagnéticas, se determinaron los correspondientes valores de χ_M a cada una de las temperaturas de trabajo, los cuales aparecen indicados en la tabla 5.13.

TABLA 5.13

MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DEL $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

T(K)	$\chi_M \cdot 10^4$ (u.c.g.s.mol ⁻¹)	$1/\chi_M$	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$ (Curie-Weiss)
293	16,90	586,9	2,00	1,85
206	22,09	449,7	1,92	1,71
151	28,37	350,4	1,86	1,58
77	49,31	201,7	1,75	1,17

La representación de los valores de dicha tabla en la forma $1/\chi_M$ en función de T, ha permitido obtener la gráfica de la figura 5.31, en la que puede observarse que los datos experimentales cumplen la ley de Curie-Weiss.

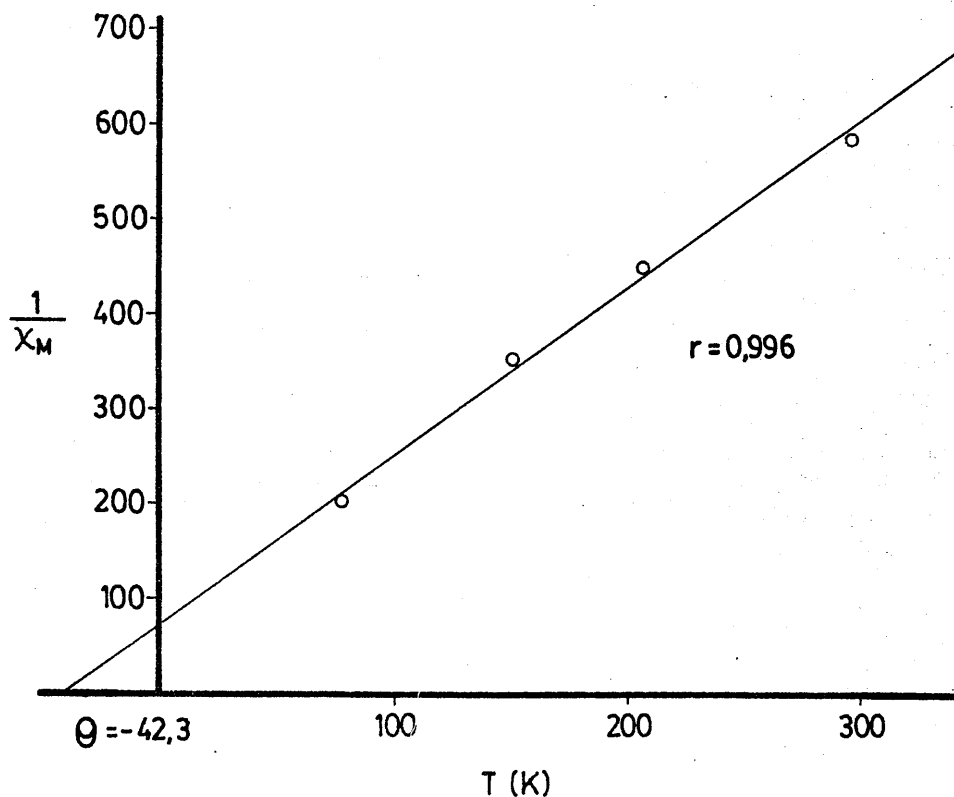


Figura 5.31.—Representación gráfica de $1/\chi_M$ en función de T, para el sólido $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A partir de la abscisa en el origen de la recta de la figura 5.31, ajustada por mínimos cuadrados, se calculó el valor de la constante de Weiss, que resultó ser $\theta=42,3^\circ$. Con este valor y utilizando la ecuación dada en (5.2) se calcularon los valores del momento magnético efectivo del ión Cu(II) para cada una de las temperaturas de trabajo, los cuales se han indicado también en la tabla 5.13. Dichos valores están de acuerdo con los encontrados experimentalmente para el complejo de Cu(II), con ligandos análogos a la teofilina.

El diagrama de A.T.G. (Fig.4.39.e), del $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta un efecto de pérdida de peso entre 50°C y 160°C , en el que se elimina un 3,7% de la muestra inicial. Dicha pérdida de peso se ha asignado a la deshidratación del compuesto (la pérdida teórica de peso es 3,80%). Esta deshidratación aparece como un efecto endotérmico centrado a $105,1^\circ\text{C}$ en el diagrama de C.D.S. (Fig.4.39.d). La entalpía de deshidratación, calculada a partir del área de dicho efecto, resultó ser de $32,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Este valor indica claramente que se trata de una molécula de agua de cristalización débilmente retenida.

A partir de 220°C se observa en el diagrama de A.T.G. el comienzo de un rápido efecto de pérdida de peso, que finaliza a 260°C , y en el cual se produce una pérdida acumulada de peso del 11,1%, que se ha asignado a la eliminación de las dos moléculas de NH_3 (el valor calculado teóricamente para dicha pérdida de peso es de 10,98%). Este proceso de pérdida de amoníaco aparece en el diagrama de C.D.S. como un efecto endotérmico centrado a $222,7^\circ\text{C}$, y del que se ha calculado la entalpía correspondiente, encontrándose un valor de $\Delta H=76,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Una vez perdidas las dos moléculas de amoníaco, el compuesto descompone rápidamente, finalizando esta descomposición a 850°C. A esta temperatura, el residuo que queda en el crisol portamuestras corresponde a una pérdida acumulada de peso del 86,9%, que estaría de acuerdo con el valor calculado teóricamente para dicha pérdida acumulada suponiendo que se forma Cu^0 , como producto final de la reacción (86,59%). El hecho de que se forme Cu^0 en lugar de CuO podría justificarse, teniendo en cuenta que en las condiciones experimentales de trabajo, el posible CuO formado podría ser reducido por el C ó monóxido de carbono provenientes del proceso de descomposición del anión teofilinato, de acuerdo con los datos correspondientes de los diagramas de Ellingham.

El proceso de descomposición pirolítica del compuesto, una vez perdidas las dos moléculas de amoníaco, da lugar a los efectos exotérmicos que aparecen en el diagrama de C.D.S. a las temperaturas de 390°C y 406°C.

A partir de la información obtenida de los resultados que aparecen en la figura 4.39, se pueden proponer para el bis(teofilinato) (diamin)cobre(II) monohidrato, entre otras, dos posibles estructuras: una, con geometría tetraédrica, que presentaría distorsión hacia simetría D_{4h} y otra estructura, con geometría octaédrica, en la que los dos aniones teofilinato, actuando como ligandos bidentados (O_6 y N_7), ocuparían las posiciones ecuatoriales, mientras que las dos moléculas de NH_3 ocuparían las posiciones apicales restantes (Fig.5.32). Esta última estructura estaría de acuerdo con la encontrada por Kistenmacher y col. (31) (33) al estudiar algunos complejos mixtos de Cu(II) con teofilina y etilendiamina. En estos complejos existen interacciones directas Cu-N

N_7 fuertes y $Cu-O_6$ débiles.

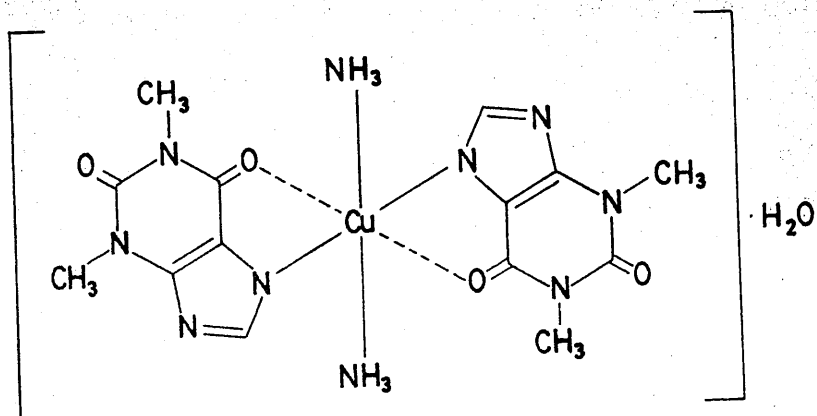


Figura 5.32.-Posible estructura del $CuT_2(NH_3)_2 \cdot H_2O$.

Por otra parte, el bis(teofilinato)(diamin)cobre(II) también podría presentar una estructura polimérica con dos puentes teofilinato (análoga a la que presentaba el $CoT_2(H_2O)_3$). Esta posible estructura justificaría la baja solubilidad en agua del complejo aislado y también explicaría la eliminación simultánea entre 220 y 260°C de las dos moléculas de NH_3 , cuando dicho complejo se somete a un calentamiento programado.

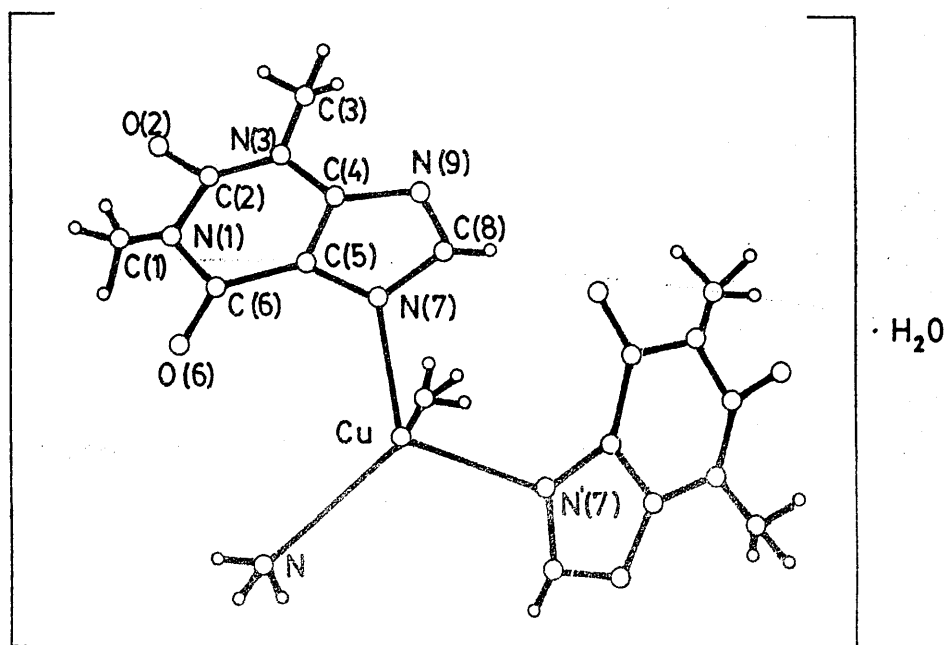


Figura 5.33.-Posible estructura tetraédrica del $CuT_2(NH_3)_2 \cdot H_2O$.

Finalmente, hemos de indicar que en la bibliografía hemos encontrado un compuesto muy semejante al aislado por nosotros, el bis(teofilinato)(diamin)cobre(II)dihidrato. De este compuesto, sintetizado por Birdsall y col. (34) sólo describen los autores su síntesis y espectro infrarrojo y, a partir de estos datos, sugieren una posible coordinación de la teofilina al ión Cu(II), a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno de las posiciones siete y seis, respectivamente.

5.3.2.2.C.-Sistema Ag(I)/TH

En medio amoniacal, la reacción entre el AgNO_3 y la teofilina da lugar a la aparición instantánea de un precipitado de color blanco, el cual es insoluble en agua. Los datos de análisis dan para dicho sólido una composición $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{Ag}$, a partir del cual se ha deducido la fórmula $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tu y Reinoso (22) han aislado un compuesto análogo a éste, pero que no presenta agua de hidratación. En el estudio de dicho compuesto los citados autores indican, en base de espectroscopía infrarroja, que la unión de la teofilina al ión Ag(I) tiene lugar a través del N_7 , lo que se justificaría al no observarse desplazamiento de la señal correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo.

En nuestro caso, los datos obtenidos al estudiar el $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ aparecen indicados en la figura 4.40. En dicha figura, el espectro infrarrojo presenta a 3560 cm^{-1} y 3520 cm^{-1} dos bandas fácilmente asignables a $\nu(\text{OH})$ de agua. A 1685 cm^{-1} y 1635

cm^{-1} aparecen dos bandas debidas a $\nu(\text{C}=\text{O})$, las cuales se han desplazado alrededor de 30 cm^{-1} hacia números de onda menores, lo que indicaría un debilitamiento del enlace $\text{C}=\text{O}$, como consecuencia de la unión de la teofilina al ión $\text{Ag}(\text{I})$. Las diferencias en este punto, con la información dada por Tu y Reinosá (22), sugieren que o bien el grupo carbonilo en seis interacciona directamente con el ión $\text{Ag}(\text{I})$, o que dicho grupo interacciona mediante enlaces de hidrógeno con la molécula de agua presente en el complejo. En ambos casos dichas interacciones se traducirían en un desplazamiento hacia menor número de onda de la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$. En nuestro caso nos inclinamos por la segunda de las hipótesis indicadas. A 1580 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$. Asimismo, hay que indicar la desaparición de la banda que presenta la teofilina a 605 cm^{-1} , y que desaparece en todos los compuestos en los que dicha base púrica se une a iones metálicos en forma aniónica.

La baja solubilidad del $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en DMSO-d_6 , D_2O y Cl_3CD ha impedido obtener en este caso su espectro de H-RMN.

En lo referente a su espectro de reflectancia difusa (Fig.4.40.c), en la zona del ultravioleta, el $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, dispersado en BaSO_4 , presenta dos bandas con máximos a 214nm y 264nm , ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El estudio térmico del $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ mediante A.T.G. y C.D.S. ha permitido obtener los resultados que aparecen indicados en la figuras 4.40.e y 4.40.d. El diagrama de A.T.G. muestra un primer efecto de pérdida de peso en el intervalo de

temperaturas comprendido entre 50-130°C, en el que se elimina un 4,8% del peso de la muestra puesta inicialmente en el crisol portamuestras. El valor calculado teóricamente para la pérdida de la molécula de H₂O es de 5,9%. El proceso de deshidratación viene indicado en el diagrama de C.D.S. por el efecto endotérmico centrado a 85,8°C, a partir del cual se ha calculado la energía necesaria para la deshidratación, encontrándose para la misma el valor $\Delta H_{des} = 23,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$, que indica una interacción débil entre dicha molécula de agua y el ión Ag(I).

El producto deshidratado se mantiene estable térmicamente hasta 350°C, donde comienza una rápida pérdida de peso en dos etapas. La primera de ellas tiene lugar entre 350°C y 410°C, y la segunda entre 485°C y 565°C, existiendo entre ambas una etapa en la que la velocidad de pérdida de peso es más suave. Por encima de 565°C el peso de muestra en el crisol se mantiene constante, habiéndose producido una pérdida acumulada de peso del 61,5%. El residuo que queda en el crisol portamuestras está constituido por plata metálica. El valor calculado teóricamente para la pérdida acumulada de peso es del 64,63%; la discrepancia entre ambos valores la hemos achacado a la posible impurificación de la plata con restos de carbón.

Según todo cuanto acabamos de exponer, el producto aislado sería un compuesto de Ag(I), en el que el ión teofilinato se une en forma aniónica a través del átomo de nitrógeno en posición siete. Según esto, las dos posibilidades estructurales que existirían para este compuesto son, o una sal de Ag(I), o bien una estructura polimérica en la que la teofilina se uniría al ión Ag(I) a través de N₇ y N₉.

5.3.2.2.D.-Sistema Zn(II)/TH

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.2.3.D,

se aisló un sólido pulverulento de color blanco, y composición $C_7H_{20}N_{10}O_4Zn$. A partir de esta composición se dedujo la fórmula $Zn(C_7H_7N_4O_2)_2(NH_3)_2$.

Esta composición y fórmula son idénticas a las indicadas por Birdsall y col. (34) para el compuesto aislado por ellos en la reacción del $Zn(NO_3)_2$ con la teofilina en un medio 7,5M en NH_4OH .

Birdsall y col. sólo dan los resultados de análisis químico y el espectro infrarrojo del $Zn(C_7H_7N_4O_2)_2(NH_3)_2$. Nosotros hemos creído conveniente completar dicha información dentro del estudio general realizado en la presente Memoria.

Los resultados obtenidos por nosotros al estudiar el $Zn(C_7H_7N_4O_2)_2(NH_3)_2$, aparecen indicados en la figura 4.41, en la que se puede observar que el espectro I.R. es idéntico al que aparece en las publicaciones de Birdsall, presentando bandas a 3355 cm^{-1} , 3315 cm^{-1} , 3210 cm^{-1} y 3170 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu(N-H)$ de NH_3 coordinado (134); 2950 cm^{-1} [$\nu(CH_3)$]; 1690 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} a $\nu(C=O)$; 1575 cm^{-1} a $\nu(C=C)$; 1520 cm^{-1} $\nu(C=N)$; 1100 cm^{-1} y 1055 cm^{-1} a $\delta_s(NH_3)$; 645 cm^{-1} a $\rho(NH_3)$. Asimismo, ha desaparecido la banda que presenta la teofilina a 605 cm^{-1} y no se observa de una forma clara la banda asignable a $\nu(Zn-NH_3)$, aunque en el espectro de la figura 4.41 ésta podría estar englobada en el hombro centrado a 290 cm^{-1} .

La gran resolución alcanzada en el espectro I.R. del $Zn(C_7H_7N_4O_2)_2(NH_3)_2$, ha permitido establecer en el mismo la existencia de dos moléculas de NH_3 no equivalentes, responsables de las bandas que aparecen a 3355 cm^{-1} $\nu_{as}(NH_3)$, 3210 cm^{-1} $\nu_s(NH_3)$ y 3315 cm^{-1} $\nu_{as}(NH_3)$, 3170 cm^{-1} $\nu_s(NH_3)$. Asimismo, en la zona

correspondiente a las vibraciones de deformación del grupo NH_3 , aparecen dos bandas a 1100 cm^{-1} y 1055 cm^{-1} , mientras que en la zona donde deben aparecer las vibraciones de tipo rocking del NH_3 sólo se ha observado una banda (la centrada a 645 cm^{-1}). Estos hechos, unidos a la desaparición de la banda que presentaba la teofilina a 3120 cm^{-1} , y que fue asignada a $\nu(\text{N}_7\text{-H})$, indican que el compuesto aislado es un complejo de Zn(II) , que podría presentar una geometría tetraédrica distorsionada, en la que los dos iones teofilinato se unen al ión Zn(II) a través de N_7 , estando las dos posiciones restantes ocupadas por sendas moléculas de NH_3 . Ahora bien, tampoco habría que descartar la posibilidad de una estructura polimérica octaédrica, en la que los aniones teofilinato harían de puente entre dos iones Zn(II) .

El espectro de ^1H -RMN del bis(teofilinato)diaminocinc(II), disuelto en DMSO-d_6 , presenta la señal correspondiente al protón unido a C_8 , centrada a 7,45 ppm, habiéndose por tanto desplazado 0,5 ppm hacia campo más alto respecto a la misma señal en la teofilina libre; este alto valor en el desplazamiento de dicha señal, está de acuerdo con el hecho de que la teofilina se coordinase en forma aniónica.

El espectro de reflectancia difusa de una muestra sólida de $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ dispersado en BaSO_4 (Fig.4.41.c), presenta dos bandas de absorción con máximos a 259nm y 209nm, asignables ambas a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

Los estudios por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de scanning del $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2$, aparecen indicados en las figuras 4.41.e y 4.41.d. El diagrama de A.T.G. indica que el compuesto aislado es térmicamente estable para temperaturas inferiores a 225°C ; a temperaturas superiores el

diagrama presenta cuatro efectos de pérdida de peso, claramente visibles en el diagrama de D.T.G. El primero de ellos centrado a 300°C , está asociado a una pérdida de peso del 6,8%, que se ha asignado a la eliminación de las dos moléculas de NH_3 que contiene el complejo; el valor calculado teóricamente para dicha eliminación es de 7,43%. Este proceso de pérdida de peso, aparece en el diagrama de C.D.S. como un efecto endotérmico centrado a $261,3^{\circ}\text{C}$ de cuya área se ha calculado la energía necesaria para la eliminación de las dos moléculas de NH_3 , que resultó ser de $118,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

El compuesto resultante de la pérdida de las dos moléculas de NH_3 es poco estable térmicamente y descompone pirolíticamente dando lugar a los efectos exotérmicos centrados en el C.D.S. a 485°C y 517°C , respectivamente. Al final de este proceso pirolítico la pérdida acumulada de peso experimental es del 82,8%. Este valor, si se tiene en cuenta el producto final de la pirólisis es ZnO , está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (82,21%).

A la vista de todos estos datos proponemos como estructura más probable para el bis(teofilinato)diamin cinc(II), la que se indica a continuación.

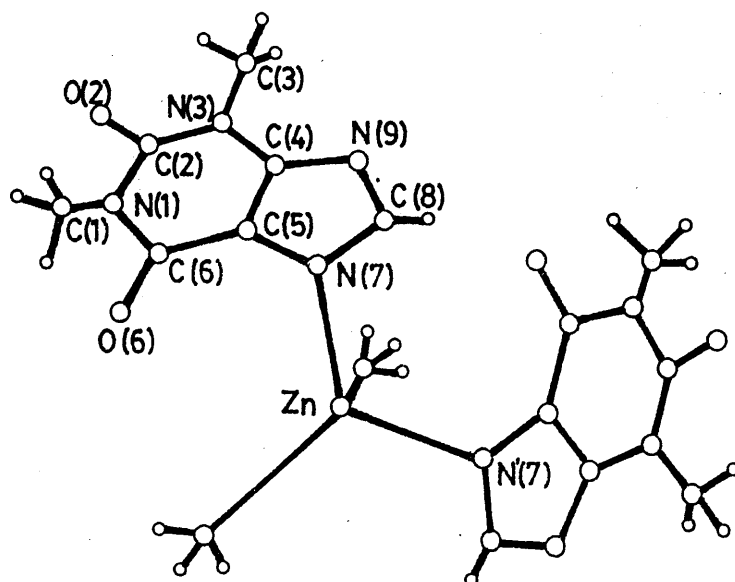


Figura 5.34.-Posible estructura del $ZnT_2(NH_3)_2$.

5.3.2.2.E.-Sistema Cd(II)/TH

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.3.2.3.E, la reacción en medio amoniacal 7M entre el $Cd(NO_3)_2$ y la teofilina conduce a la obtención de un sólido cristalino de color blanco, cuya composición química responde a $C_{14}H_{23}N_9O_7Cd$, a partir de la cual se ha establecido la fórmula $Cd(C_7H_7N_4O_2)(NH_3)(H_2O)_3$.

La composición determinada por nosotros a partir de los datos analíticos es diferente a la del bis(teofilinato)diaminocadmio(II) dihidrato, dada por Birdsall y col. (34) para el complejo de cadmio que ellos aislan al hacer reaccionar el $CdSO_4$ con teofilina en medio amoniacal (7,5M). Sin embargo, todos los ensayos realizados por nosotros han conducido siempre al mismo producto final, de composición distinta a la dada por Birdsall y col (34).

Los resultados obtenidos al estudiar por técnicas espectroscópicas y análisis térmico el producto aislado del sistema Cd(II)/TH en medio amoniacal, aparecen indicados en la figura 4.42.

El espectro infrarrojo que aparece en la figura 4.42.a, muestra la presencia de bandas significativas a 3460 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$; 3380 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$; 3260 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_3)$; 2960 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 1685 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$. La posición de la segunda banda, correspondiente también a $\nu(\text{C}=\text{O})$, no se aprecia claramente debido a la aparición en dicha zona de bandas asignables a $\delta_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ y $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$. A 1575 cm^{-1} y 1535 cm^{-1} aparecen las bandas asignables a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, mientras que a 1100 cm^{-1} y 680 cm^{-1} , aparecen dos bandas no observables en la teofilina libre y que se han asignado a $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ y $\rho(\text{NH}_3)$, respectivamente. Finalmente, hemos de indicar que, al igual que en casos anteriores, el espectro I.R. del sólido aislado, no presenta la banda que tiene la teofilina a 605 cm^{-1} y que desaparece cuando ésta se une en forma aniónica a un ión metálico; tampoco presenta la banda a 3120 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{N}_7\text{-H})$, que viene a confirmar la unión en forma aniónica de la teofilina al Cd(II).

El espectro de ^1H -RMN del complejo de Cd(II) (Fig.4.42.b), presenta a 7,50 ppm la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido a C_8 , lo cual, de acuerdo con lo indicado en casos anteriores, reafirma la coordinación aniónica de la teofilina al Cd(II) a través de N_7 . Asimismo a 3,35 ppm se observa una señal que se ha atribuido a la presencia de H_2O en la muestra; dicha señal integra seis protones.

El espectro de reflectancia difusa en las zonas del ultravioleta y del visible del complejo de cadmio aislado, de una muestra sólida del mismo dispersada en BaSO_4 , presenta dos bandas de absorción (Fig.4.42.c) con máximos a 269nm y 208nm, asignables ambas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El estudio térmico del complejo aislado ha suministrado en este caso una valiosa información acerca de la posible estructura del complejo. Los resultados obtenidos al estudiar mediante A.T.G. y C.D.S. el $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ aparecen indicados en las figuras 4.42.e y 4.42.d. En el diagrama de C.D.S. de la figura 4.42.d, se observa la presencia de cuatro efectos endotérmicos centrados a 100°C, 120°C, 135°C y 227°C; dichos efectos están íntimamente relacionados con los que se observan en el diagrama de D.T.G. de la figura 4.42.e. Con objeto de obtener una resolución mayor en el diagrama de A.T.G. se procedió a su repetición a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, obteniendo de esta forma el diagrama que se indica en la figura 5.35.

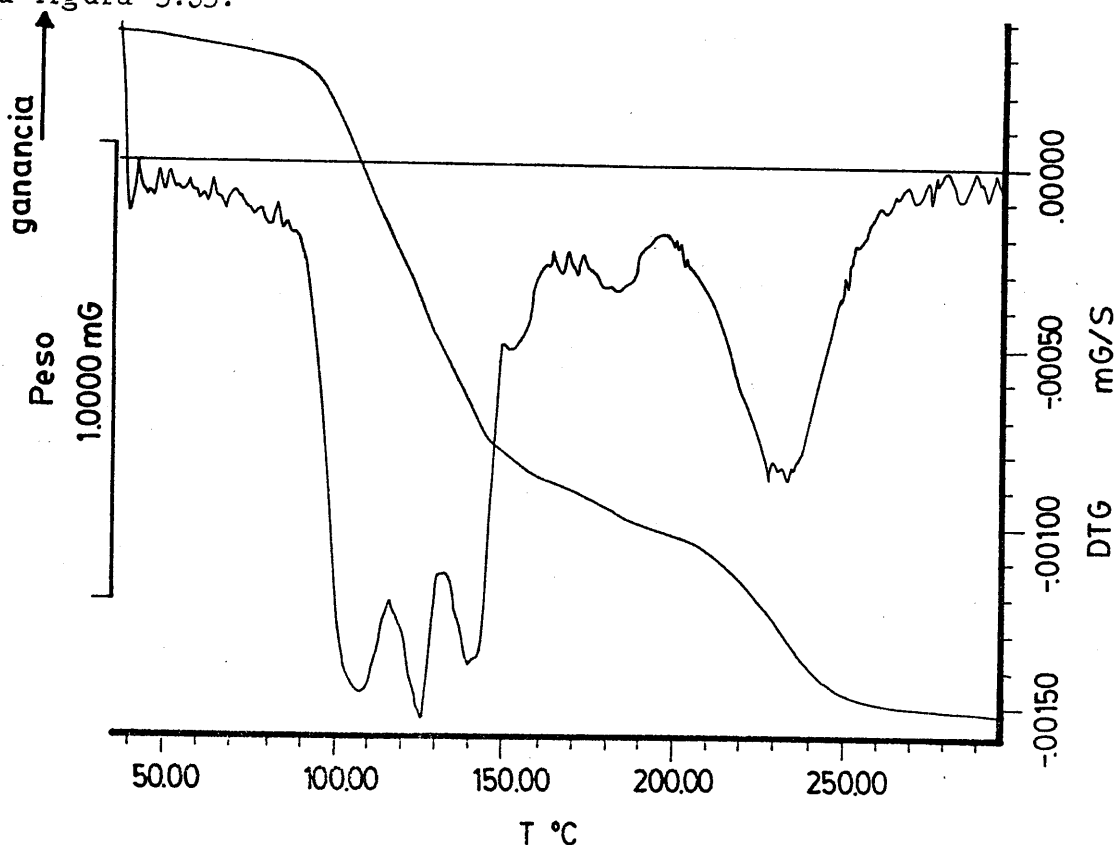


Figura 5.35.-Diagrama de D.T.G. del $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

En el diagrama de la figura 5.35, se puede observar claramente la presencia de cuatro efectos de pérdida de peso centrados a 108°C, 125°C, 140°C y 233°C, que se corresponden con los cuatro efectos endotérmicos que aparecen en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.42.d. La pérdida de peso que se produce en el intervalo de temperaturas entre 75°C y 170°C corresponde a un 9,7%; este valor está de acuerdo con el calculado teóricamente para la eliminación de las tres moléculas de H₂O presentes en el complejo (9,97%). El hecho de que aparezcan tres efectos en la curva de D.T.G. para la eliminación de estas moléculas de agua, sugiere la no equivalencia entre las mismas, lo cual se intentará justificar más adelante.

En el intervalo de temperaturas comprendido entre 197°C y 270°C, el diagrama de A.T.G. presenta un efecto asociado a una pérdida acumulada de peso del 13,3%. Este valor está de acuerdo con el calculado teóricamente, si se supone que en dicho intervalo de temperaturas se elimina la molécula de NH₃ presente en el complejo (13,11%).

Tanto la deshidratación, como la eliminación de NH₃, están asociadas en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.42.d a cuatro efectos endotérmicos; tres solapados que corresponden al proceso de deshidratación (Fig.5.35) y otro que corresponde a la eliminación de NH₃. El solapamiento de los tres efectos impide determinar la energía correspondiente a la eliminación de cada una de las tres moléculas de agua presentes en el compuesto; sin embargo, se ha calculado la energía necesaria para la total eliminación de las tres moléculas de H₂O, habiéndose encontrado el valor de $\Delta H_{des} = 142,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Para el proceso de eliminación de

NH_3 , la energía que se requiere es $85,5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Finalmente, el producto deshidratado y desaminado, sufre un proceso pirolítico responsable de los efectos exotérmicos centrados a 445°C y de otro no definido perfectamente debido a las limitaciones técnicas de nuestro equipo de medida. Al final de este último efecto el producto que queda en el crisol portamuestras es CdO . La pérdida acumulada de peso al final de la pirólisis determinada experimentalmente (77,1%) está en buen acuerdo con la calculada teóricamente (76,29%).

A la vista de estos resultados, proponemos para el producto aislado del sistema Cd/TH en medio amoniacal, una estructura octaédrica en la que las posiciones apicales estarían ocupadas por dos aniones teofilinato, unidos al ión Cd(II) a través de N_7 , mientras que las cuatro posiciones ecuatoriales estarían ocupadas por las tres moléculas de agua y la molécula de amoníaco. Sin embargo, esta estructura presentaría el inconveniente de que dos de las moléculas de agua serían equivalentes, mientras que los datos de análisis térmico indican la no equivalencia entre ellas, hecho debido probablemente a la existencia de distorsiones en la estructura propuesta por nosotros.

Con objeto de comprobar nuestra suposición acerca de la estructura del bis(teofilinato)triacuo monoamin cadmic(II), pretendemos realizar un estudio por difracción de rayos X de los cristales obtenidos, el cual nos indicará de una forma inequívoca la estructura de este complejo.

5.3.3.-COMPUESTOS METALICOS DE TEOBROMINA

La reacción en tres medios (HCl, acuoso y amoniacal) de la teobromina con los diferentes iones metálicos utilizados por nosotros y que ya se indicaron en el apartado 1.1, ha dado lugar a un total de seis fases sólidas: tres en medio ácido [dos que contienen el ión Pd(II) y una que contiene el ión Au(III)]; dos en medio acuoso, sin control del pH, que contienen los iones Ag(I) y Hg(II), y una que se ha obtenido en medio amoniacal, Ag(I).

Los resultados obtenidos al estudiar estas fases sólidas mediante análisis químico, técnicas espectroscópicas, medidas magnéticas y análisis térmico, aparecen indicados en las figuras 4.43 a 4.48, y pasan a discutirse a continuación.

5.3.3.1.-Medio ácido

5.3.3.1.A.-Sistema Pd(II)/TBH (medio HCl 2,4N)

En medio ácido (HCl 2,4N) la reacción del PdCl₂ con la teobromina permite aislar unos cristales laminares de color pardo que, al contacto con el agua, se transforman en un compuesto pulverulento de color amarillo, insoluble en agua.

Los datos de análisis químico de la fase cristalina han permitido obtener por la misma la composición C₁₄H₁₈N₈O₄Cl₄Pd, a partir de la cual puede obtenerse la fórmula (C₇H₉N₄O₂)₂Cl₄Pd, que es análoga a las obtenidas para los compuestos aislados en la reacción de la xantina y teofilina con el PdCl₂ en las mismas condiciones, por lo que en principio podríamos proponer para el misma la fórmula [TBH₂⁺]₂ |PdCl₄|.

El espectro I.R. de esta fase sólida (Fig.4.43.a), está de acuerdo con la formulación anterior, ya que en él se observan las siguientes bandas (asignadas de acuerdo con la información existente en la bibliografía y por comparación con el espectro infrarrojo de la teobromina libre). En la zona comprendida entre 3200 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} , aparecen un mayor número de bandas que en la teobromina libre, lo que sugiere la protonación de dicha base en N_9 . A 2860 cm^{-1} se observa una banda que se ha asignado a $\nu(\text{CH}_3)$. En la zona de los carbonilos se solapan las dos bandas que aparecían en la teobromina, quedando una sola banda centrada a 1700 cm^{-1} . Las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparecen a 1650 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} , respectivamente, habiéndose desplazado hacia mayor número de onda con relación a su posición en la teobromina libre. En el espectro I.R. obtenido utilizando polietileno como medio dispersante se mantiene la banda que presenta la teobromina a 608 cm^{-1} y aparece una nueva banda a 305 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ en la agrupación $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (116) (Fig.5.36).

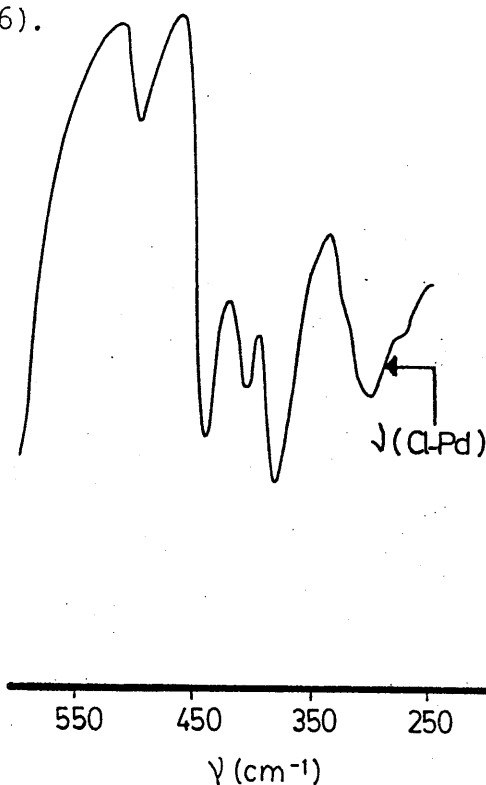


Figura 5.36.-Espectro I.R. de $[\text{TBH}_2^+]_2[\text{PdCl}_4]$ en polietileno.

Las posiciones de todas estas bandas están de acuerdo con la fórmula $[\text{TBH}_2^+]_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ propuesta para el compuesto aislado del sistema Pd(II)/TBH en medio HCl 2,4N.

En el espectro de ^1H -RMN de la fase sólida aislada, se observa desplazamiento de la señal correspondiente a la resonancia del átomo de hidrógeno unido a C_8 , la cual aparece a 7,97 ppm en la teobromina libre. Este hecho se justifica debido a que al producirse la protonación en N_9 , aumenta el carácter positivo del anillo imidazólico, lo que se traduce en un desapantallamiento del hidrógeno unido a C_8 , dando lugar a un desplazamiento de su señal hacia campo más bajo.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (Fig. 4.43.c) de una disolución acuosa de $[\text{TBH}_2^+]_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ presenta dos máximos de absorción a 272nm y 208nm, ambos asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas sobre el $[\text{TBH}_2^+]_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$, indican el carácter diamagnético de este compuesto y, por lo tanto, la naturaleza plano-cuadrada del anión complejo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

El diagrama de A.T.G. del $[\text{TBH}_2^+]_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (Fig.4.43.e) muestra que dicho compuesto es estable térmicamente hasta 250°C, temperatura a la que se inicia un débil efecto de pérdida de peso, seguido inmediatamente de otro fuerte efecto de pérdida de peso, responsable del mínimo que aparece en la curva de D.T.G. a la temperatura de 370°C. A partir de 400°C se inicia una pérdida de peso suave que alrededor de 800°C, tiende a estabilizarse.

En el primer efecto de pérdida de peso se elimina un 6,0% de la muestra puesta inicialmente en el crisol, que se ha asignado a la eliminación de una molécula de HCl. El valor de la pérdida de peso calculada teóricamente para esta eliminación es de 5,97%, que es coincidente con el calculado experimentalmente.

El segundo efecto de pérdida de peso, que se produce para el intervalo de temperaturas comprendido entre 320 y 425°C, conlleva una pérdida acumulada del 65,5%; esta pérdida es difícil de asignar, pero en ella debe ir englobada la eliminación de los tres iones cloruro restantes y la pirólisis parcial de la teobromina. Por encima de 400°C se produce una penúltima pérdida de peso que a la temperatura de 800°C, corresponde a una pérdida acumulada de peso del 80,6%, que se corresponde en buena medida con el calculado teóricamente (82,46%), suponiendo que la pirólisis conduce a paladio metálico (como en efecto se ha podido comprobar experimentalmente). La discrepancia entre ambos valores la hemos achacado a una reducción incompleta del PdO.

En el diagrama de C.D.S., la eliminación de HCl aparece como un efecto endotérmico centrado a 264°C. A partir del área del citado efecto se ha calculado la energía necesaria para esta eliminación, que resultó ser de $40,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Posteriormente, en dicho diagrama se observa un nuevo efecto endotérmico centrado a 363,5°C, que se ha asignado a la eliminación de los tres átomos de cloro restantes. La energía para esta deshalogenación calculada a partir del área de este efecto, fue de $223,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$. El producto deshalogenado descompone inmediatamente por una reacción pirolítica, responsable del intenso efecto exotérmico centrado a 398°C.

Todo el conjunto de información obtenida para el $|\text{TBH}_2|_2|\text{PdCl}_4|$ permite proponer para el mismo una estructura análoga a la descrita en los casos de $|\text{XH}_2^+|_2|\text{PdCl}_4|$ y $|\text{TH}_2^+|_2|\text{PdCl}_4|$.

5.3.3.1.B.-Sistema Pd(II)/TBH (medio HCl 0,25N)

En un medio HCl 0,25N, la reacción entre el PdCl_2 y la teobromina da lugar a la precipitación instantánea de un sólido pulverulento de color amarillo, poco soluble en agua, y cuya composición responde a $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$. Esta composición estaría de acuerdo con una fórmula molecular del tipo $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$, parecida a las ya encontradas para los compuestos análogos de xantina y teofilina.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de esta fase sólida, aparecen indicados en la figura 4.44. En dicha figura puede observarse que el espectro infrarrojo del compuesto aislado presenta en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ una identidad total con el espectro de la teobromina libre, lo que viene a confirmar la presencia de teobromina en forma molecular en el complejo aislado. Análogos comportamientos se producen para las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$.

La zona baja del espectro infrarrojo del $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$, se ha estudiado a partir del espectro que aparece en la figura 5.37, obtenido al dispersar una pequeña cantidad de muestra de dicho compuesto en polietileno de pureza espectroscópica.

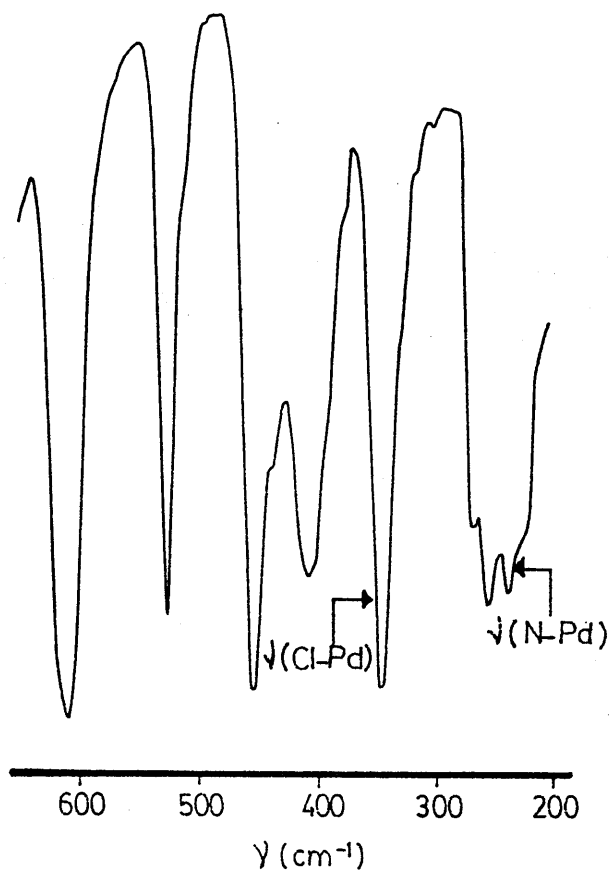


Figura 5.37.--Espectro I.R. del $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ en polietileno.

En dicho espectro se observa claramente una banda con un hombro correspondiente a la vibración $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ a 345 cm^{-1} , así como dos bandas nítidas a 255 cm^{-1} y 240 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ en compuestos plano-cuadrados de tipo cis (154). Este hecho permite establecer para el compuesto aislado la estructura molecular de **cis-dicloro-bis(teobromino)paladio(II)**.

El espectro de ^1H -RMN del **cis-dicloro-bis(teobromino)paladio(II)**, no presenta desplazamiento en la señal correspondiente a la resonancia del átomo de hidrógeno unido a C_8 , hecho que puede justificarse de forma análoga a la indicada en el apartado anterior.

En la zona del ultravioleta (Fig.4.44.c) el espectro de absorción de una disolución acuosa del compuesto aislado, presenta dos bandas con máximos de absorción a 202nm y 267nm, que se han asignado, de acuerdo con Mason (90) a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Las medidas magnéticas realizadas sobre el compuesto objeto de estudio en este apartado, indican el carácter diamagnético del mismo por lo que se puede establecer claramente una geometría plano-cuadrada para el Pd(II) en el complejo cis-dicloro-bis(teobromina)paladio(II).

Finalmente, el estudio mediante A.T.G. y C.D.S. del cis-dicloro-bis(teobromino)paladio(II), ha permitido obtener las gráficas que aparecen indicadas en las figuras 4.44.e y 4.44.d. El diagrama de A.T.G. presenta un intenso efecto de pérdida de peso que se inicia a 300°C y finaliza a 410°C, seguido de otro efecto más suave que finaliza a 520°C, temperatura a la que se estabiliza el peso de muestra existente en el crisol.

El diagrama de C.D.S. presenta dos efectos, uno endotérmico centrado a 353°C y otro exotérmico, a 411,6°C. El primero de los efectos citados se ha asignado a la eliminación de los dos átomos de cloro; la energía necesaria para este proceso, calculada a partir del área del citado efecto, es de 120,4 KJ.mol⁻¹. Una vez deshalogenado el compuesto, sufre un proceso pirolítico, responsable del efecto exotérmico centrado a 411,6°C, en el que se desprende una energía de 2400 KJ. mol⁻¹. Al final de este proceso pirolítico, la pérdida acumulada de peso es del 77,1%, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente suponiendo que el producto final de la pirólisis es PdO (77,22%). La naturaleza del residuo fue confirmada por espectroscopía infrarroja y de

difracción de R-X.

Según todo cuanto se acaba de indicar, el complejo aislado del sistema Pd(II)/TBH, en medio HCl 0,25N, presenta una estructura plano-cuadrada, en la que los dos ligandos teobromina ocupan posiciones *cis* y se unen al ión Pd(II) vía N₉ (Fig.5.38).

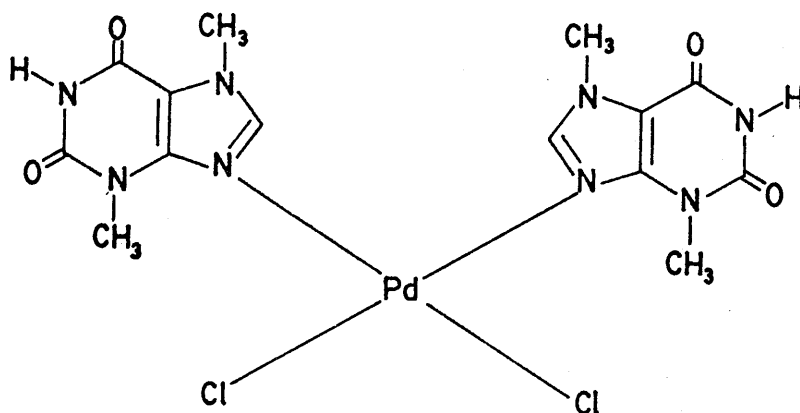


Figura 5.38.-Posible estructura del cis-dicloro-bis(teobromino)Pd(II)

La naturaleza del *cis*-dicloro-bis(teobromino)paladio(II), puede ser de gran interés, ya que la mayoría de los complejos con actividad antitumoral, formados entre iones metálicos pesados y bases púricas, presentan esta última estructura (154) (155), aunque se obtengan de una forma diferente a la utilizada por nosotros.

5.3.3.1.C.-Sistema Au(III)/TBH

Se han obtenido unos microcristales de color amarillo al hacer reaccionar el HAuCl_4 con la teobromina en medio HCl; la

composición de estos microcristales, deducida a partir del análisis químico, responde a $C_7H_9N_4O_2AuCl_4$, aunque tampoco cabe descartar la composición $C_7H_9N_4O_2AuCl_4 \cdot H_2O$.

El estudio de estos microcristales por espectroscopía infrarroja, 1H -RMN, ultravioleta-visible, medidas magnéticas y análisis térmico, ha permitido obtener los resultados que aparecen indicados en la figura 4.45.

El espectro I.R. del compuesto aislado presenta a 3580 cm^{-1} y 3510 cm^{-1} dos bandas; la forma de éstas y su posición sugieren la existencia de agua de cristalización en el sólido aislado. Ahora bien, y como se verá posteriormente, el diagrama de C.D.S. no muestra la existencia de dicha agua, aunque pudiera estar englobada en el efecto endotérmico debido a la eliminación de los cuatro iones cloruro, cosa que creemos poco probable. En la zona correspondiente a la vibración $\nu(NH)$ el compuesto aislado presenta bandas a 3160 cm^{-1} , 3130 cm^{-1} , 3090 cm^{-1} y 3070 cm^{-1} , asignables a $\nu(NH)$ y $\nu(=CH)$. A 2800 cm^{-1} aparece una banda que se ha asignado a $\nu(CH_3)$. Las dos bandas que presentaba la teobromina para las vibraciones de tensión $\nu(C=O)$, aparecen en el espectro del compuesto aislado solapadas en una sola banda, centrada a 1700 cm^{-1} ; este comportamiento es análogo al encontrado en el compuesto $[TBH_2^+]_2[PdCl_4]$. Las bandas correspondientes a $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$, aparecen a 1650 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} , encontrándose desplazadas hacia mayores números de onda en relación con su posición en la teobromina libre, lo que sucede también en otros compuestos en los que la teobromina se encuentra protonada.

Al igual que en casos anteriores la zona comprendida entre 600 y 200 cm^{-1} , se ha registrado dispersando la muestra en

polietileno de pureza espectroscópica, obteniendo de este modo el espectro indicado en la figura 5.39, en el que se puede observar la presencia de una banda a 352 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(\text{Au-Cl})$, en $[\text{AuCl}_4]^-$ (143). La posición de esta banda permite proponer para el compuesto aislado la fórmula $[\text{TBH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$, análoga a la encontrada para el compuesto aislado del sistema Au(III)/TH en medio ácido.

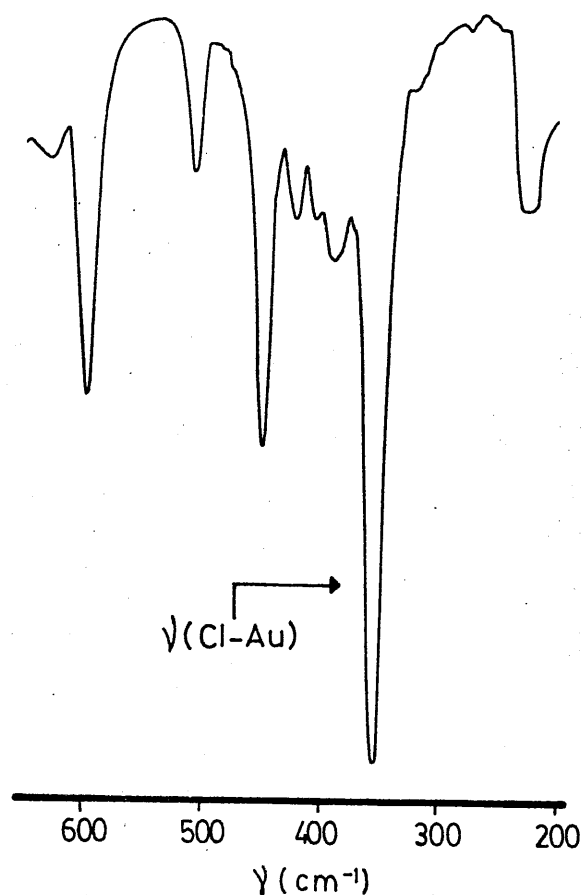


Figura 5.39.-Espectro I.R. del $[\text{TBH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ en polietileno.

Las medidas magnéticas indican que el compuesto objeto de estudio es diamagnético, lo que sugiere una disposición plano-cuadrada de los cuatro iones cloruro, alrededor del ión Au(III).

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (Fig.4.45.C) de una disolución acuosa de $[\text{TBH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ presenta dos bandas con máximos a 202nm y 267nm y que corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando.

El espectro de ^1H -RMN (Fig.4.45.b) del $[\text{TBH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ disuelto en D_2O , presenta un desplazamiento hacia campo alto de 0,1 ppm de acuerdo con el hecho de la protonación de la teobromina en N_9 . Por otra parte, el espectro de ^1H -RMN realizado en DMSO-d_6 , presenta a 3,5 ppm, una señal que se ha asignado a la presencia de agua, que puede provenir de la impurificación del DMSO-d_6 , o bien de la presencia de agua en el $[\text{TBH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$.

El diagrama de A.T.G. del $[\text{TBH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ indica que dicho compuesto se establece térmicamente (Fig.4.45.e) en el intervalo de temperaturas comprendido entre 35°C y 210°C; a esta última temperatura se produce un fuerte efecto de pérdida de peso que finaliza a 290°C, eliminándose un 27,6% de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Esta pérdida se ha asignado a la eliminación de los cuatro átomos de cloro del compuesto (valor teórico calculado para dicha eliminación 27,31%).

Este proceso de deshalogenación es el responsable del efecto endotérmico centrado a 229°C en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.47.d; la energía requerida para dicha eliminación es de 98,4 KJ.mol^{-1} , valor muy parecido al encontrado para la total deshalogenación del $[\text{TH}_2^+][\text{AuCl}_4^-]$ (81,9 KJ.mol^{-1}).

A partir de 290°C, comienza la pirólisis del material presente en el crisol, que finaliza a 700°C. A esta temperatura la pérdida acumulada de peso es del 61,3% de la muestra inicial, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente

suponiendo que el producto final de la pirólisis es Au^0 (62,12%).

A la vista de todo cuanto se ha expuesto en el presente apartado, proponemos para el tetracloroaurato de teobrominio, una estructura plano-cuadrada del anión tetracloroaurato(III), estabilizada por el catión teobrominio.

5.3.3.2.-Medio neutro.

5.3.3.2.A.-Sistema $\text{Ag(I)}/\text{TBH}$.

En medio acuoso la reacción entre la teobromina y el AgNO_3 ha permitido aislar un sólido constituido por cristales aciculares incoloros, solubles en agua, de composición $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_5\text{Ag}$ a partir de la cual se ha establecido la fórmula $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$, la cual está de acuerdo con el ensayo positivo de nitratos, que dan dichos cristales con la brucina.

Los resultados obtenidos al estudiar esta fase sólida se han indicado en la figura 4.46. En ella puede observarse que el espectro infrarrojo del $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$, es exactamente igual al de la teobromina libre, con la excepción de las bandas a 2425 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} y 830 cm^{-1} , que son características del ión nitrato no coordinado. Este hecho indica que la unión del ión Ag(I) a la teobromina es débil y tiene lugar a través del par electrónico del átomo de nitrógeno en posición nueve, no afectando prácticamente a los enlaces del anillo imidazólico.

El espectro de ^1H -RMN del $[\text{Ag}(\text{TBH})]\text{NO}_3$ presentan en DMSO-d_6 tres señales: una a 3,30 que integra 9 protones y que corresponde al metilo en posición tres y al agua que lleva el disolvente (ya que al repetir este espectro en D_2O aparece esta

señal con integración de tres protones). Una segunda señal a 3,87 ppm que integra tres protones y que se ha asignado al grupo metilo en siete, y una tercera a 7,97 ppm que integra un protón y que se ha asignado al unido a C₈. El desplazamiento químico de estas señales es el mismo que en la teobromina libre (101) (102). El hecho experimental de que el protón en posición 8, no se desplace a pesar del desapantallamiento que le debe producir el ión Ag(I), puede deberse a que en DMSO-d₆ (se tuvo que calentar el complejo para disolverlo), se rompa la unión Ag-N₉, dejando la teobromina libre.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (Fig. 4.48.c) de una disolución acuosa del compuesto aislado, presenta dos bandas de absorción con máximos a 205 y 268nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En los diagramas de T.G. y C.D.S. del complejo |(TBH)Ag|NO₃ (Figs.4.46.e y 4.46.d), se puede observar que éste es estable térmicamente hasta la temperatura de 230°C, a la cual comienza un efecto de pérdida de peso, centrado a 250°C, correspondiente a un 18,4% y que se podría asignar a la eliminación del grupo nitrato (el valor calculado teóricamente para esta pérdida es del 17,72%). Mediante el diagrama de C.D.S. se ha calculado el valor de la energía neta liberada que es de 34,3 KJ.mol⁻¹. La temperatura de 235°C para la eliminación del grupo nitrato, estaría de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía para complejos donde el grupo nitrato no está unido a la esfera de coordinación del metal (129).

A 270°C y 330°C aparecen centrados en el diagrama de T.G. otros dos efectos de pérdida de peso, que deben corresponder a la combustión del resto orgánico y la formación de Ag₂O. A partir del diagrama de C.D.S. se ha calculado la energía de los efectos exotérmicos asociados a estas pérdidas de peso, siendo de 582,3

$\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A 460°C comienza un último efecto de pérdida de peso que termina sobre 600°C y que corresponde al paso de Ag_2O a Ag metálica. El residuo obtenido a esta temperatura es (a la vista del espectro I.R.) Ag metálica, siendo la pérdida de peso acumulada del 67,1% (la pérdida correspondiente calculada teóricamente es del 69,17%).

5.3.3.2.B.- Sistema $\text{Hg(II)}/\text{TBH}$

En medio acuoso, la reacción del HgCl_2 con la teobromina ha permitido aislar un sólido pulverulento de color blanco, soluble en agua. Los datos de análisis químico del mismo indican una composición $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{HgCl}_2$ y para la que puede establecerse la fórmula $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de esta fase sólida aparecen indicados en la figura 4.47.

El espectro infrarrojo del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$, es completamente idéntico al de la teobromina, con la excepción de las dos bandas de intensidad media que aparecen centradas a 3580 cm^{-1} y 3520 cm^{-1} ; estas dos bandas no hemos podido asignarlas, pero se han observado también en otros compuestos de Hg(II) , como el $(\text{TH}_2)\text{HgCl}_2$.

Asímismo, y al igual que en casos anteriores, se ha registrado el espectro del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$, dispersado en polietileno de pureza espectroscópica, obteniéndose de esta forma el espectro indicado en la Fig.5.40, en el que puede observarse la presencia de una banda a 225 cm^{-1} , que se puede asignar a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$, aunque con ciertas reservas, ya que en dicha zona la teobromina presenta bandas de absorción, sin embargo, la

intensidad de la banda nos ha inducido a proponer dicha asignación.

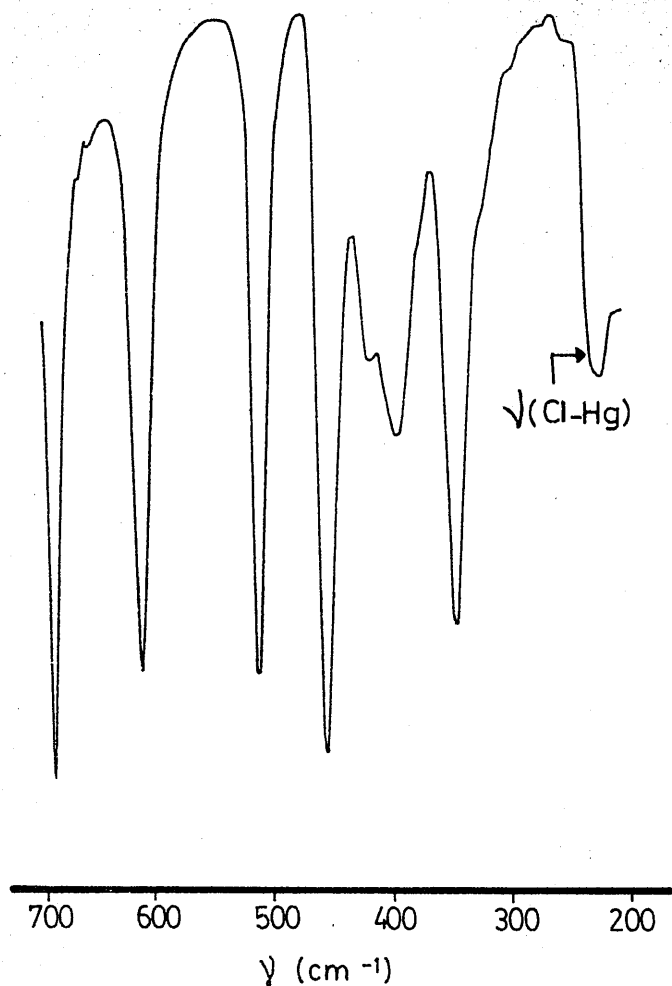


Figura 5.40.- Espectro I.R. del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ registrado utilizando polietileno como medio dispersante

El espectro I.R. del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ está pues de acuerdo con una coordinación en forma molecular de la teobromina al Hg(II).

El espectro de ¹H-RMN del compuesto de mercurio descrito en el presente apartado, presenta a 8,05 ppm, una señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido a C₈. A 3,87 ppm

aparece una señal que integra tres protones y que se ha asignado al grupo CH_3 unido a N_1 . A 3,30 ppm aparece una señal que engloba a otra y que integra cinco protones, la cual se ha asignado a los tres protones correspondientes al grupo metilo unido a N_3 y a agua. El pequeño desplazamiento hacia campo más bajo de la señal correspondiente al hidrógeno unido a C_8 (0,08 ppm), con respecto a la misma señal en la teobromina libre, se debe probablemente al hecho de la coordinación de la teobromina al Hg(II) , a través de N_9 .

En la zona del ultravioleta, el espectro de reflectancia difusa del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ dispersado en BaSO_4 (Fig.4.47.c), presenta una banda ancha, centrada a 269nm y con un hombro a 219nm, que se ha asignado a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El diagrama de A.T.G. del $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ (Fig.4.50.e), presenta dos efectos de pérdida de peso, fácilmente visualizables en el diagrama de D.T.G., que aparecen centrados a 300°C y 350°C, respectivamente. En el primer efecto de pérdida de peso (que se produce en el intervalo de temperaturas comprendido entre 195°C y 315°C), se elimina el 42,7%, valor que se corresponde bien con el calculado teóricamente si suponemos que se ha eliminado todo el HgCl_2 (43,00%). Esta suposición está de acuerdo con el hecho experimental observado por nosotros de la sublimación del HgCl_2 , en dicho intervalo de temperatura y a la misma velocidad de calentamiento. Una vez eliminado el HgCl_2 , se produce la sublimación de la teobromina, la cual tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 315°C-410°C, al final del cual se ha eliminado toda la muestra presente en el crisol.

El diagrama de C.D.S., por las características del producto estudiado y las del horno de reacción, sólo ha sido

registrado para temperaturas inferiores a 300°C; no obstante, en él puede observarse un efecto endotérmico centrado a 264°C, que se ha asignado a la sublimación del HgCl_2 , así como, el inicio de un nuevo efecto endotérmico que no llega a completarse y que debe corresponder al proceso de sublimación de la teobromina.

Los datos obtenidos sobre el $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$, tanto por espectroscopía, como análisis térmico, indican que las interacciones del HgCl_2 con la teobromina son débiles y no permiten establecer una estructura en forma clara para dicho compuesto.

5.3.3.3.-Medio básico

5.3.3.3.A.-Sistema $\text{Ag(I)}/\text{TBH}$

En medio amoniacal y siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.3.3.A, se ha aislado un sólido pulverulento de color blanco, insoluble en agua, cuyo análisis químico ha permitido establecer la siguiente composición $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ag}$, que corresponde a una fórmula del tipo $\text{Ag}(\text{TB}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los resultados obtenidos al estudiar esta fase sólida aparecen recogidos en la figura 4.48.

El espectro infrarrojo del $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta como bandas más significativas las que se indican a continuación: A 3340 cm^{-1} aparece centrada una banda ancha, fácilmente asignable a $\nu(\text{OH})$ de agua. En la zona correspondiente a las vibraciones del grupo carbonilo aparece una única señal centrada a 1630 cm^{-1} y en la que están englobadas las dos bandas

correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{O})$. La posición de esta banda se encuentra desplazada 60 cm^{-1} con respecto a su posición en la teobromina libre y sugiere una interacción del anillo pirimidínico en la coordinación la cual afectaría a la densidad electrónica del grupo carbonilo; aunque tampoco hay que descartar la posibilidad de interacción entre dichos grupos y las moléculas de agua que contiene el compuesto. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, aparecen a 1580 cm^{-1} y 1535 cm^{-1} respectivamente, encontrándose desplazadas hacia menor número de onda en relación con su posición en la teobromina libre. Asimismo, es de destacar, el elevado número de bandas que desaparecen o se encuentran muy atenuadas en la zona comprendida entre 750 cm^{-1} y 650 cm^{-1} . La banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Ag}-\text{N})$ no ha podido ser observada. Al no presentar este compuesto bandas en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$, sugiere una coordinación en forma aniónica de la teobromina al ión Ag, a través de su único nitrógeno disponible (N_1).

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Ag}(\text{TB}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig.4.48.b), presenta a 7,97 ppm una señal correspondiente al protón unido al átomo de carbono en posición 8; el no desplazamiento de esta señal podría justificarse si la teobromina se une al ión $\text{Ag}(\text{I})$ en forma aniónica a través de N_1 . El resto de las señales aparecen con los siguientes desplazamientos: 3,9 ppm (N_7-CH_3); 3,3 ppm (N_3-CH_2 y H_2O).

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta de una disolución acuosa de $\text{Ag}(\text{TB}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presenta dos bandas con máximos de absorción a 204nm y 272nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El diagrama de A.T.G. del $\text{Ag}(\text{TB}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig.4.48.e) presenta tres efectos de pérdida de peso, claramente diferenciados; el primero de ellos tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 60°C y 120°C ; y en el que se produce una pérdida de peso del 10,3%, que se ha asignado a la deshidratación del compuesto; proceso para el cual la pérdida de peso calculada teóricamente sería del 11,15%. El compuesto anhidro se mantiene estable térmicamente hasta la temperatura de 340°C , a la que comienza una rápida descomposición, en dos etapas, que finaliza a 500°C , temperatura en la que la pérdida acumulada de peso experimental corresponde a un 67,3% de la muestra puesta inicialmente en el crisol. La pérdida acumulada de peso calculada teóricamente, suponiendo que el residuo de la pirólisis es Ag° , es del 66,6%, valor que está en excelente acuerdo con el calculado experimentalmente.

El diagrama de C.D.S. del $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Fig.4.48.d), presenta, centrado a $96,6^\circ\text{C}$ un efecto endotérmico, que se ha asignado al proceso de deshidratación del compuesto. La entalpía de deshidratación calculada a partir del área del citado efecto fue de $39,9 \text{ KJ} \cdot (\text{molH}_2\text{O})^{-1}$. A 387°C aparece un nuevo efecto endotérmico agudo que se ha asignado a la fusión del complejo anhidro. A continuación de este efecto, aparecen dos efectos exotérmicos centrados a 411°C y 430°C que se han asignado a la pirólisis del compuesto anhidro. La energía liberada en cada uno de dichos procesos es $49,5$ y $492 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Según todo cuanto se acaba de exponer el $\text{Ag}(\text{TB}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sería una sal de plata.

5.3.4.-COMPUESTOS METALICOS DE 3,8-DIMETILXANTINA.

Un total de seis compuestos metálicos que contienen 3,8-dimetilxantina, han sido aislados cuando ésta se hace reaccionar con los iones metálicos Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III) y Hg(I) en diferentes medios, tal como se indicó en los apartados 3.3.4.1.A a 3.3.4.3.A. El estudio mediante diferentes técnicas experimentales permitió obtener para estas fases sólidas los resultados que se han indicado en los apartados 4.3.4.1.A a 4.3.4.3.A, los cuales pasamos a discutir a continuación.

5.3.4.1.-Medio ácido

5.3.4.1.A.-Sistema Pd(II)/DMH

En medio HCl 0,25N, la reacción entre el PdCl₂ y la 3,8-dimetilxantina da lugar a la precipitación instantánea de un sólido pulverulento de color amarillo, insoluble en agua, y de composición: C₁₄H₁₆N₈O₄PdCl₂. Por analogía con otras fases sólidas de Pd(II) descritas anteriormente, se ha propuesto para este sólido la fórmula Pd(C₇H₈N₄O₂)₂Cl₂.

El espectro infrarrojo de este sólido (Fig.4.49.a) presenta dos bandas a 3180 cm⁻¹ y 3070 cm⁻¹ asignables a ν(NH), lo que indica que en el Pd(DMH)₂Cl₂, la 3,8-dimetilxantina se coordina al ión Pd(II) en forma molecular. En la zona de los carbonilos el complejo presenta dos bandas a 1705 y 1680 cm⁻¹, ambas asignables a ν(C=O). Las vibraciones de tensión ν(C=C) y ν(C=N) aparecen a 1640 cm⁻¹ y 1570 cm⁻¹, respectivamente.

Para obtener información sobre los posibles enlaces Pd-Cl se procedió a registrar el espectro del Pd(C₇H₈N₄O₂)₂Cl₂ en

polietileno de pureza espectroscópica, obteniéndose de esta forma el espectro de la figura 5.41.

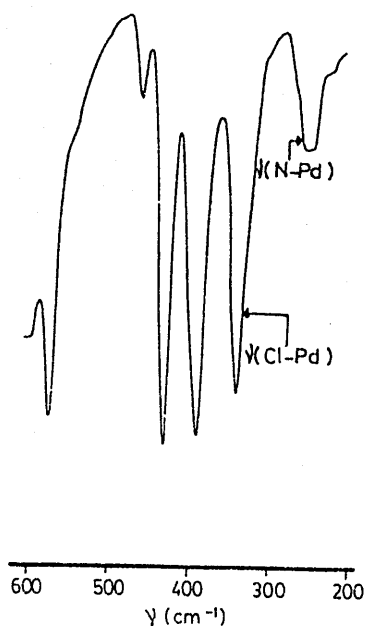


Figura 5.41.-Espectro I.R. del $\text{Pd}(\text{DMH})_2\text{Cl}_2$, en polietileno.

En dicha figura se observa a 340 cm^{-1} una banda que se ha asignado a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$. La posición de esta banda está de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía para compuestos análogos al aquí estudiado (154). Asimismo, a 252 cm^{-1} se observa una banda débil, que parece estar constituida por el solapamiento de otras dos, que se ha asignado a $\nu(\text{Pd}-\text{N})$. La presencia de esta banda puede suministrar información acerca de la estructura del complejo aislado, ya que según Ferraro (125), la presencia de una sola banda en dicha zona puede asignarse a una estructura plano-cuadrada de tipo trans, mientras que si aparecen dos bandas la estructura sería de tipo cis. En nuestro caso no podemos

indicar claramente, por las razones anteriormente expuestas, a qué tipo de isómero pertenece el complejo aislado.

Las medidas de susceptibilidad magnética, corroboran la naturaleza plano-cuadrada del complejo de Pd(II) aislado ya que el mismo no presenta carácter paramagnético, lo cual estaría de acuerdo con una situación plano-cuadrada de bajo spin, en la que los ligandos teofilina y cloro se encuentran enlazados al ión Pd(II).

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Pd}(\text{DMH})_2\text{Cl}_2$, presenta a 2,70 ppm una señal correspondiente al grupo metilo en posición ocho; a 3,35 ppm aparece otra señal que se ha asignado al grupo metilo en posición tres, así como a la presencia de agua que acompaña al DMSO-d_6 . Finalmente a 11,1 ppm se observa una señal débil que se ha asignado al átomo de hidrógeno unido a N_1 . El desplazamiento acusado, hacia campo más bajo, de la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo unido a C_8 , con relación a su posición en la 3,8-dimetilxantina, sugiere que la coordinación de esta base al Pd(II) tiene lugar a través de N_9 , ya que ello daría lugar a un desapantallamiento de los hidrógenos al unirse la base púrica al Pd(II).

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta de una disolución acuosa del $\text{Pd}(\text{DMH})_2\text{Cl}_2$, presenta al igual que en todos los compuestos anteriores, dos bandas de absorción con máximos a 202nm y 271nm, que se han asignado a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En lo que respecta a su comportamiento térmico, según el diagrama de A.T.G. (Fig.4.49.e), el dicloro-bis(3,8-dimetilxantino) paladio(II), es estable térmicamente en el intervalo de

temperaturas comprendido entre 35°C y 380°C. A esta última temperatura se inicia un único y acusado efecto de pérdida de peso, que concluye a 800°C, y en el que se elimina el 78,6%, de la muestra puesta inicialmente en el crisol portamuestras. Esta pérdida de peso se ha asignado a la eliminación de los dos átomos de cloro y pirólisis de las dos moléculas de 3,8-dimetilxantina para dar como producto final PdO. El valor calculado teóricamente para esta pérdida de peso (77,14%), presenta una buena concordancia con el encontrado experimentalmente.

La ausencia en el diagrama de C.D.S. de un efecto endotérmico asignable a la eliminación de los dos átomos de cloro que contiene el complejo de Pd(II) sugiere que los mismos se encuentran fuertemente unidos al Pd(II), eliminándose al mismo tiempo que se produce la pirólisis del compuesto. El resultado de ambos procesos es el intenso efecto exotérmico que aparece centrado a 414°C y al que va asociada una energía de 7653 KJ.mol⁻¹.

A la vista del conjunto de los resultados obtenidos al estudiar la fase sólida aislada del sistema Pd(II)/DMH, cabe proponer para la misma una estructura plano-cuadrada, en la que el ión Pd(II) se encuentra rodeado de dos moléculas de 3,8-dimetilxantina que se unen al Pd(II) a través de N₉ y dos iones cloruro. La disposición de estos cuatro ligandos en el plano no ha podido ser determinada claramente, aunque por lo indicado al discutir el espectro infrarrojo pudiera ser una distribución de tipo cis.

5.3.4.1.B.-Sistema Cu(II)/DMH

En medio HCl, la reacción entre el CuCl₂ y la 3,8-dimetilxantina ha permitido aislar un sólido constituido por

cristales prismáticos de color amarillo-pardo, que al contacto con el agua dan lugar a la aparición de un precipitado blanco, que resultó ser 3,8-dimetilxantina.

La composición de los citados cristales deducida a partir de los datos de análisis indicados en el apartado 4.3.4.1.B, es $C_{14}H_{24}N_8O_7CuCl_4$, a partir de la cual se ha deducido la fórmula $(C_7H_9N_4O_2)_2CuCl_4 \cdot 3H_2O$.

Los resultados obtenidos al estudiar esta fase sólida aparecen recogidos en la figura 4.50.

El espectro I.R. del $(DMH_2^+)_2CuCl_4 \cdot 3H_2O$ presenta a 3570 cm^{-1} y 3480 cm^{-1} dos bandas, fácilmente asignables a $\nu(OH)$ de agua. A 3260 cm^{-1} aparece otra banda con un hombro a 3240 cm^{-1} que se ha asignado a la vibración de tensión $\nu(NH)$, por comparación con el espectro I.R. del clorhidrato de la 3,8-dimetilxantina obtenido por nosotros

En la zona comprendida entre $3000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, el espectro I.R., presenta una banda ancha de absorción característica de enlaces de hidrógeno intermoleculares, la cual aparece igualmente en el espectro I.R. del clorhidrato de DMH.

A 1735 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} aparecen dos bandas, asignables a $\nu(C=O)$. La banda a 1670 cm^{-1} se ha asignado a $\delta(H_2O)$. Las vibraciones de tensión $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$ aparecen englobadas en una única banda, centrada a 1580 cm^{-1} . Por lo demás, el espectro I.R. del sólido aislado es muy semejante al del clorhidrato de DMH, con la excepción de la banda que aparece a 255 cm^{-1} con hombro a 240 cm^{-1} , en el espectro I.R. de la figura 5.42, obtenido dispersando la muestra en polietileno.

La presencia de estas dos bandas estaría de acuerdo con una simetría D_{2d} en el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

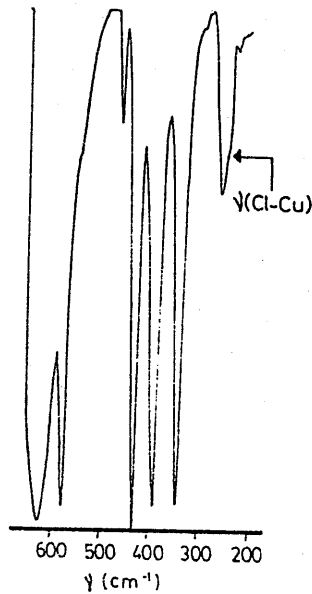


Figura 5.42.-Espectro I.R. del $(\text{DMH}_2^+)_2\text{CuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en polietileno.

El espectro de absorción en la zona del visible de una disolución del $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{CuCl}_4$ en DMSO presenta una banda con máximo a 855nm (11696 cm^{-1})(Fig.5.43). A partir de este dato y mediante la ecuación propuesta por Simonsen y col.(137) se ha calculado el ángulo de distorsión, que ha resultado ser $\theta=148,6^\circ$.

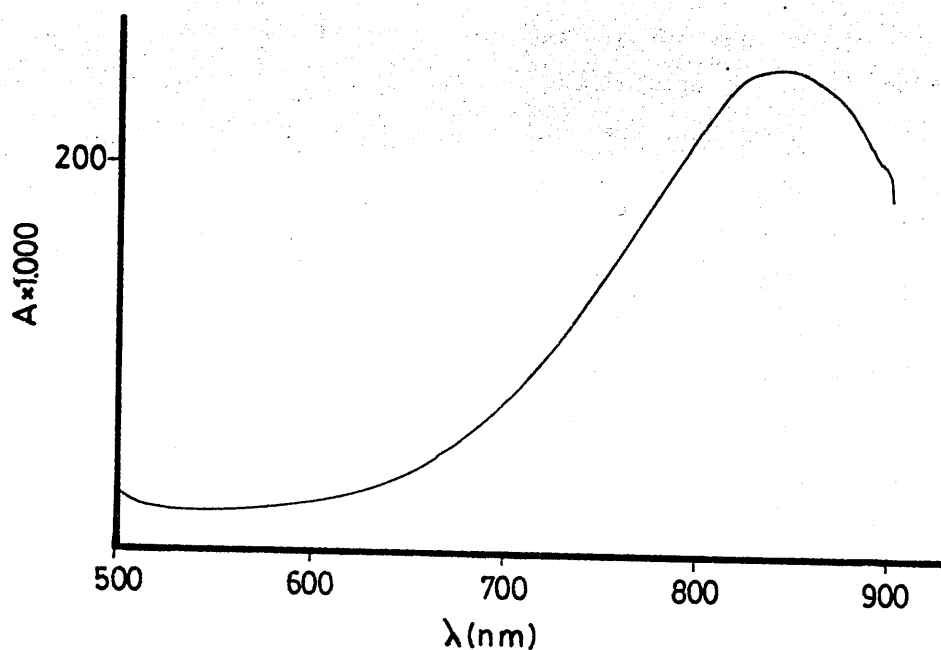


Figura 5.43.--Espectro de absorción del $(\text{DMH}_2^+)_2\text{CuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en DMSO.

Asímismo, mediante la ecuación 5.6, se ha calculado el parámetro de distorsión, D , obteniéndose un valor de $D=0,92$. Como se puede observar, este compuesto está más distorsionado que el análogo de teofilina.

En la zona ultravioleta el espectro de absorción de una disolución de $(\text{DMH}_2^+)_2\text{CuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, presenta dos bandas de absorción con máximos a 205nm y 275nm (Fig.4.50.c), las cuales se han asignado, según Mason (90), a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando.

Finalmente, en las figuras 4.50.d y 4.50.e, aparecen indicados los diagramas de C.D.S. y A.T.G. del $(\text{DMH}_2^+)_2\text{CuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En el diagrama de A.T.G. se pueden observar cuatro efectos nítidos de pérdida de peso; el primero de ellos aparece para el rango de temperaturas de 120-170°C y va asociado a una pérdida

de peso del 8,6%, que se ha asignado a la eliminación de las tres moléculas de agua de cristalización (pérdida calculada teóricamente 8,69%). En el diagrama de C.D.S., esta deshidratación aparece como un efecto endotérmico centrado a 143,3°C, a partir del cual se ha calculado la entalpía de deshidratación, encontrándose para la misma el valor de $\Delta H_{des} = 147,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

El compuesto anhidro sufre una nueva pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 220°C y 275°C, en el que se produce una pérdida acumulada de peso del 21,0%, que se ha asignado a la eliminación de dos moléculas de HCl. La pérdida acumulada de peso calculada teóricamente, suponiendo que se produce esta eliminación es del 20,44%. En la curva de C.D.S., la pérdida de las dos moléculas de HCl, viene indicada por el efecto endotérmico asimétrico centrado a 247°C.

Una vez finalizada la eliminación de las dos moléculas de HCl, se producen dos nuevos efectos de pérdida de peso centrados a 335°C y 455°C en la curva de D.T.G. Al final del último efecto, la pérdida acumulada de peso es del 87,5%, valor que coincide prácticamente con el determinado teóricamente (87,20%), suponiendo que se forma Cu^0 al final de la pirólisis. El proceso pirolítico que conduce a Cu^0 es el responsable del intenso efecto exotérmico que aparece centrado a 433°C en el diagrama de C.D.S. La energía asociada a este efecto es de 3939 KJ.mol^{-1} .

Según cuanto se acaba de exponer el sólido aislado del sistema $\text{Cu(II)}/\text{DMH}$, en medio ácido, presentaría una composición del tipo $[\text{DMH}_2^+]_2[\text{CuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, análoga a la encontrada para el compuesto de Cu(II) con teofilina, obtenido de la misma forma.

Cuando se disponga de una mayor cantidad de muestra

de este compuesto se procederá a estudiar su comportamiento magnético, con cuyos resultados podremos tener una mayor información acerca de la estructura del citado compuesto.

5.3.4.1.C.-Sistema Au(III)/DMH

La reacción del ácido tetracloroaúrico con la 3,8-dimetilxantina en medio HCl, según se ha indicado en el apartado 3.3.4.1.C, ha permitido aislar un sólido cristalino de color anaranjado, soluble en agua, cuya fórmula deducida a partir de su composición responde a $(C_7H_9N_4O_2)AuCl_4 \cdot 1/2H_2O$.

En la figura 4.51.a aparece indicado el espectro I.R. de dicho compuesto, en el que se puede observar su gran similitud con el correspondiente espectro I.R. del clorhidrato de 3,8-dimetilxantina, con la excepción de las dos bandas que aparecen a 3580 cm^{-1} y 3485 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu_{as}(\text{OH})$ y $\nu_s(\text{OH})$ de agua de cristalización.

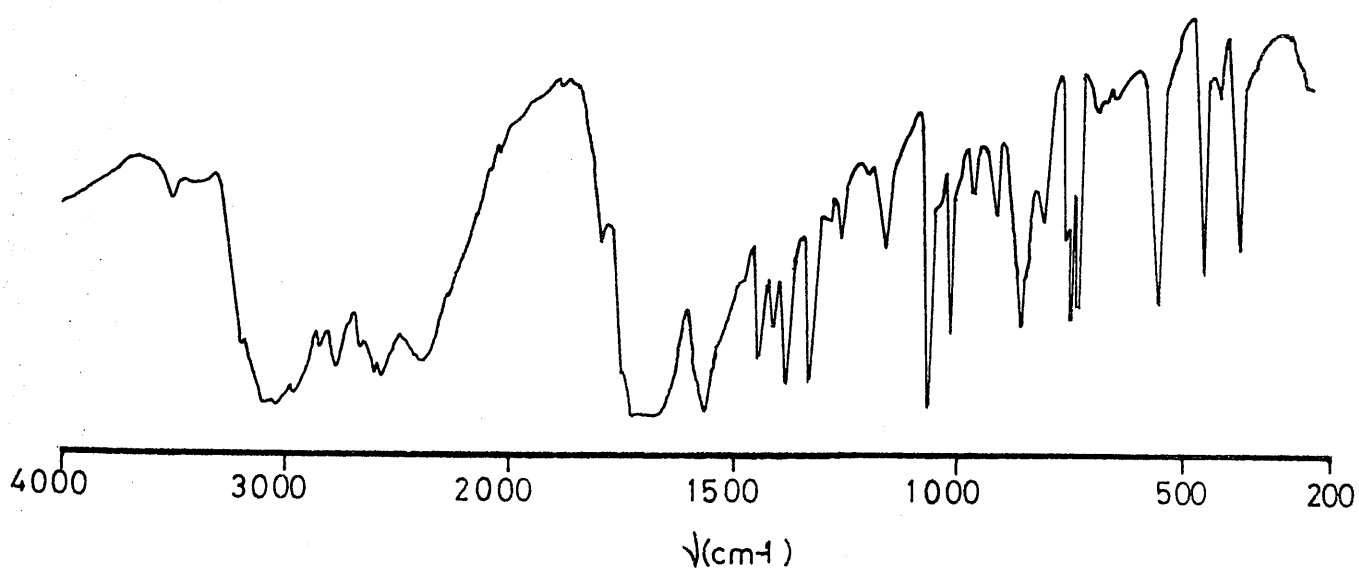


Figura 5.44.- Espectro I.R. del clorhidrato de 3,8-dimetilxantina en KBr.

Estos hechos indican, por una parte, que el DMII se encuentra protonado y, por otra, que el compuesto aislado presenta agua de cristalización. Con objeto de tener una mayor información acerca de las posibles vibraciones $\nu(\text{Au-Cl})$, se registró el espectro I.R. del compuesto aislado, dispersado en polietileno (Fig.5.45). En este caso, dicho espectro no suministra información adicional ya que en la zona donde deberían aparecer las bandas correspondientes a $\nu(\text{Au-Cl})$, presenta bandas de absorción la 3,8-dimetilxantina.

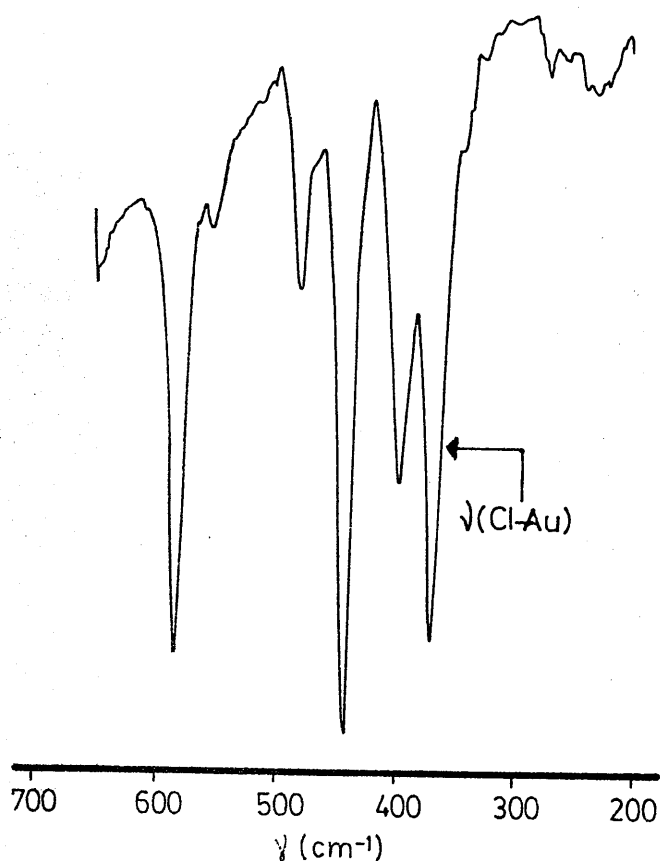


Figura 5.45.-Espectro I.R. del $(\text{DMH}_2^+)\text{AuCl}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ en polietileno

Sin embargo, si observamos el espectro del $[\text{DMH}_2^+][\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en KBr, podemos ver que a 350 cm^{-1} existe una banda cuya intensidad relativa es mayor que la que aparece

a 370 cm^{-1} en el espectro de la 3,8-dimetilxantina libre; en dicha banda podría ir englobada la correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto aislado presenta (Fig.4.51.b) a 2,65 ppm una señal correspondiente al grupo metilo en posición ocho. A 3,30 ppm aparece una señal que se ha asignado al grupo metilo en tres y a 3,90 ppm aparece una nueva señal correspondiente a los hidrógenos del agua, tanto del compuesto, como la que acompaña al DMSO-d_6 . El desplazamiento de 0,30 ppm hacia campo más bajo, de la señal correspondiente al grupo metilo en posición ocho, está de acuerdo con el hecho de la protonación del DMH en N_9 .

En disolución acuosa el espectro de absorción (Fig.4.51.c), presenta dos bandas con máximos a 205 y 270nm, asignables a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$, en el ligando.

En lo referente a la estabilidad térmica, el sólido aislado presenta los diagramas de A.T.G. y C.D.S. que aparecen indicados en las figuras 4.51.e y 4.51.d. El diagrama de A.T.G. presenta, para el intervalo de $150\text{--}175^\circ\text{C}$, un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 1,5% de la muestra original. Este bajo valor de pérdida de peso se corresponde en buena medida con el calculado teóricamente para la eliminación de 0,5 moléculas de H_2O por mol de compuesto (1,70%). En el diagrama de C.D.S. este proceso de deshidratación está asociado al efecto endotérmico centrado a 164°C , de cuya área se ha determinado el valor de la entalpía de la deshidratación, encontrándose para la misma el valor de $51,7\text{ KJ.}(\text{molH}_2\text{O})^{-1}$.

El compuesto deshidratado presenta un nuevo efecto de

pérdida de peso, que se inicia a 245°C y acaba a 290°C; en él se produce una pérdida acumulada de peso del 25,8%, y que se ha asignado a la eliminación de los cuatro átomos de cloro que contiene el compuesto. La pérdida de peso calculada teóricamente en este supuesto, es de 26,85%, valor que se corresponde bastante bien con el determinado experimentalmente. La energía neta necesaria para este proceso de deshalogenación resultó ser de 184,3 KJ.mol⁻¹.

El producto resultante de la deshalogenación es muy inestable y descompone rápidamente, dando lugar a una pérdida continuada de peso, desde la temperatura de 290°C hasta 640°C, para la que la pérdida acumulada de peso calculada experimentalmente resulta ser de 59,4%. Si se supone que la pirólisis del compuesto estudiado conduce a Au°, la pérdida acumulada de peso calculada teóricamente sería del 59,93%. Este proceso pirolítico es el responsable de los dos efectos exotérmicos del diagrama de C.D.S., uno centrado a 440°C y el otro que no ha podido ser resuelto totalmente y que tendría su máximo por encima de 550°C.

Todo el conjunto de información obtenida sobre el $[\text{DMH}_2^+][\text{AuCl}_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, hace que se le pueda considerar como un compuesto con un neto carácter iónico, en el que el anión plano-cuadrado $[\text{AuCl}_4]^-$ se encontraría estabilizado por el catión 3,8-dimetilxantinio. Estructuras similares a ésta se han encontrado en el caso de los compuestos análogos de teofilina y teobromina.

5.3.4.1.D.-Sistema Hg₂(II)/DMH

En medio HNO₃, la reacción entre el Hg₂(NO₃)₂ y la 3,8-dimetilxantina, da lugar a la precipitación instantánea de un sólido pulverulento de color blanco, insoluble en agua, de

composición $C_7H_7N_5O_5Hg_2$, a partir de la cual se ha establecido la fórmula $Hg_2(C_7H_7N_4O_2)NO_3$, ya que el compuesto citado da positiva la reacción de iones nitrato con brucina.

Los resultados obtenidos al estudiar por técnicas espectroscópicas y análisis térmico esta fase sólida, aparecen indicados en la figura 4.52. El espectro infrarrojo de la figura 4.52.a no presenta señal alguna en la zona correspondiente a las vibraciones $\nu(NH)$, lo que estaría de acuerdo con una unión del DMH al ión $Hg_2(II)$ en forma aniónica (a pesar de la naturaleza del medio). A 2920 cm^{-1} aparece una banda que se ha asignado a $\nu(CH_3)$, mientras que la señal que aparece a 2410 cm^{-1} es una banda de combinación característica de compuestos con iones nitrato libres (127); esta banda está confirmada por la presencia de la intensa banda a 1380 cm^{-1} y que se ha asignado a $\nu(NO_3^-)$ de nitratos no coordinados. En la zona de los carbonilos aparece una banda ancha centrada a 1630 cm^{-1} , que ha experimentado un notable desplazamiento hacia menor número de onda en relación con su posición en el espectro de la 3,8-dimetilxantina libre. En lo referente a las vibraciones de tensión $\nu(C=C)$ y $\nu(C=N)$, la primera no es observable debido a que quedaría englobada en la banda ancha de los carbonilos, mientras que la banda correspondiente a $\nu(C=N)$ aparece a 1500 cm^{-1} , habiendo asimismo experimentado un desplazamiento hacia menor número de onda, lo que es común en los casos en que la 3,8-dimetilxantina se coordina en forma aniónica.

El espectro de 1H -RMN del compuesto aislado no ha podido realizarse debido a que el producto es muy insoluble y descompone cuando se calienta en presencia de $DMSO-d_6$.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta de

una disolución acuosa del $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$, presenta dos bandas de absorción (Fig.4.52.c) con máximos a 202 y 272nm, asignables a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

El estudio de la estabilidad térmica del $\text{Hg}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$, se ha realizado a partir de los diagramas de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de scanning, que aparecen reflejados en la figura 4.52.e y d. En el diagrama de A.T.G. puede observarse que el producto pierde peso en dos etapas, una rápida, que comienza a 210°C y finaliza a 370°C, seguido inmediatamente de otro efecto que finaliza a 620°C. A esta última temperatura se llega a la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol.

El diagrama de C.D.S. presenta a 305°C un efecto exotérmico, seguido de otro exotérmico que no se ha resuelto completamente, debido a las limitaciones del equipo de medida.

A la vista de los escasos datos de que se dispone sobre esta fase sólida, se puede sugerir para la misma una geometría lineal, que presentaría cierta distorsión.

5.3.4.2.-Medio neutro

5.3.4.2.A.-Sistema Ag(I)/DMH

En medio acuoso, sin control del pH, se ha aislado, siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3.2.A, un sólido pulverulento de color blanco, insoluble en agua. La composición de este sólido, deducida de su análisis químico es $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$.

El espectro I.R. de este sólido (Fig.4.53.a) no presenta

la banda que aparecía, centrada a 3100 cm^{-1} , en el espectro I.R. de la 3,8-dimetilxantina libre y que se asignó a $\nu(\text{NH})$. Las bandas que aparecen a 2930 cm^{-1} , 2815 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , se han asignado, asimismo, a $\nu(\text{CH}_3)$. La posición de la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C=O})$ aparece centrada a 1680 cm^{-1} en forma de banda ancha. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=N})$ aparecen a 1585 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} , encontrándose desplazadas hacia menor número de onda, en relación con su posición en la 3,8-dimetilxantina, hecho común cuando la coordinación tiene lugar en forma aniónica.

El espectro de ^1H -RMN no ha podido ser registrado debido a la baja solubilidad del producto, tanto en DMSO-d_6 como en D_2O .

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta de una disolución acuosa del sólido aislado (Fig.4.53.c), presenta dos bandas de absorción con máximos a 200nm y 270nm, asignables ambas a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$ en el ligando.

Finalmente el estudio térmico realizado sobre el $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2)$ Ag indica que dicho compuesto es estable térmicamente para temperaturas inferiores a 320°C ; a esta temperatura se inicia un rápido efecto de pérdida de peso que finaliza a 425°C seguido de otro algo más lento, que finaliza a 650°C . A esta temperatura, la pérdida de peso es del 60,4%, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, si se supone que el producto final de la pirólisis es Ag° (62,42%), lo cual ha podido ser comprobado experimentalmente.

En el diagrama de C.D.S., la pirólisis del compuesto es la responsable de los dos efectos exotérmicos centrados a 442 y

473°C.

De todo cuanto se acaba de exponer acerca del $(C_7H_7N_4O_2)Ag$, se puede deducir que el compuesto aislado es una sal de plata, o bien un polimero del tipo $(C_7H_7N_4O_2Ag)_n$, donde las uniones del DMH al ión $Ag(I)$ pudieran establecerse a través de N_7 y N_9 .

5.3.4.3.-Medio básico

5.3.4.3.A.-Sistema $Cu(II)/DMH$

En medio amoniacal y siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.3.3.A, se ha obtenido un sólido pulverulento de color marrón, insoluble en agua, cuya composición, deducida a partir de los datos de análisis químico, responde a $C_{14}H_{24}N_{10}O_6Cu$. La fórmula del compuesto, deducida a partir de dicha composición, es la siguiente: $(C_7H_7N_4O_2)_2(NH_3)_2(H_2O)_2Cu$.

El espectro infrarrojo de este complejo (Fig.4.54.a) presenta a 3470 cm^{-1} una banda que se ha asignado a $\nu(OH)$. A 3340 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a $\nu(NH)$ de NH_3 , mientras que la banda a 3170 cm^{-1} se ha asignado a $\nu(NH)$ del anillo, habiendo desaparecido otra banda de este tipo que presentaba el DMH a 3100 cm^{-1} ; este hecho viene a indicar que la unión del DMH al $Cu(II)$ tiene lugar en forma aniónica. Por otra parte, este espectro presenta una banda ancha, centrada a 1675 cm^{-1} , que debe englobar las dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(C=O)$ y la vibraciones de deformación de los grupos $H-N-H$ y $H-O-H$ de las moléculas de amoníaco y agua, respectivamente. Dicha banda se ha desplazado 30 cm^{-1} hacia valores menores del número de onda, lo que puede interpretarse en el

sentido de que dichos grupos carbonilos podrian formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua y amoníaco del compuesto.

Las posiciones de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1585 cm^{-1} y 1520 cm^{-1} , respectivamente), se hallan asimismo desplazadas hacia número de onda menores, en relación con su posición en el DMH libre, hecho que se ha observado siempre que el DMH se une a un ión en forma aniónica. Finalmente, la banda que aparece a 1230 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de deformación simétrica del NH_3 .

En disolución acuosa, el espectro de absorción del compuesto aislado, presenta dos bandas de absorción con máximos a 205nm y 275nm, ambos asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En cuanto a la estabilidad térmica, el $(\text{DM})_2(\text{NH}_3)_2$ $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}$ presenta los diagramas de A.T.G. y C.D.S. que aparecen indicados en las figuras 4.54.e y d. En la primera de dichas figuras se puede observar la existencia de cuatro efectos de pérdida de peso, centrados a 170°C , 255°C , 370°C y 425°C . En el primero de dichos efectos se produce una pérdida de peso del 7,1% y que se ha asignado a la eliminación de las dos moléculas de agua (pérdida de peso calculada teóricamente 7,32%). Este proceso de deshidratación aparece en el diagrama de C.D.S. como un efecto endotérmico, centrado a 142°C , a partir del cual se ha determinado el valor de la entalpía de deshidratación $\Delta H_{\text{des}} = 142,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Este elevado valor de la entalpía de deshidratación podría sugerir que las moléculas de agua se encuentran coordinadas al ión Cu(II) .

El segundo efecto de pérdida de peso se produce en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200°C y 275°C , y en el

se produce una pérdida acumulada de peso del 13,1%, la cual se ha asignado a la eliminación de las dos moléculas de NH_3 que existen en el complejo. La pérdida acumulada de peso calculada teóricamente suponiendo que correspondan a este proceso sería del 14,23%.

Por otra parte, el diagrama de C.D.S. viene a confirmar la suposición efectuada anteriormente, ya que presenta a 234°C un nuevo efecto endotérmico. Fácilmente asignable a este proceso de pérdida de amoníaco. La energía necesaria para eliminar ambas moléculas de NH_3 es $50,3 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El producto deshidratado y desaminado descompone rápidamente en dos etapas, responsables de los dos efectos exotérmicos que aparecen solapados y centrados a 400°C y 425°C en el diagrama de C.D.S. Al finalizar el último efecto la pérdida acumulada de peso es del 82,1% que se corresponde con la calculada teóricamente (83,83%), suponiendo que es CuO (como ha podido ser comprobado experimentalmente) el residuo de la pirólisis.

Finalmente, se ha estudiado el comportamiento magnético del $(\text{DM})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}$, a partir de las medidas de susceptibilidad magnética, a las temperaturas de 292,5K, 206K, 151K y 77K, cuyos valores aparecen indicados en el apartado 4.4.3.2.B.e. A partir de los valores allí indicados se procedió a calcular los correspondientes valores de χ_{M} , que han sido representados en la

forma $1/\chi_M$ en función de T (Fig.5.46).

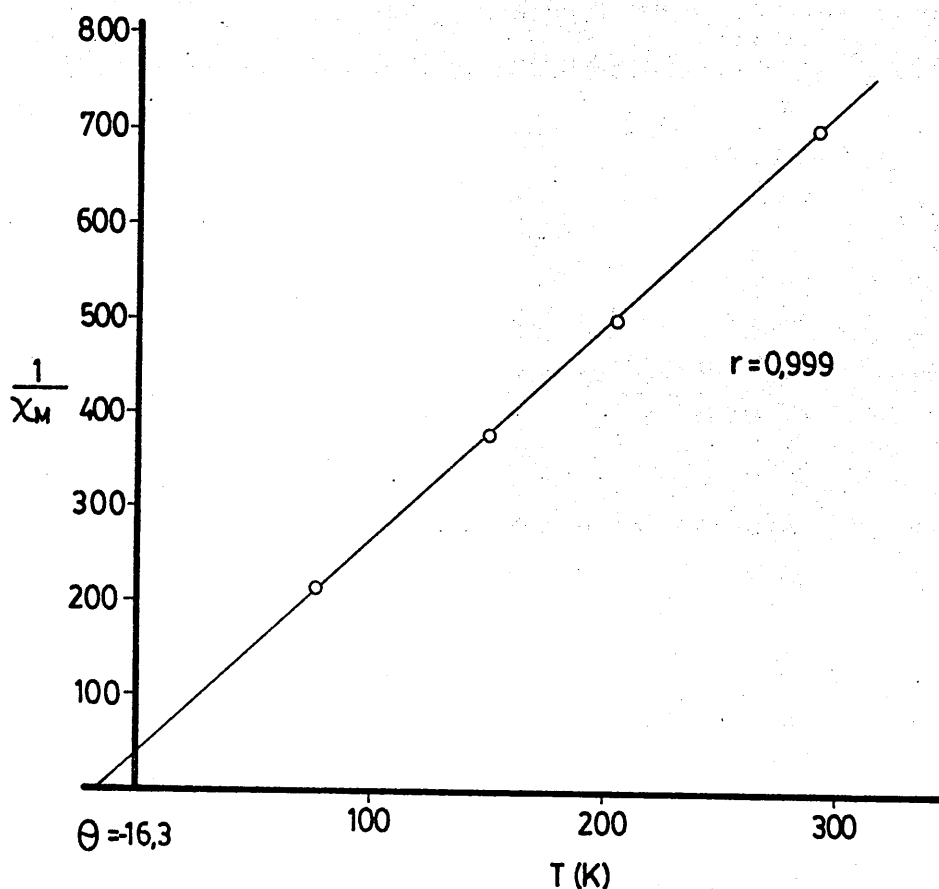


Figura 5.46.-Representación gráfica de $1/\chi_M$ en función de T, para el $(DM)_2(NH_3)_2(H_2O)_2Cu$.

La recta de dicha figura ha sido ajustada por el método de los mínimos cuadrados y a partir de su abscisa en el origen, se calculó el valor de la constante de Weiss, obteniendo para la misma el valor de $\theta = -16,3^\circ$.

Por otra parte, a partir de los valores de χ_M calculados para cada una de las temperaturas de trabajo, se determinaron los correspondientes valores de μ_{ef} , los cuales aparecen indicados en la tabla 5.14.

TABLA 5.14

DATOS MAGNETICOS PARA EL $(DM)_2(NH_3)_2(H_2O)_2Cu$

T(K)	$\chi_M \cdot 10^4$ (u.c.g.s.mol ⁻¹)	$1/\chi_M$	μ_{ef} (M.B.)	μ_{ef} (M.B.) (Curie-Weiss)
293	14,12	708,2	1,83	1,70
206	18,39	501,1	1,82	1,58
151	26,30	380,2	1,79	1,55
77	46,30	215,9	1,70	1,22

Los valores encontrados para μ_{ef} están dentro del intervalo de valores encontrados para compuestos en los que no existe acoplamiento entre los átomos de Cu.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto se puede proponer como posible estructura del $(DM)_2(NH_3)_2(H_2O)_2Cu$, [bis(3,8-dimetilxantinato)diamin diacuo cobre(II)], la indicada a continuación, la cual estaría en perfecto acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente.

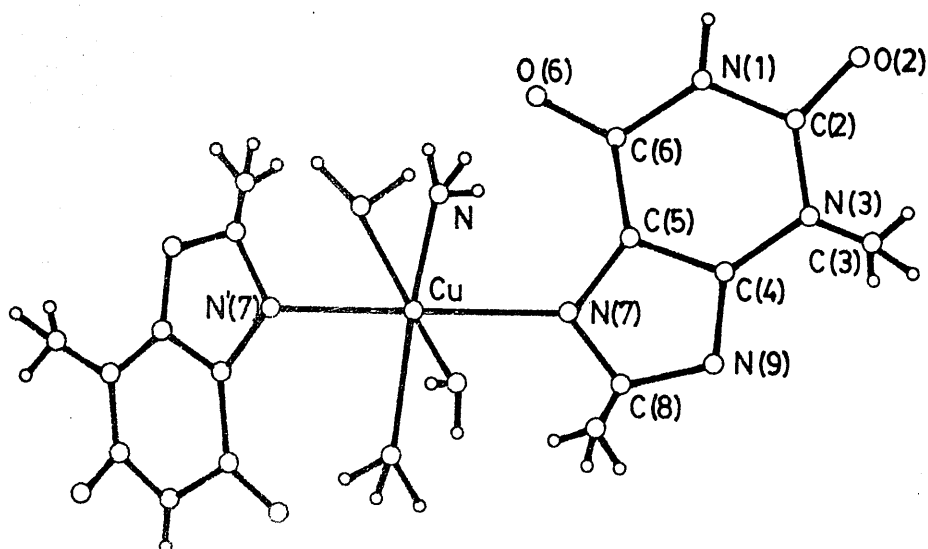


Figura 5.47.-Posible estructura del bis(3,8-dimetilxantinato)diamin diacuo cobre(II).

5.3.5.-COMPUESTOS METALICOS DE CAFEINA

Las reacciones de la cafeína, en medio ácido y neutro, con los iones indicados en el apartado 1.A, ha permitido obtener un total de siete fases sólidas diferentes; cuatro en medio ácido [Pd(II), Au(III), Hg(I) y Hg(II)], y tres en medio neutro [Ag(I), Cd(II) y Hg(II)]. A continuación discutiremos los resultados obtenidos al estudiar dichas fases sólidas, mediante diferentes técnicas experimentales.

5.3.5.1.-Medio ácido

5.3.5.1.A.-Sistema Pd(II)/C

Al hacer reaccionar PdCl₂ con la cafeína en medio ácido se ha obtenido un sólido pulverulento de color amarillo. La composición de este sólido responde a C₁₆H₂₀N₈O₄PdCl₂ y que por analogía con compuestos anteriores se le ha asignado la fórmula Pd(C₈H₉N₄O₂)₂Cl₂.

El espectro infrarrojo de esta fase sólida (Fig.4.55.a) presenta las siguientes bandas y asignaciones: a 3140 cm⁻¹ ν(=CH); a 2960 cm⁻¹ ν(CH₃); a 1710 cm⁻¹ y 1660 cm⁻¹ ν(C=O); a 1605 cm⁻¹ ν(C=C) y a 1550 cm⁻¹ ν(C=N). La posición de las bandas correspondientes a ν(C=O) aparecen desplazadas 10 cm⁻¹ hacia mayor número de onda, con respecto a su posición en la cafeína libre.

Al igual que en compuestos anteriores que contenían átomos de cloro, se ha procedido a registrar el espectro I.R. del

$\text{Pd}(\text{C})_2\text{Cl}_2$ dispersado en polietileno, obteniéndose así el espectro de la figura 5.48.

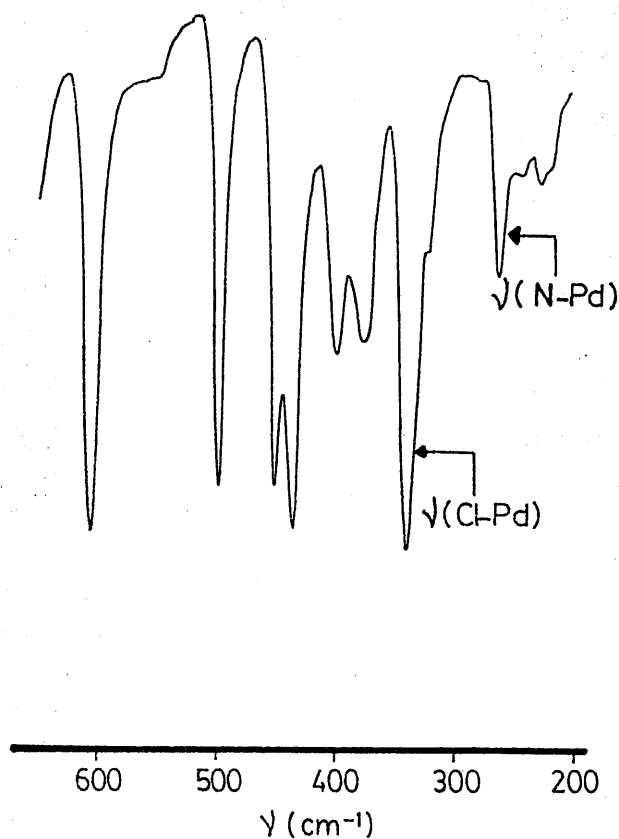


Figura 5.48.-Espectro i.R. del $\text{Pd}(\text{C})_2\text{Cl}_2$, dispersado en polietileno.

La comparación entre dicho espectro y el de la cafeína en iguales condiciones, ha permitido observar la presencia de dos bandas nítidas a 340 cm^{-1} y 260 cm^{-1} , así como la presencia de un hombro a 320 cm^{-1} . Estas bandas se han asignado a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ y $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ en complejos plano-cuadrado. La existencia del hombro a 320 cm^{-1} puede asignarse a la segunda banda $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ en complejos plano-cuadrados de tipo cis, aunque este hecho debería estar complementado con la aparición de otra nueva banda correspondiente a la segunda vibración $\nu(\text{Pd}-\text{N})$, la cual no se observa claramente. Todos estos hechos permiten proponer para el

sólido aislado una estructura plano-cuadrada, en la que el ión Pd(II) estaría unido a dos moléculas de cafeína y dos iones cloruro

Esta suposición se ha confirmado a partir de las medidas de susceptibilidad magnética realizadas sobre dicho compuesto, ya que los datos obtenidos han mostrado que el compuesto es diamagnético.

El espectro de absorción de una disolución acuosa de Pd(C)₂Cl₂, presenta dos bandas de absorción (Fig.4.55.c) con máximos a 204nm y 270nm, los cuales se han asignado a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El espectro de ¹H-RMN del dicloro bis(cafeína)paldio(II) no presenta variación alguna con relación al espectro de H-RMN de la teofilina libre, a excepción de la señal a 3,40 ppm que corresponde al H₂O que acompaña al DMSO-d₆. La igualdad entre ambos espectros puede justificarse considerando que al disolver el compuesto se produce la liberación de cafeína (hubo que calentar para disolver).

Finalmente, en las figuras 4.55.d y 4.55.e se han indicado los diagramas de C.D.S. y A.T.G. del complejo de Pd(II) aislado. En el diagrama de A.T.G. se observan dos efectos de pérdida de peso, el primero de ellos muy intenso y centrado a 320°C en la curva de D.T.G. y el segundo más atenuado y que finaliza a 500°C. A esta última temperatura la pérdida de peso es del 78,1%, la cual se ha asignado a la eliminación de los dos átomos de cloro y posterior pirólisis de las moléculas de cafeína y formación de PdO. La pérdida de peso calculada teóricamente suponiendo este proceso es del 78,35%, prácticamente coincidente

con el valor experimental.

En el diagrama de C.D.S. la eliminación de los dos átomos de cloro es la responsable del efecto endotérmico centrado a 320°C. Del área del mismo se ha calculado la energía necesaria para dicha deshalogenación ($\Delta H=228,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Este valor indica una fuerte interacción entre los iones cloruro y el Pd(II). El producto deshalogenado descompone rápidamente dando lugar al intenso efecto exotérmico centrado a 451°C y al que va asociada una energía de 1559 KJ.mol^{-1} .

Según cuanto acabamos de exponer en el presente apartado, el sólido aislado del sistema Pd(II)/C, en medio ácido, es un complejo de Pd(II) de geometría plano-cuadrada (probablemente el isómero *cis*), en el que dicho ión se encuentra unido a dos moléculas de cafeína mediante los átomos de nitrógeno en posición nueve y a dos iones cloruro, según se indica en la figura 5.49.

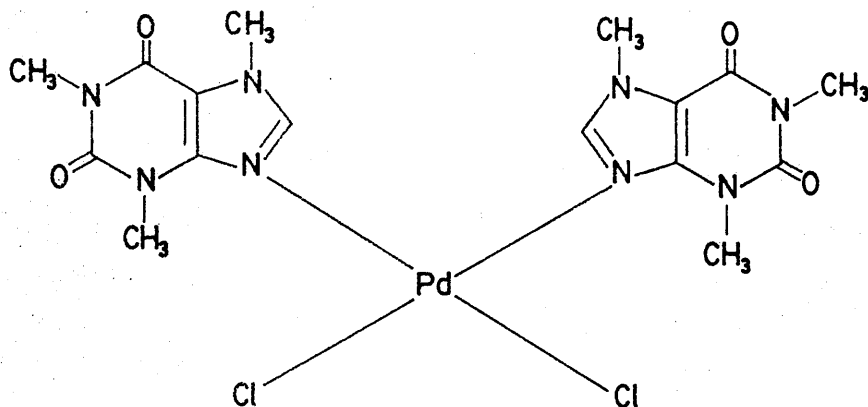


Figura 5.49.-Posible estructura del cis-dicloro-bis(cafeína)Pd(II)

5.3.5.1.B.-Sistema Au(III)/C

En medio HCl la reacción del HAuCl_4 , con la cafeína da

lugar a la precipitación de un sólido constituido por cristales aciculares amarillos, solubles en agua, y cuyos datos analíticos permiten proponer para el mismo una composición de $C_8H_{15}N_4O_4$ $AuCl_4$, de la que ha podido deducirse la siguiente fórmula:
 $[C_8H_{11}N_4O_2][AuCl_4] \cdot 2H_2O$.

El espectro infrarrojo de este compuesto (Fig.4.56.a) presenta a 3460 cm^{-1} una banda ancha que se ha asignado a $\nu(OH)$ de agua; asimismo, en el intervalo comprendido entre 3200 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} aparecen varias bandas débiles, que se pueden asignar a $\nu(CH) + \nu(NH)$. A 1710 cm^{-1} y 1675 cm^{-1} aparecen dos bandas asignables a $\nu(C=O)$ que están desplazadas hacia mayor número de onda, 10 y 20 cm^{-1} , respectivamente, en relación con su posición en la cafeína libre. A 1650 cm^{-1} aparece una banda debida a $\nu(OH)$ de agua.

A partir de 1650 cm^{-1} , el espectro del $(CH^+)[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ es análogo al del clorhidrato de cafeína y muy diferente al de la cafeína, lo cual viene a confirmar el hecho de que esta base se encuentra protonada en el compuesto aúrico aislado.

Finalmente, en la zona comprendida entre 600 cm^{-1} y 200 cm^{-1} , el espectro infrarrojo del $[CH^+][AuCl_4] \cdot 2H_2O$ presenta una banda a 355 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(Au-Cl)$, en la agrupación plano-cuadrada $[AuCl_4]^-$.

El espectro de 1H -RMN del tetracloroaurato(III) de cafeínico dihidrato no presenta variación alguna con relación al espectro de 1H -RMN de la cafeína libre (no hay desplazamientos en las señales). Este hecho es difícil de justificar ya que, como consecuencia de la protonación en N_9 , debería producirse un desplazamiento, hacia campo más bajo, de la señal correspondiente

al átomo de hidrógeno unido a C_8 (hecho que tampoco se ha observado al registrar el espectro de 1H -RMN del clorhidrato de cafeína). La inexistencia de este desplazamiento se podría justificar considerando que las moléculas de agua que acompañan al $DMSO-d_6$ pueden entrar en competencia con el átomo de nitrógeno en nueve para retener el protón, lo que conduciría a la liberación al medio de cafeína.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (Fig. 4.56.c) de una disolución acuosa del tetracloroaurato(III) de cafeína dihidrato, presenta dos máximos de absorción a 210nm y 275nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del tetracloroaurato(III) de cafeína dihidrato aparecen indicados en las figuras 4.56.d y e. En el diagrama de A.T.G. se observa un efecto de pérdida de peso, centrado a $80^\circ C$, en el diagrama de D.T.G. y en el que se elimina un 5,9% del peso inicial de muestra. Este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente suponiendo que se produce la total deshidratación del compuesto (6,32%); el hecho de que se produzca esta deshidratación a tan baja temperatura indica que las dos moléculas de agua son de cristalización. En el diagrama de C.D.S., este proceso es el causante del efecto endotérmico centrado a $75^\circ C$, a partir de cuya área se ha calculado la entalpía de deshidratación, que resultó ser de $\Delta H_{des} = 96 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

El producto anhidro es estable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y $200^\circ C$; a esta última temperatura se inicia un nuevo efecto de pérdida de peso que finaliza a $270,2^\circ C$ y en el que se produce una pérdida acumulada de peso del 31,0%, valor que está en buena concordancia con el

calculado teóricamente si se eliminan los cuatro átomos de cloro (31,24%). Si esto fuese cierto, el diagrama de C.D.S. debería presentar un nuevo efecto endotérmico, como sucede en la realidad, ya que en la figura 4.56.d, presenta a 221°C un nuevo efecto endotérmico, de cuya área se ha calculado la energía necesaria para este proceso de deshalogenación, que resultó ser $\Delta H=133 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Este bajo valor hay que tomarlo con ciertas reservas ya que el efecto endotérmico correspondiente al proceso de deshalogenación, está enmascarado por el intenso exotérmico debido a la descomposición pirolítica (ambos efectos ocurren en un intervalo muy pequeño de temperatura, no estando por tanto bien resuelto). Una vez eliminados los cuatro átomos de cloro, el compuesto resultante sufre un proceso pirolítico, que finalmente conduce a la formación de Au^0 para temperaturas superiores a 660°C.

La estructura de este compuesto tetracloroaurato de cafeíno dihidrato es análoga a las ya indicadas para los compuestos del mismo tipo de teofilina, teobromina y 3,8-dimetilxantina.

5.3.5.1.C.-Sistema Hg(II)/C

En medio HCl, la reacción del HgCl_2 con la cafeína, ha permitido aislar unos cristales prismáticos incoloros, solubles en agua y de composición $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_3$, a partir de la cual se ha establecido la fórmula $|\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2||\text{HgCl}_3|$.

Los datos obtenidos en el estudio de esta fase sólida aparecen indicados en la figura 4.57, en la que se puede observar que el espectro infrarrojo es muy parecido al del clorhidrato de cafeína (Fig.5.5o), lo que indica que en dicho compuesto la

cafeína se encuentra protonada.

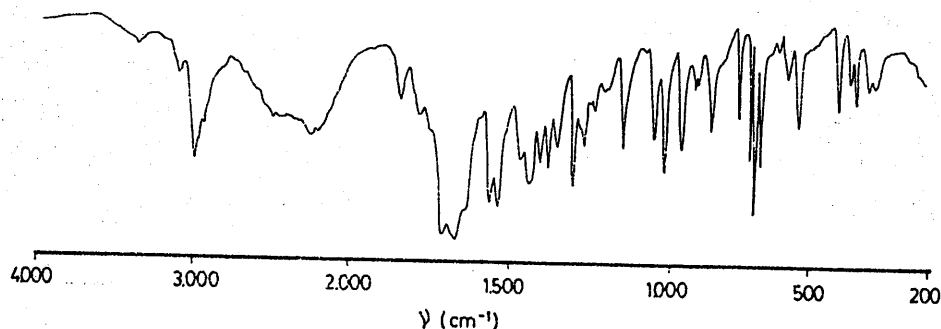


Figura 5.50.-Espectro I.R. del clorhidrato de cafeína en BrK.

En el espectro infrarrojo de la figura 4.57 aparece a 3080 cm^{-1} una banda intensa que se ha asignado a $\nu(\text{N}_\text{C}-\text{H})$, banda que aparece a 3000 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del clorhidrato de cafeína; la diferencia entre ambos valores del número de onda se debe a la existencia de enlaces de hidrógeno en dicho clorhidrato tal, y como puede observarse en el espectro I.R. de la figura 5.49 (zona comprendida entre 2800 cm^{-1} y 2000 cm^{-1}).

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparecen en ambos espectros a 1720 y 1670 cm^{-1} ; encontrándose desplazadas hacia mayores valores del número de onda en relación con el espectro infrarrojo de la cafeína (Fig.4.5.a). En lo concerniente a la posición de las bandas asignables a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, estas aparecen a 1570 y 1540 cm^{-1} respectivamente. Finalmente en la zona comprendida entre 600 y 200 cm^{-1} (Fig.5.51) el espectro infrarrojo de una muestra de $[\text{CH}^+][\text{HgCl}_3^-]$ dispersada en polietileno de pureza espectroscópica, presenta una nueva banda a 265 cm^{-1} , de acuerdo con la

bibliografía (145), que se ha asignado a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$, para compuestos en los que el anión tricloromercuriato, se dispone en cadenas lineales formadas por octaedros $[\text{HgCl}_6]^{4-}$ distorsionados tetragonalmente, que comparten dos aristas y vértices con las cadenas contiguas. Esta disposición da lugar a una estructura laminar análoga a la que presenta el $-\text{NH}_4[\text{HgCl}_3]$ y que presenta igualmente el $[\text{TH}_2^+][\text{HgCl}_3]$.

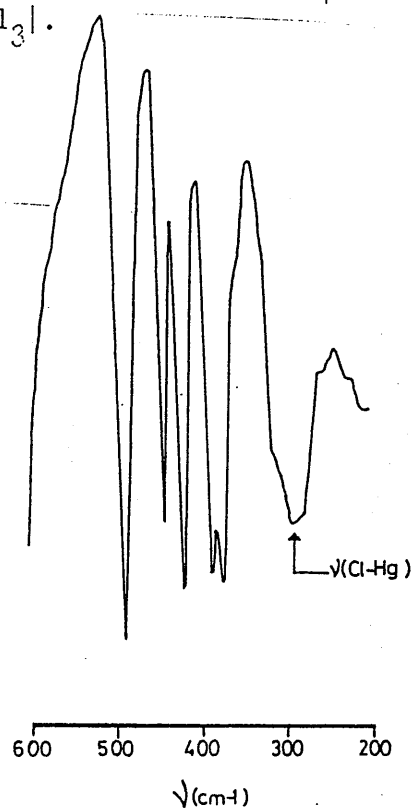


Figura 5.51.-Espectro I.R. del $[\text{CH}^+][\text{HgCl}_3]$, en polietileno.

El espectro de absorción en las zonas del ultravioleta y visible de una muestra sólida del compuesto objeto de estudio presenta una banda de absorción a 240nm con hombro a 270nm, asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En lo que respecta al espectro de ^1H -RMN del $[\text{CH}^+][\text{HgCl}_3]$ no se han observado variaciones en relación con el

espectro de ^1H -RMN de la cafeína libre, hecho que puede justificarse en la misma forma que la indicada anteriormente.

En cuanto a la estabilidad térmica, el $[\text{CH}^+][\text{HgCl}_2^-]$ es estable hasta 165°C , temperatura a la que comienza un único e intenso efecto de pérdida de peso que finaliza a 305°C con la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Este proceso de pérdida de peso, aparece en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.57.d como dos efectos, uno endotérmico centrado a 197°C , seguido inmediatamente de un intenso efecto exotérmico a 230°C . El efecto endotérmico se ha asignado a la fusión de la muestra (como se ha podido comprobar experimentalmente) y el exotérmico a la pirólisis del resto orgánico.

5.3.5.1.D.-Sistema $\text{Hg}_2(\text{II})/\text{C}$

Un sólido cristalino acicular e incoloro, se obtiene en medio ácido (HNO_3) al hacer reaccionar el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ con la cafeína. La composición del mismo, deducida a partir de sus datos de análisis químico, es $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Hg}_2$, para el que se ha propuesto la fórmula $\text{Hg}_2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2$.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de esta fase sólida se han indicado en la figura 4.58.

El espectro infrarrojo de dicha figura es análogo al de la cafeína, con la excepción de las bandas que aparecen a 1360 cm^{-1} y 810 cm^{-1} , que se han asignado a las vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, del grupo nitrato no coordinado. La semejanza entre ambos espectros I.R. viene a confirmar la unión de la cafeína al ión $\text{Hg}_2(\text{II})$ en forma molecular, utilizando para ello el par electrónico del átomo de nitrógeno en posición nueve.

El espectro de ^1H -RMN de este sólido disuelto en DMSO-d_6 presenta señales a 3,25 ppm ($\text{N}_7\text{-CH}_3$), 3,45 ppm ($\text{N}_3\text{-CH}_3$), 3,90 ppm ($\text{N}_1\text{-CH}_3$) y 7,95 ppm ($\text{C}_8\text{-H}$), ninguna de las cuales ha experimentado variación con relación a su posición en el espectro de ^1H -RMN de la cafeína. Este hecho puede justificarse por una descomposición del compuesto al calentarse en DMSO-d_6 .

En la zona del ultravioleta, el espectro de reflectancia difusa (Fig.4.58.c) de una muestra sólida de $\text{Hg}_2(\text{C})_2(\text{NO}_3)_2$, presenta dos bandas de absorción, con máximos a 200nm y 264nm asignables a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

Finalmente, el estudio de la estabilidad térmica del $\text{Hg}_2(\text{C})_2(\text{NO}_3)_2$ ha permitido obtener los diagramas de C.D.S. y A.T.G., que aparecen indicados en las figuras 4.58.d y e. El diagrama de A.T.G. muestra dos efectos de pérdida de peso algo solapados, que comienzan a 205°C y finalizan a 550°C, con la total desaparición de la muestra puesta inicialmente en el crisol. El primero de los citados efectos de pérdida de peso va asociado en el diagrama de C.D.S. al efecto endotérmico asimétrico centrado a 234°C; dicho efecto se ha asignado, a la vista del correspondiente diagrama de C.D.S. para la cafeína, a la eliminación de las dos moléculas de cafeína que se encuentran en el compuesto aislado, ya que dichas moléculas, en el caso de la cafeína libre, se eliminan a 235,3°C (la energía asociada a dicho efecto es $\Delta\text{H}=86,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Este hecho indica las moléculas de cafeína en este compuesto se hallan muy débilmente unidas al ión $\text{H}_2(\text{II})$.

Una vez finalizado el efecto endotérmico, el diagrama de C.D.S. de la figura 4.58.d presenta una serie de efectos exotérmicos que se han asignado a la descomposición de los grupos

nitrato.

A la vista de los resultados se puede sugerir que el compuesto aislado sería del tipo $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)$ en el que las dos moléculas de cafeína estarían débilmente unidas. Por otra parte, como se dispone de un elevado número de cristales de esta fase sólida se pretende determinar su estructura cristalina mediante técnicas de difracción de R-X.

5.3.5.2.-Medio neutro

5.3.5.2.A.-Sistema Ag(I)/C

Al hacer reaccionar AgNO_3 y cafeína en medio acuoso sin control del pH, se obtuvo un sólido de color blanco y de composición $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_5\text{Ag}$, a partir de la cual se puede indicar para el compuesto la fórmula $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)]\text{NO}_3$.

Los datos espectroscópicos, termogravimétricos y calorimétricos se encuentran recogidos en la figura 4.59.

A partir de la figura 4.59.a y de la 4.5 se puede observar que los espectros del complejo $(\text{AgC})\text{NO}_3$ y el de la cafeína libre, son iguales con la excepción de las tres bandas que aparecen centradas a 2380 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} y 820 cm^{-1} en el espectro del $(\text{CAg})\text{NO}_3$, características del ión nitrato no coordinado. Teniendo en cuenta la fórmula molecular del complejo aislado y que la cafeína tiene metiladas las posiciones 1,3 y 7, ésta sólo podrá unirse al ión Ag^+ a través del átomo de nitrógeno de la posición nueve, lo que estaría de acuerdo con los datos de infrarrojo y con la unión $\text{N}_9\text{-Ag}$, que es bastante débil.

El espectro de ^1H -RMN del complejo $[\text{AgC}]\text{NO}_3$ disuelto en DMSO-d_6 presenta cuatro señales: a 3,25 ppm (metilo en posición uno), 3,45 ppm (metilo en posición tres), 3,90 ppm (metilo en posición siete) y 7,95 (protón unido al C_8). Estas señales no presentan desplazamiento respecto al espectro de la cafeína libre, lo que nos induce a pensar que la unión Ag-N_9 se rompe al disolver el complejo en DMSO-d_6 (se calentó para disolver, dejando cafeína libre).

El estudio térmico del $(\text{AgC})\text{NO}_3$ se ha realizado a partir de los diagramas de A.T.G. y C.D.S. que aparecen en las figuras 4.59.e y d. El diagrama termogravimétrico indica que el complejo aislado es anhidro y estable térmicamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 40-255°C. A partir de esta última temperatura comienza una rápida descomposición que finaliza a 450°C; la pérdida acumulada de peso calculada para esta descomposición corresponde al 70,9%. Este valor está en perfecto acuerdo con el calculado teóricamente si se supone que la descomposición térmica del $(\text{AgC})\text{NO}_3$ conduce a plata metálica (70,37%).

El diagrama de C.D.S. del complejo presenta tres efectos: uno endotérmico y dos exotérmicos. El efecto endotérmico, centrado a 253°C se ha asignado a la fusión del compuesto. La energía correspondiente al mencionado efecto endotérmico, no ha podido calcularse debido al solapamiento de éste con el siguiente efecto exotérmico.

Una vez fundido, el complejo experimenta una rápida descomposición responsable del efecto exotérmico que aparece centrado a 261°C en el diagrama de C.D.S. El calor liberado en esta descomposición, calculado a partir del área de dicho efecto

resultó ser de $317,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Al final de este primer proceso de descomposición se formaría Ag_2O , que en las condiciones experimentales se reduce a plata metálica a la temperatura de 411°C . Dicha reducción debería estar asociada a un efecto endotérmico en el diagrama de C.D.S. y, sin embargo, no sucede así, sino que dicho diagrama presenta un efecto exotérmico centrado a 411°C ; este podría deberse a que, en las condiciones en las que se formara el Ag_2O estaría en contacto con carbón procedente de la descomposición de la cafeína, el cual arderá en última instancia para dar CO_2 . Este proceso es exoenergético y compensaría sobradamente la energía necesaria para la reducción del Ag_2O .

A la vista de los resultados obtenidos, podemos indicar que la unión del ión Ag(I) a la cafeína se realiza a través del átomo de nitrógeno en posición nueve. La unión Ag -cafeína parece ser muy débil, al no haber desplazamientos apreciables en su espectro respecto al de la cafeína libre. La geometría del complejo probablemente será de tipo lineal.

5.3.5.2.B.-Sistema Cd(II)/C

En medio acuoso sin control del pH, y siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.5.2.B, se ha obtenido un sólido pulverulento de color blanco, soluble en agua, cuya composición responde a $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4\text{CdCl}_2$, la cual permite proponer para dicha fase sólida la fórmula $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$.

El espectro infrarrojo del $\text{Cd(C)}_2\text{Cl}_2$, es análogo al de la cafeína libre, por lo que en este caso (Fig.4.60.a) la única información que suministran es que en el compuesto aislado existe cafeína y ésta debe hallarse unida débilmente y en forma molecular al ión Cd(II) . En la zona baja del espectro obtenido

utilizando polietileno como dispersante (Fig.5.52), se observa una nueva banda a 225 cm^{-1} , la cual no aparece en la cafeína libre; esta banda se ha asignado a $\nu(\text{Cd-Cl})$, ya que las vibraciones de tensión correspondientes a $\nu(\text{Cd-N})$ deben aparecer por debajo de 200 cm^{-1} (125).

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ (Fig.4.60.b) es idéntico al de la cafeína, hecho que puede explicarse tal y como se ha indicado en el apartado anterior.

El espectro de absorción de una disolución acuosa del $\text{Cd}(\text{C})_2\text{Cl}_2$ presenta dos bandas de absorción con máximos a 206nm y 271nm , que corresponde a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

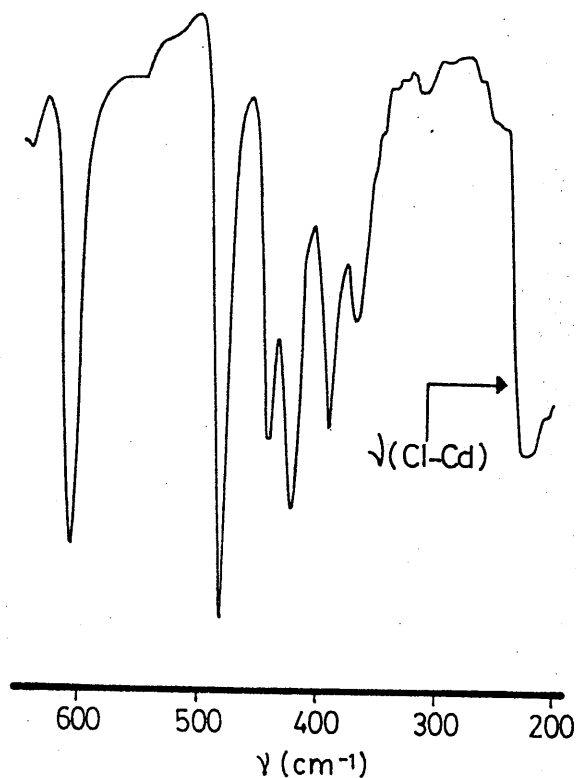


Figura 5.52.-Espectro I.R. del $\text{Cd}(\text{C})_2\text{Cl}_2$, en polietileno.

Por último, los diagramas de C.D.S. y A.T.G. (Figs.4.60.d y e), nos indican que la descomposición del compuesto aislado transcurre en tres etapas, ya que se observan tres picos en el diagrama de D.T.G., que se corresponden con otros tres efectos endotérmicos en el diagrama de C.D.S. Al final del tercer efecto de pérdida de peso se ha eliminado el 68,1% de la muestra puesta inicialmente, valor que concuerda con el calculado teóricamente si se supone que el producto final de la pirólisis a 500°C es CdCl_2 (67,90%).

Para los tres efectos endotérmicos más marcados que aparecen en el diagrama de C.D.S., no hemos logrado aún encontrar justificación.

5.3.5.2.C.-Sistema Hg(II)/C

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.5.2.C, al reaccionar el HgCl_2 con la cafeína, se han aislado unos cristales filiformes de color blanco, solubles en agua. La composición de este sólido es $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{HgCl}_2$, que corresponde a una fórmula del tipo $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)\text{HgCl}_2$.

Los resultados obtenidos al estudiar esta fase sólida aparecen indicados en la figura 4.61. El espectro I.R. que muestra dicha figura es idéntico al de la cafeína, con la única diferencia de la banda que aparece a 345 cm^{-1} , y que se observa más claramente a 350 cm^{-1} , en el espectro I.R. de dicho compuesto

dispersado en polietileno (Fig. 5.53)

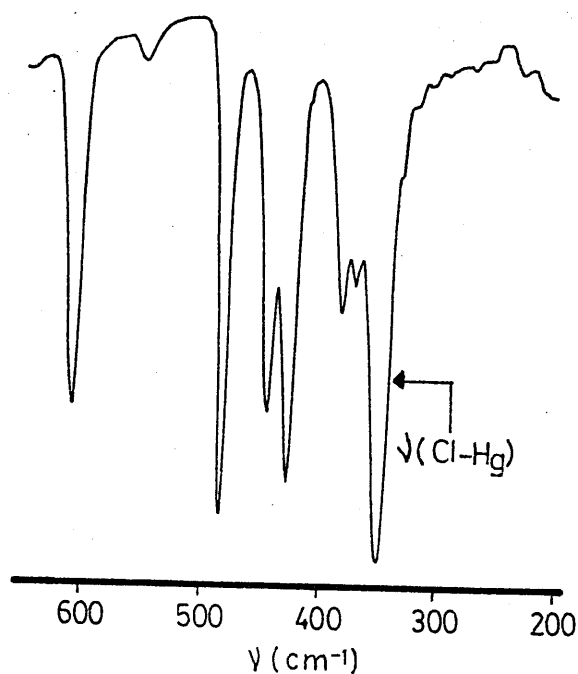


Figura 5.53. Espectro I.R. del $(\text{C})\text{HgCl}_2$, en polietileno.

Esta banda se ha asignado a $\nu(\text{Hg-Cl})$ (125), y aparece en el HgCl_2 sólido para valores del número de onda comprendidos entre 368 cm^{-1} - 379 cm^{-1} ; el desplazamiento hacia menor número de onda de esta banda en el compuesto aislado, puede explicarse, en base a la unión de la cafeína al Hg(II) , hecho que daría lugar a un debilitamiento del enlace Hg-Cl y, por tanto, un desplazamiento de la banda hacia menor número de onda.

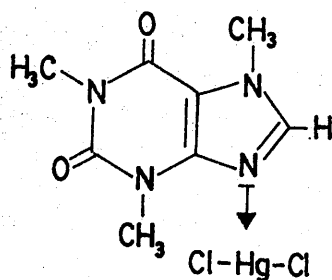
La igualdad entre los espectros $^1\text{H-RMN}$ de la cafeína y del $(\text{C})\text{HgCl}_2$, al igual que en el resto de los compuestos de cafeína ya discutidos, se manifiesta también en relación con el

espectro de ^1H -RMN de la cafeína libre; lo cual puede interpretarse en el sentido ya indicado anteriormente.

El espectro de reflectancia difusa en la zona del ultravioleta de una muestra sólida de $(\text{C})\text{HgCl}_2$, presenta una ancha banda de absorción centrada a 260nm, en la que estarían englobadas las dos bandas de absorción que presentan todos estos compuestos y que se han asignado a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El diagrama de A.T.G. de este compuesto (Fig.4.61.e), presenta un único efecto de pérdida de peso centrado a 265°C, que termina a 310°C en el que se elimina toda la muestra. Esto no es de extrañar, ya que tanto la cafeína libre como el HgCl_2 (temperatura de sublimación 276°C) se eliminan a temperaturas de este orden cuando se calientan independientemente a la misma velocidad programada que la empleada para la obtención de este diagrama. Por otra parte, el diagrama de C.D.S. presenta, centrado a 241°C, un intenso efecto exotérmico, precedido de un ancho efecto endotérmico análogo al que se presenta en el proceso de vaporización de la cafeína. La presencia de este efecto exotérmico viene a confirmar la existencia del $(\text{C})\text{HgCl}_2$ como nuevo compuesto, ya que tanto la cafeína como el HgCl_2 presentan en sus diagramas individuales de C.D.S. sólo efectos endotérmicos.

A la vista de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la naturaleza y forma cristalina del sólido, pensamos que el mismo pudiera estar formado por asociaciones discretas (cafeína \rightarrow HgCl) del tipo:



(5.IX)

Aunque tampoco habría que descartar una posible estructura polimérica, con un ion de cloruro puente en geometría tetraédrica.

5.3.6.-COMPUESTOS METALICOS DE 1,3,8-TRIMETILXANTINA

Un total de ocho fases sólidas que contienen a los iones Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Zn(II), Cd(II) y Hg(II), se han aislado al hacer reaccionar la 1,3,8-trimetilxantina con dichos iones en medio ácido, neutro y básico.

5.3.6.1.-Medio ácido

5.3.6.1.A.-Sistema Pd(II)/TMH

En medio HCl 0,25N, la reacción entre el PdCl₂ y la 1,3,8-trimetilxantina da lugar a un sólido cristalino de color amarillo, insoluble en agua y de composición C₁₆H₂₄N₈O₆PdCl₂·2H₂O.

Las bandas más significativas del espectro infrarrojo de este compuesto aparecen a: 3630 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ y 3535 cm^{-1} $\nu_{\text{f}}(\text{OH})$; 3370 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$ libre y 3110 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$ asociado; 2960 cm^{-1} (CH_2); 1710 cm^{-1} y 1665 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1615 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$ y 1570 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$. En la zona baja del espectro I.R. obtenido utilizando polietileno como dispersante (Fig.5.54) se observa una nueva banda (con respecto al espectro del TMH libre) centrada a 335 cm^{-1} , con un hombro a 325 cm^{-1} ; esta banda se ha asignado a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$.

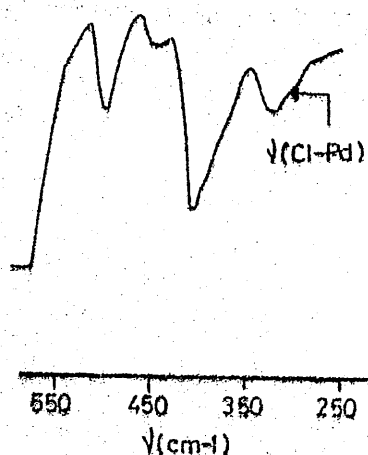


Figura 5.54.-Espectro I.R. del $\text{Pd}(\text{TMH})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en polietileno.

La presencia de bandas de absorción debidas a $\nu(\text{NH})$, indica que en este compuesto, el TMH se coordina en forma molecular, posiblemente a través del átomo de nitrógeno en posición nueve. Por otra parte, la existencia de la banda a 335 cm^{-1} , indica que dicho compuesto presenta una estructura plano-cuadrada, y que si se tiene en cuenta la presencia del hombro a 325 cm^{-1} podría ser de tipo cis.

El espectro de ^1H -RMN del $\text{Pd}(\text{TMH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig.4.62.b), presenta a 2,4 ppm una señal asignable al grupo metilo unido a C_6 ; a 3,30 ppm (H_3-CH_3) y a 3,50 ppm (N_1-CH_3), no observándose la señal correspondiente al grupo NH. La posición de

estas señales coincide con las que presenta el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del TMH en DMSO-d_6 , lo cual puede ser debido a que en las condiciones experimentales de registro del citado espectro (fuerte calentamiento) se puede producir la ruptura del enlace $\text{N}_\text{C}-\text{Pd}$, liberando TMH al medio.

En la zona del ultravioleta el espectro de absorción de una disolución acuosa del sólido objeto de estudio, presenta dos bandas de absorción con máximos a 207nm y 270nm, que se han asignado a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$ en el ligando.

Las medidas magnéticas realizadas sobre este sólido han venido a confirmar su naturaleza plano-cuadrada, ya que el citado sólido no presenta carácter paramagnético.

El $\text{Pd}(\text{TMH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se deshidrata totalmente, según el diagrama de A.T.G. (Fig.4.61.d), perdiendo sus dos moléculas de agua en el intervalo de temperaturas comprendido entre 70°C - 150°C ; la pérdida de peso que se produce en este intervalo es del 6,4% (valor calculado teóricamente 5,99%). En el diagrama de C.D.S. el proceso de deshidratación da lugar a un efecto endotérmico centrado a 80°C . La energía necesaria para esta deshidratación es de $94,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

El compuesto anhidro permanece estable térmicamente hasta 290°C , temperatura a la que se inicia un nuevo efecto de pérdida de peso, que engloba a varios efectos y que termina a 400°C . Para este intervalo de temperaturas el diagrama de C.D.S. presenta dos efectos endotérmicos centrados a 315°C y 335°C ; el primero de ellos se ha asignado a la fusión de la muestra. A partir del área del citado efecto, se ha calculado la entalpía de fusión ($\Delta H_f = 26,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$). El segundo efecto endotérmico, centrado a

335°C, se ha asignado a la eliminación de los dos átomos de cloro que contiene el compuesto; la energía necesaria para este proceso de deshalogenación es de 144,3 KJ.mol⁻¹, valor análogo al encontrado para la eliminación de los dos átomos de cloro del Pd(TBH)₂Cl₂.

El producto, una vez deshalogenado, descompone rápidamente, dando lugar al efecto exotérmico centrado a 410°C y al que va asociada una energía de 2122 KJ.mol⁻¹. Al final del proceso pirolítico, la pérdida acumulada de peso, calculada experimentalmente es del 80,4%, y corresponde a PdO; el valor calculado teóricamente suponiendo que el producto de la pirólisis es PdO es 79,65%, que está en muy buen acuerdo con el calculado experimentalmente.

El conjunto de la información obtenida sobre el producto aislado, y que se ha discutido en el presente apartado, permite proponer con ciertas reservas para el mismo una estructura del tipo cis-dicloro-bis(1,3,8-trimetilxantino)paladio(II)dihidrato.

5.3.6.1.B.-Sistema Au(III)/TMH

En medio ácido el HAuCl₄ reacciona con la 1,3,8-trimetilxantina para dar unos cristales de color amarillo, solubles en agua y que presentan una composición C₈H₁₅N₄O₄AuCl₄, de la que se ha deducido la fórmula (C₈H₁₁N₄O₂)|AuCl₄|.2H₂O.

El espectro infrarrojo de este sólido (Fig.4.63.a), presenta a 3560 cm⁻¹ y 3415 cm⁻¹, dos bandas, que se han asignado a ν_{as}(OH) y ν_s(OH) de agua, respectivamente. En la zona

comprendida entre 3220 cm^{-1} y 2600 cm^{-1} aparecen varias bandas, que se pueden asignar a $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{CH}_3)$. Asimismo, el espectro infrarrojo indica la existencia de puentes de hidrógeno en el citado compuesto.

A 1715 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} aparecen dos bandas que se han asignado a $\nu(\text{C}=\text{O})$. La banda que aparece a 1650 cm^{-1} se ha asignado a $\delta_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$, mientras que las que aparecen a 1610 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} se han asignado a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, respectivamente, hallándose desplazadas hacia número de onda superiores a los que se encontraban en el espectro I.R. del TMH libre. Esto se ha observado siempre que estas bases púricas se unen a un ión metálico en forma protonada.

En la zona de $600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ (Fig.5.55) el espectro infrarrojo obtenido utilizando polietileno como dispersante, presenta a 355 cm^{-1} una banda, típica de $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ en $[\text{AuCl}_4]^-$ (143).

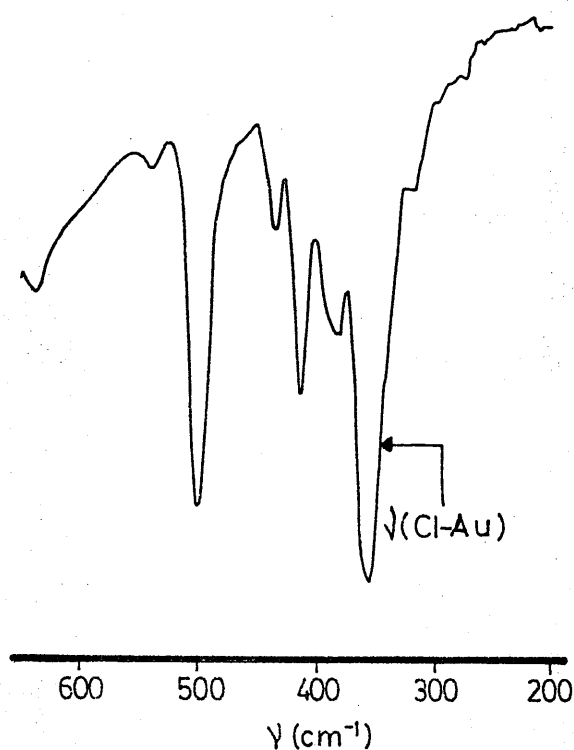


Figura 5.55.-Espectro I.R. del $[\text{TMH}_2^+][\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El espectro de ^1H -RMN del compuesto objeto de estudio, no presenta variación alguna con relación al espectro de ^1H -RMN del TMH libre, excepto por la señal a 4.85 ppm asignable al agua del compuesto. El hecho de que no se desplace la señal correspondiente a los protones del grupo metilo en C_8 , se puede justificar de la misma forma que la ya indicada para el compuesto análogo de cafeína.

Las medidas magnéticas indican que este compuesto es diamagnético, lo que implica una estructura plano-cuadrada del $|\text{AuCl}_4|^-$.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (Fig. 4.63.c), de una disolución acuosa del tetracloroaurato de 1,3,8-trimetilxantínico dihidrato, presenta dos bandas de absorción con máximos a 205nm y 268nm, correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En las figuras 4.63.d y e, aparecen indicados los diagramas de C.D.S. y A.T.G. del $|\text{TMH}_2^+||\text{AuCl}_4|.2\text{H}_2\text{O}$. La curva de A.T.G. presenta, en el intervalo de 90-155°C, un efecto de pérdida de peso, asociado en el diagrama de C.D.S. a un efecto endotérmico, centrado a 106°C, en el que se elimina el 6,2% de la muestra original y que se ha asignado a la deshidratación total del compuesto (la pérdida de peso calculada teóricamente es del 6,32%). La energía necesaria para esta deshidratación resultó ser de 68,5 KJ.mol^{-1} .

El compuesto anhidro empieza su descomposición a 210°C, con un primer efecto de pérdida de peso centrado a 255°C en la curva de D.T.G.; en dicho efecto se produce una pérdida acumulada de peso del 30,9%, el cual está en perfecto acuerdo con el calculado teóricamente y se supone la eliminación de los cuatro átomos de cloro (31,24%). Este proceso viene indicado en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.62.d, por el efecto asimétrico centrado a 239°C, a partir de cuya área se ha calculado la entalpía de deshalogenación encontrándose para la misma el valor de $\Delta H_{des} = 126,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es relativamente bajo y semejante a la calculada para el proceso de deshalogenación del tetracloroaurato de cafeína. La descomposición del complejo continúa rápidamente dando lugar a los efectos exotérmicos centrados a 460°C y 550°C. Al final del proceso pirolítico el residuo que queda en el crisol portamuestras está constituido por Au⁰ (pérdida acumulada de peso experimental 65,25%; teórica 65,45%).

Toda la información obtenida en el estudio de la fase sólida aislada del sistema Au(III)/TMH, viene a indicar que la misma presenta una estructura del tipo tetracloroaurato de 1,3,8-trimetilxantina dihidrato, en la que el anión tetracloroaurato, de naturaleza plano-cuadrada estaría estabilizado por el catión voluminoso TMH_2^+ . Las dos moléculas de agua de cristalización que posee el citado compuesto ayudarían a la estabilización de dicha estructura.

5.3.6.1.C.-Sistema Hg₂(II)/TMH

Al reaccionar en medio ácido HNO₃ el Hg₂(NO₃)₂ con el TMH se obtienen unos cristales prismáticos blancos insolubles en agua y dimetilsulfóxido, y cuya composición deducida de datos de análisis químico, responde a C₉H₉N₅O₅Hg₂, a partir de la cual se

ha deducido la fórmula $\text{Hg}_2(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)\text{NO}_3$, en la que cabe destacar el hecho de que el TMH se une al ión $\text{Hg}_2(\text{II})$ en forma aniónica. Sin embargo, este es un hecho que se ha observado ya anteriormente en el caso de los compuestos de $\text{Hg}_2(\text{II})$ con xantina, teofilina y 3,8-dimetilxantina.

En la figura 4.64.a se ha indicado el espectro infrarrojo del $\text{Hg}_2(\text{TM})\text{NO}_3$, en el que se puede observar la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{NH})$, hecho que viene a confirmar la naturaleza aniónica del TMH en el compuesto. Por otra parte, a 2950 cm^{-1} se observa una banda asignable a $\nu(\text{CH}_3)$. A 2420 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} y 835 cm^{-1} aparecen tres bandas características de compuestos en los que existen iones nitrato no coordinados.

Las posiciones de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparecen a 1690 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , encontrándose desplazadas hacia menor número de onda en relación con su posición en el TMH libre. A 1600 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, que están desplazadas ambas 10 cm^{-1} hacia número de onda más bajo, lo que suele suceder cuando estas bases se coordinan en forma aniónica. Por lo demás el espectro de la figura 4.64.a es semejante al del TMH.

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ del $\text{Hg}_2(\text{TM})\text{NO}_3$, no ha podido ser obtenido debido a que al intentar disolver el citado compuesto en DMSO-d_6 , se produce su descomposición, dando lugar a un precipitado de color negro, posiblemente debido a la precipitación del Hg^0 por un proceso de dismutación.

En la zona $\nu(\text{C}=\text{O})$ se observó la absorción de

una disolución acuosa de $\text{Hg}_2(\text{TM})\text{NO}_3$, presenta dos bandas de absorción con máximos a 204 y 268nm, ambos correspondientes a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

En lo que respecta a la estabilidad térmica del compuesto $\text{Hg}_2(\text{TM})\text{NO}_3$, su diagrama de A.T.G. indica que es estable térmicamente en el intervalo comprendido entre 35 y 225°C; a esta última temperatura comienza a perder peso el compuesto en dos etapas rápidas y una más lenta, que finaliza a 700°C con la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Estos procesos de pérdida de peso van acompañados en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.64.d, por dos efectos exotérmicos, centrados a 273°C y 282°C, que pueden asignarse a la pirólisis de los iones nitrato y a la combustión de resto orgánico.

Según cuanto acabamos de exponer, la geometría más probable para la molécula de $\text{Hg}(\text{TM})\text{NO}_3$, sería lineal distorsionada.

5.3.6.2.-Medio neutro

5.3.6.2.A.-Sistema $\text{Ag}(1)/\text{TMH}$

En medio acuoso, sin control del pH, la reacción del AgNO_3 con la 1,3,8-trimetilxantina, ha permitido aislar un sólido pulverulento de color blanco insoluble en agua, y de composición $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$, del tipo de los obtenidos para teofilina, 3,8-dimetilxantina y teobromina.

En la figura 4.65 aparecen indicados todos los resultados obtenidos al estudiar, mediante las técnicas descritas en el capítulo III, dicha fase sólida.

El espectro I.R. del AgTM, no presenta bandas que puedan ser asignadas a $\nu(\text{NH})$, lo que viene a confirmar la naturaleza aniónica del TMH en dicho compuesto; por otra parte, a 2960 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} aparecen bandas fácilmente asignables a $\nu(\text{CH}_3)$. A 1695 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , aparecen dos bandas debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$. La banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{C})$ no se observa debido a que puede estar englobada en las bandas anchas correspondientes a los grupos carbonilos; sin embargo, la banda debida a $\nu(\text{C}=\text{N})$ si se observa a 1535 cm^{-1} , encontrándose desplazada 15 cm^{-1} hacia menor número de onda con respecto a su posición en el TMH libre. Por debajo de 1500 cm^{-1} el espectro infrarrojo del AgTM presenta notables diferencias con el TMH.

El espectro de ^1H -RMN no ha podido tampoco obtenerse en este caso a causa de la gran insolubilidad del producto tanto en DMSO-d_6 , como en D_2O .

En la zona del ultravioleta, una disolución acuosa saturada de AgTM, presenta dos bandas de absorción con máximos a 202nm y 271nm , que corresponden, de acuerdo con Mason, a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

El diagrama de A.T.G. del compuesto de plata aislada presenta dos efectos nítidos de pérdida de peso, centrados en el diagrama de D.T.G. a 410°C y 565°C , respectivamente. En el primero de los citados efectos se produce una pérdida de peso del $58,9\%$, que se ha asignado a la pirólisis del TMH (la pérdida calculada teóricamente, para la pirólisis total de esta base es del $59,81\%$). En el proceso de pirólisis se produciría carbón, el cual en presencia del posible Ag_2O que pudiera haberse formado, daría

lugar, por reducción, a la formación de Ag^0 y eliminación del carbón en forma de CO o CO_2 ; este proceso sería el causante del segundo efecto que se observa, centrado a 565°C , en la curva de D.T.G., y a cuyo final se produce una pérdida acumulada de peso del 64,5%, que coincide en buena medida con el valor calculado teóricamente para dicha pérdida de peso si fuese Ag^0 el residuo final de la pirólisis (64,17%), hecho que ha podido ser comprobado experimentalmente.

A la vista de estos resultados, podemos suponer que el sólido AgTM sea probablemente una sal de Ag(I) bastante insoluble, aunque tampoco cabría descartar que se tratase de una estructura polimérica en la que el anión del TMH se uniese a través de N_7 y N_9 al catión Ag(I) .

5.3.6.2.B.-Sistema $\text{Hg(II)}/\text{TMH}$

En medio acuoso sin control del pH, la reacción entre el HgCl_2 y la 1,3,8-trimetilxantina, conduce al aislamiento de un sólido constituido por largos cristales blancos filiformes, solubles en agua caliente y que presentan una composición de $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ HgCl_2 .

El espectro infrarrojo de este sólido dispersado en BrK (Fig.4.66.a) presenta a 3580 cm^{-1} y 3520 cm^{-1} dos bandas, que no hemos podido asignar, y que también han aparecido en compuestos análogos al aquí descrito, a los mismos valores del número de onda, para bases púricas que contienen un grupo NH libre.

En la zona comprendida entre 3200 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} las bandas correspondientes a $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{CH}_3)$ se mantienen en las mismas posiciones que las que ocupan en el espectro I.R. del TMH.

A 1700 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} se observan las bandas asignables a $\nu(\text{C}=\text{O})$. A 1615 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} aparecen las correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$; estas dos últimas bandas están desplazadas hacia mayores valores del número de onda en relación con su posición en el TMH libre, hecho observable en otros compuestos en los que estas bases se coordinan en forma molecular.

El espectro ^1H -RMN del $(\text{TMH})\text{HgCl}_2$ disuelto en DMSO-d_6 (Fig. 4.66.b) presenta las siguientes señales: 2,40 ppm ($\text{C}_8\text{-CH}_3$); 3,30 ppm ($\text{N}_3\text{-CH}_3$) y 3,50 ppm ($\text{N}_1\text{-CH}_3$). No se observa la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido a N_7 . La posición de estas señales es la misma que la que presentan en el TMH libre, debido probablemente a que en las condiciones experimentales utilizadas se produce liberación de TMH.

El espectro de reflectancia difusa en la zona del ultravioleta (Fig. 4.66.b) de una muestra sólida de este compuesto presenta una banda ancha de absorción a 266nm con un hombro a 216nm, los cuales se han asignado a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

El estudio de la estabilidad térmica del $(\text{TMH})\text{HgCl}_2$, se ha realizado a partir de los diagramas de C.D.S. y A.T.G. que aparecen en la figuras 4.66.d. y 4.66.e. El diagrama de A.T.G. para este compuesto indica que el mismo es estable térmicamente en el intervalo $35\text{--}190^\circ\text{C}$, iniciándose a esta última temperatura un proceso de pérdida de peso que finaliza alrededor de 600°C y que parece transcurrir en tres etapas. En la primera de estas etapas, centrada a 270°C y que finaliza alrededor de 320°C , tiene lugar una pérdida de peso del 59,24%, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente para la eliminación de HgCl_2 (58,33%). Al

final de la tercera etapa se produce la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol. En las condiciones experimentales de registro el diagrama de C.D.S. presenta centrado a 268°C, un único efecto endotérmico asimétrico que puede ser asignado a la eliminación del HgCl_2 (temperatura de sublimación del HgCl_2 267°C) que se encuentra en el compuesto, lo que indica que la TMH debe encontrarse muy débilmente unida al HgCl_2 , pudiendo presentar el compuesto una estructura trigonal plana.

5.3.6.3.-Medio básico

5.3.6.3.A.-Sistema Cu(II)/TMH

En medio amoniacal, la reacción del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con la 1,3,8-trimetilxantina da lugar a la precipitación en dicho medio de un sólido cristalino de color marrón, cuya composición responde a $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$, de la que se ha obtenido la fórmula $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cu}$

El estudio de esta fase sólida mediante espectroscopía infrarroja, ha permitido obtener los resultados que aparecen indicados en la figura 4.67.a, en la que se puede observar la presencia a 3310 cm^{-1} y 3210 cm^{-1} de dos bandas, que se han asignado a $\nu(\text{NH})$ del NH_3 . A 2960 cm^{-1} aparece una banda, debida a $\nu(\text{CH}_3)$; las bandas que aparecen a 1695 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} se han asignado a $\nu(\text{C}=\text{O})$, mientras que a 1610 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} aparecen las correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$. Las bandas que aparecen a 1125 cm^{-1} y 695 cm^{-1} se han asignado a $\delta_s(\text{H}-\text{N}-\text{H})$ y $\rho(\text{NH}_3)$. Finalmente, la banda que aparece a 460 cm^{-1} se ha asignado a $\nu(\text{Cu}-\text{NH}_3)$ (156). A la vista de las asignaciones realizadas para algunas de las bandas del espectro I.R. del $(\text{TM})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cu}$, podemos indicar que en dicho compuesto las dos

moléculas de NH_3 se hallan directamente coordinadas al ión Cu(II) , mientras que las dos restantes moléculas de TMH estarían unidas a dicho ión en forma aniónica vía N_7 (ya que han desaparecido en dicho espectro las bandas correspondientes a $\nu(\text{N}_7\text{-II})$).

El espectro de absorción de una disolución acuosa del $(\text{TM})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cu}$, presenta en la zona del ultravioleta, dos bandas de absorción (Fig.4.67.c) con máximos a 206nm y 270nm, asignables a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

Los valores de susceptibilidad magnética obtenidos para el $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cu}$, a las temperaturas de 293K, 206K, 151K y 77K, aparecen indicados en el apartado 4.3.6.3.A.e; a partir de dichos valores se calcularon los correspondientes valores de χ_M , los cuales fueron corregidos teniendo en cuenta las aportaciones diamagnéticas, obteniéndose así los datos que aparecen indicados en la tabla 5.15. En ella se han recogido también los valores calculados para el momento magnético efectivo del ión Cu(II) en dicho complejo, para cada una de las temperaturas del trabajo.

TABLA 5.15

DATOS MAGNETICOS PARA EL $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cu}$

T(K)	$\chi_M \cdot 10^4$ (u.c.g.s.mol ⁻¹)	$1/\chi_M$	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$ (Curie-Weiss)
293	15,04	664,7	1,89	1,81
206	20,59	485,6	1,85	1,74
151	26,69	374,7	1,80	1,65
77	47,97	208,5	1,73	1,43

La representación de los datos de la tabla 5.15. en la forma $1/\chi_M$ en función de T (Fig.5.56), ha permitido calcular para la constante de Weiss el valor de $\theta = -24^\circ$. Por otra parte, los valores encontrados para μ_{ef} están dentro del intervalo de valores señalados en la bibliografía para el ión Cu(II).

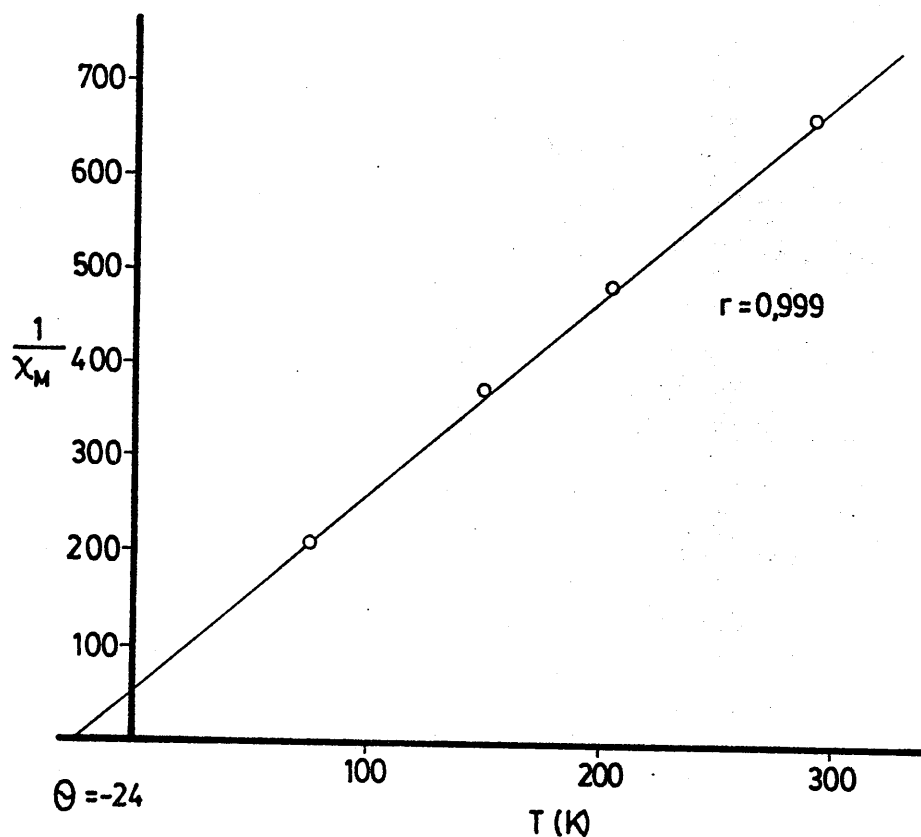


Figura 5.56.-Representación gráfica de $1/\chi_M$ en función de T para el $(TM)_2(NH_3)_2Cu$.

Finalmente, hemos estudiado la estabilidad térmica del bis (1,3,8-trimetilxantinato)diamin cobre(II), a partir de sus diagramas de C.D.S. y A.T.G., que aparecen indicados en las figuras 4.68.d y 4.68.e. El diagrama de A.T.G. presenta tres efectos de pérdida de peso, centrados en el diagrama de D.T.G. a

225°C, 330°C y 440°C; en el primero de los citados efectos se elimina el 7,3% de la muestra y se ha asignado a la pérdida de las dos moléculas de NH_3 (pérdida calculada teóricamente 7,03%). Una vez eliminadas las dos moléculas de NH_3 , el producto resultante comienza a sufrir un proceso pirolítico que da lugar al efecto exotérmico centrado a 426°C, que aparece en el diagrama de C.D.S. Al final de este proceso pirolítico el valor de la pérdida acumulada de peso determinado experimentalmente es del 84,0%, que coincide satisfactoriamente con la pérdida acumulada de peso, calculada teóricamente (83,79%) si se supone que el residuo final de la pirólisis es CuO , hecho que ha podido comprobarse experimentalmente.

A la vista de los resultados, cabría proponer para esta fase sólida una estructura tetraédrica distorsionada, en la que el ión Cu(II) , estaría unido a dos moléculas de NH_3 y a dos iones 1,3,8.-trimetilxantinato unidos al Cu(II) via N_7 .

5.3.6.3.B.--Sistema $\text{Zn(II)}/\text{TMH}$

En medio amoniacal y siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.6.3.B, se han obtenido unos cristales blancos laminares de aspecto brillante, poco solubles en agua y cuya composición responde a $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}$. Esta composición ha permitido obtener para este compuesto la fórmula $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Zn}$, enteramente análoga a la del compuesto aislado del sistema $\text{Cu(II)}/\text{TMH}$.

El espectro infrarrojo del bis(1.3.8-trimetilxantinato)di-amin cinc(II) (Fig.4.69.a) presenta a 3540 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} 3350 cm^{-1} y 3160 cm^{-1} , bandas asignables a $\nu(\text{NH})$ de NH_3 . El resto de las asignaciones efectuadas para las bandas consideradas más

significativas son: 2800 cm^{-1} a $\nu(\text{CH}_3)$; 1680 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} a $\nu(\text{C=O})$; 1580 cm^{-1} a $\nu(\text{C=C})$; 1520 cm^{-1} a $\nu(\text{C=N})$; 1170 cm^{-1} a δ_s (H-N-H); 395 cm^{-1} a $\nu(\text{Zn-NH}_3)$. A la vista de estas asignaciones, se puede indicar que, en el compuesto aislado, las dos moléculas de NH_3 se hallan directamente unidas al ión Cu(II) y, por otra parte, que el TMH debe coordinarse en forma aniónica, con objeto de neutralizar la carga del ión Cu(II) .

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ del bis(1,3,8-trimetilxantinato)diamin cinc(II), disuelto en DMSO-d_6 (Fig.4.69.b), presenta las siguientes señales: 3,25 ppm ($\text{N}_1\text{-CH}_3$); 3,45 ppm ($\text{N}_3\text{-CH}_3$) y 2,10 ppm ($\text{C}_8\text{-CH}_3$). El desplazamiento de esta última señal 0,3 ppm hacia campo alto sugiere que la coordinación del TMH al ión Zn(II) tiene lugar en forma aniónica y, probablemente, a través de N_7 .

En disolución acuosa, el espectro del bis(1,3,8-trimetilxantinato) diamin cinc(II), presenta (Fig.4.69.c) dos bandas de absorción a 205nm y 271nm, asignables a transiciones $\pi\text{---}\pi^*$.

En cuanto a estabilidad térmica, este compuesto presenta el diagrama de A.T.G. que aparece en la figura 4.69.e, en el que se observa un complejo proceso de descomposición térmica, que se inicia a 180°C y finaliza a 620°C . A esta última temperatura la pérdida de peso corresponde a un 81,6% de la cantidad de muestra puesta inicialmente en el crisol, y que se corresponde en buena medida con la pérdida de peso calculada teóricamente suponiendo que el residuo final de la pirólisis es $\text{ZnO}(82,23\%)$.

En el diagrama de C.D.S. se puede observar la presencia de un efecto endotérmico centrado a 234°C y dos

exotérmicos a 430°C y 540°C. El primero, se ha asignado a la eliminación de las dos moléculas de NH_3 y los dos restantes efectos exotérmicos a la pirólisis del compuesto resultante de la desaminación. La entalpía de desaminación, calculada a partir del área del efecto endotérmico centrado a 234°C es de $94,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Según cuanto acabamos de exponer, cabe proponer, al igual que en el caso anterior, para el bis(1,3,8-trimetilxantinato)-diamin cinc(II), una estructura tetraédrica distorsionada, en la que los aniones TM^- se encontrarían unidos al Zn(II) , a través del átomo de nitrógeno en posición siete.

5.3.6.3.C.-Sistema Cd(II)/TMH

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.6.3.C, se ha obtenido un sólido constituido por cristales laminares incoloros, de composición $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cd}$, completamente análoga a la encontrada para los compuestos que forma el TMH con los iones Cu(II) y Zn(II) en igual medio.

Los resultados obtenidos en el estudio de esta fase sólida aparecen indicados en la figura 4.70. El espectro infrarrojo que aparece en la citada figura presenta, en la zona correspondiente entre 3600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , una ancha banda de absorción en la que estarían englobadas las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ correspondientes a las moléculas de NH_3 unidas al Cd(II) . Para el resto de las bandas más significativas se han realizado las siguientes asignaciones: 2840 cm^{-1} a $\nu(\text{CH}_3)$; 1680 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} a $\nu(\text{C=O})$; 1580 cm^{-1} a $\nu(\text{C=C})$; 1520 cm^{-1} a $\nu(\text{C=N})$; 1115 cm^{-1} a $\delta(\text{NH}_3)$; 680 cm^{-1} a $\nu(\text{NH}_3)$; 445 cm^{-1} a $\nu(\text{Cd-NH}_3)$.

El espectro de ^1H -RMN del bis(1,3,8-trimetilxantinato)di-

amin cadmio(II), presenta un desplazamiento de 0,25 ppm hacia campo más alto de la señal correspondiente al grupo metilo unido a C_2 con respecto a la misma señal en el TMS libre, lo que sugiere que la coordinación del anión TM^- , al ión $Cd(II)$, tiene lugar via N_7 .

El espectro en la zona del ultravioleta (Fig.4.70.c) de una disolución acuosa del complejo de $Cd(II)$ aislado, presenta dos bandas de absorción con máximos a 205nm y 270nm, ambas asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

El diagrama de A.T.G. del bis(1,3,8-trimetilxantinato)-diamin cadmio(II) (Fig.4.70.e), presenta varios efectos de pérdida de peso; en el primero, centrado a 230°C, se produce la eliminación del 6,8% del peso inicial, valor que está en buena concordancia con el calculado teóricamente, suponiendo que en dicho proceso se produce la eliminación de las dos moléculas de NH_3 (6,41%). La eliminación de las moléculas de NH_3 es la responsable del efecto endotérmico, centrado a 225°C, en el diagrama de C.D.S. de la figura 4.70.d.

El compuesto desaminado permanece estable térmicamente hasta 345°C, temperatura a la que comienza su rápida descomposición, que finaliza a 350°C, alcanzándose en este punto una pérdida acumulada de peso del 74,0%, que se corresponde con el valor calculado teóricamente (75,9%), si se supone que el producto final de la pirólisis es CdO , como ha podido comprobarse experimentalmente. Este proceso de pirólisis que conduce a CdO es el responsable del efecto exotérmico centrado a 430°C, así como del también exotérmico no resuelto completamente y que debe tener su máximo por encima de 550°C. Con todos estos datos y, al igual que en los dos casos anteriores, se puede postular, en una primera tentativa, como estructura para el bis(1,3,8-trimetil-

xantinato)diamin cadmio(II), una estructura tetraédrica distorsionada, tal como se indica en la siguiente figura.

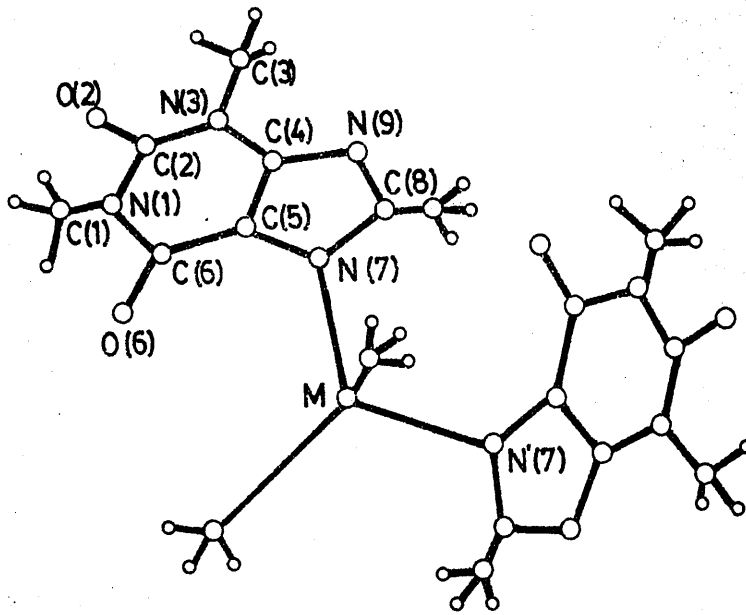


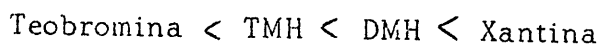
Figura 5.57.-Posible estructura para los compuestos $M(TM)_2(NH_3)_2$.

VI.- CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

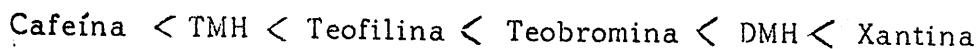
A la vista de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo y los datos recopilados en la bibliografía consultada, se han podido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1.-En disolución acuosa la Xantina (XH), Teofilina (TH), Teobromina (TBH), 3.8-Dimetilxantina (DMH), Cafeína (C) y 1,3,8-Trimetilxantina (TMH) se comportan (con la excepción de la cafeína) como ácidos muy débiles. Los valores de sus constantes de disociación a 25°C oscilan entre $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ (para la teobromina) y $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ (para el caso de la xantina), aumentando su fortaleza ácida en el orden siguiente:



Por otra parte, los valores encontrados para las funciones termodinámicas (ΔH y ΔS) en los diferentes procesos de disociación indican que éstos transcurren en régimen endotérmico y exoentrópico, oscilando los valores de H entre $15,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (DMH) y $33,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (TMH) y los de S entre $-117,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (DMH) y $-67,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (TBH).

2.-El estudio comparado de los diagramas de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de scanning de las seis bases púricas estudiadas, ha permitido establecer el siguiente orden de estabilidad térmica:



Con la excepción de la xantina, que sufre proceso

pirolítico y de la teobromina que sublima, el resto de las bases presentan un comportamiento muy parecido en lo que se refiere a sus diagramas de C.D.S., mostrando dos efectos endotérmicos que se corresponden con la fusión y evaporación de la muestra. Los valores encontrados para las temperaturas de fusión fueron los siguientes: 270°C (TH); 363,2°C (DMH); 235,3°C (C) y 329,4°C (TMH), los cuales coinciden perfectamente con los que aparecen en la bibliografía.

En el caso de la teofilina y cafeína ha sido posible determinar los correspondientes valores de la entalpía de fusión: 28,2 KJ.mol⁻¹ (TH) y 17,5 KJ.mol⁻¹ (C).

Asímismo, hay que indicar que de las seis bases púricas estudiadas, sólo la 3,8-dimetilxantina presenta una molécula de agua de cristalización, que se elimina a 125°C, necesitando para ello una energía de 66,7 KJ.mol⁻¹.

3.-Utilizando el método potenciométrico de Bjerrum se han determinado los valores de las constantes de estabilidad de los complejos que forman las bases púricas utilizadas con los iones metálicos Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) en medio acuoso, las cuales aparecen indicadas en las tablas 4.6 a 4.12. En el caso de la teofilina los valores de las constantes de estabilidad para los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), siguen el orden establecido por Irving-Williams.

4.-De acuerdo con lo establecido en el apartado 4.3 de la presente Memoria, se han aislado un total de 54 fases sólidas diferentes en las que las distintas bases púricas actúan como ligandos en forma molecular o aniónica. También pueden actuar en forma protonada estabilizando a trihalo o tetrahalocomplejos de Pd(II), Cu(II) Au(III), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

5.-Se han aislado tres complejos del tipo $[\text{MX}_2(\text{OH}_2)_4]$, donde

M=Co(II), Cu(II) y Cd(II), al hacer reaccionar disoluciones acuosas saturadas de xantina con los correspondientes nitratos metálicos. Los tres complejos presentan estructuras octaédricas con las cuatro moléculas de agua en posición ecuatorial y en ellas parece ser, a la vista de los datos de $^1\text{H-RMN}$ obtenidos para el complejo de Cd(II), que la unión de la xantina a dichos iones tiene lugar a través del átomo de nitrógeno en posición tres. La entalpías de deshidratación calculadas a partir de los correspondientes diagramas de C.D.S. de cada uno de los complejos oscilan entre 11 y 15 $\text{Kcal}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$.

6.-En medio HCl 0,25 N, la reacción del Pd(II) con las seis bases púricas ha permitido aislar seis fases sólidas diferentes, cuya composición general es PdL_2Cl_2 (donde L representa a cada una de las seis bases púricas utilizadas como ligandos).

De estos seis complejos, los correspondientes a los ligandos xantina y 1,3,8-trimetilxantina, presentan dos moléculas de agua de cristalización.

Las medidas de susceptibilidad magnética permiten establecer para los seis complejos una estructura plano-cuadrada, en la que los ligandos, de acuerdo con los datos de espectroscopía infrarroja, ocupan posiciones trans, a excepción del complejo de teobromina en el que ocupan posiciones cis [bandas a 255 cm^{-1} y 240 cm^{-1} , asignables a $\nu(\text{P1-N})$].

7.-Cuando se opera en medio HCl 2,4N con disoluciones que contienen PdCl_2 y xantina, teofilina y teobromina, se obtienen tres fases sólidas cristalinas de color pardo, de fórmula $[\text{LH}_2^+][\text{PdCl}_4]^-$. Se trata pues de sales en las que la carga del anión plano-cuadrado tetracloropaladato está neutralizada por dos moléculas de ligando protonado. De las tres sales, sólo el tetracloropaladato de bis(xantínio) presenta agua de cristalización, que se elimina a 168°C .

Los espectros de ^1H -RMN de estas tres sales presentan desplazamientos de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido a C_8 , hacia campo más bajo, en relación con la posición de dicha señal en las correspondientes bases libres; estos desplazamientos están de acuerdo con un aumento de carácter positivo del anillo imidazólico, como consecuencia de la protonación.

8.-Se han obtenido tetracloroauratos de todas las bases utilizadas, a excepción de la xantina. De estas cinco sales, las de 3,8-dimetilxantina, cafeína y 1,3,8-trimetilxantina presentan agua de cristalización.

Los cinco tetracloroauratos presentan en la zona baja del espectro infrarrojo una sola banda, característica de la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$ sobre 350 cm^{-1} , en la agrupación plano cuadrada $[\text{AuCl}_4]^-$.

Los diagramas de calorimetría diferencial de scanning de estas sales presentan efectos endotérmicos correspondientes a los procesos de deshidratación y deshalogenación. Los valores encontrados para las entalpías de deshalogenación oscilan entre $81,9\text{ KJ.mol}^{-1}$ (compuesto de teofilina) y $184,3\text{ KJ.mol}^{-1}$ (para el compuesto de 3,8-dimetilxantina).

9.-Tres compuestos del tipo $[\text{XH}_2]^+[\text{MCl}_4]^-$ (donde $\text{M}=\text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ y Hg(II)), se han aislado a partir de disoluciones clorhídricas que contienen xantina y el correspondiente cloruro metálico. Los tres compuestos son cristalinos aciculares e incoloros. Sus espectros infrarrojos presentan varias bandas en la zona de 3300 cm^{-1} a 2700 cm^{-1} , debidas a la protonación de la xantina en N_7 lo que viene confirmado asimismo por el desplazamiento de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido a C_8 , que aparece desplazada del orden de 0,3 ppm hacia campo más bajo. Por otra parte, el espectro infrarrojo de estas sales disueltas en polietil-

leno, presenta bandas características de las vibraciones de tensión $\nu(M-Cl)$ en agrupaciones tetraédricas $[MCl_4]^{2-}$. Las relaciones $\nu_3(Cd-Cl)/\nu_3(Zn-Cl)$ y $\nu_3(Hg-Cl)/\nu_3(Zn-Cl)$ toman los valores de 0,90 y 0,79, respectivamente, y están de acuerdo con las encontradas para $[Et_4N]_2[MCl_4]$ donde $M=Zn(II)$, $Cd(II)$ y $Hg(II)$, en los que el anión presenta estructura tetraédrica, confirmada por RX.

10.-En disolución acuosa, el ión $Ag(I)$ forma con los ligandos empleados un total de ocho fases sólidas, de las cuales cuatro presentan una fórmula del tipo AgL , dos $[Ag(LH)]NO_3$ y las otras dos restantes $[Ag(LH)_2]NO_3$. En los compuestos del tipo AgL (donde L =teofilina, teobromina, 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina) la unión de la base púrica al ión $Ag(I)$ tiene lugar a través de N_7 , excepto en la teobromina, en la que se establece a través de N_1 , siendo este compuesto más soluble que los otros tres. El espectro infrarrojo de estos compuestos muestra la desaparición de la banda correspondiente a $\nu(N_7-H)$.

Los compuestos del tipo $[Ag(LH)]NO_3$ donde LH =teobromina y cafeína, son más solubles que los anteriores; presentan bandas típicas de iones nitrato libres alrededor de 1375 cm^{-1} , siendo el resto de su espectro I.R. igual al de las correspondientes bases libres. En éstos, la unión ligando-metal se establece a través de N_9 , actuando el ligando en forma molecular. Todo cuanto se ha expuesto para los dos compuestos anteriores es aplicable al $[Ag(LH)_2]NO_3$ y su correspondiente monohidrato.

11.-En medio ácido, la reacción del $HgCl_2$ y $CdCl_2$ con la cafeína y teofilina ha permitido obtener tres fases sólidas cristalinas de fórmulas $[TH_2^+][HgCl_3]$, $[TH_2^+][CdCl_3]$ y $[CH^+][HgCl_3]$.

Los datos de 1H -RMN de estos compuestos muestran un desplazamiento hacia campo más bajo de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono en posición ocho,

lo que estaría de acuerdo con la protonación de la base púrica.

El espectro I.R. del $[\text{TH}_2^+][\text{CdCl}_3]^-$, dispersado en polietileno, presenta dos bandas a 250 cm^{-1} y 226 cm^{-1} que se han asignado a $\nu(\text{Cd}-\text{Cl})$; la presencia de estas dos bandas permite proponer para el citado anión una estructura de tipo "doble rutilo", en la que las cadenas de octaedros $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ se unen lateralmente compartiendo aristas para formar una doble cadena.

El $[\text{TH}_2^+][\text{HgCl}_3]^-$ y el $[\text{CH}^+][\text{HgCl}_3]^-$ presentan una sola banda, asignable a $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$, lo cual permite proponer para el anión $[\text{HgCl}_3]^-$, en ambas, una estructura de cadena lineal formada por octaedros $[\text{HgCl}_6]^{4-}$ distorsionados tetragonalmente, que comparten dos aristas y vértices con las cadenas contiguas, dando lugar a una estructura laminar.

12.-El tetracloroaurato de bis(teofilinio) y el tetraclorocuprato de bis(3,8-dimetilxantinio) se han obtenido en forma cristalina a partir de disoluciones ácidas que contenían CuCl_2 y la correspondiente base. Uno de ellos, el $[\text{DMH}_2^+][\text{CuCl}_4]^-$, presenta tres moléculas de agua de cristalización que se eliminan simultáneamente en el intervalo de temperaturas de 120°C - 170°C y cuya $\Delta H_{\text{des}} = 147,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Ambos compuestos presentan en su espectro I.R. dos bandas correspondientes a $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ que aparecen a 265 cm^{-1} y 245 cm^{-1} (compuesto de teofilina) y 255 cm^{-1} y 240 cm^{-1} (compuesto de 3,8-dimetilxantina), lo que está de acuerdo con una simetría D_{2d} en el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Los espectros en la zona del visible de ambos compuestos presentan una banda de absorción a 11944 cm^{-1} (compuesto de teofilina) y 11696 cm^{-1} (compuesto de 3,8-dimetilxantina), ambas debidas a transiciones d-d. A partir de la posición de estas bandas y utilizando la ecuación de Simonsen se ha calculado el ángu-

lo Cl-Cu-Cl, que resultó ser $147,2^\circ$ (compuesto de teofilina) y $148,6^\circ$ (compuesto de 3,8-dimetilxantina). Con estos valores se determinó el parámetro de distorsión del tetraedro $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, obteniéndose los valores de 0,87 y 0,92, respectivamente.

A partir de las medidas magnéticas realizadas sobre el tetraclorocuprato de bis(teofilinio) a las temperaturas de 293K, 206K, 151K y 77K, y usando la ecuación de Lamotte-Brasseur se calculó el grado de distorsión del tetraedro $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ obteniéndose el valor de 0,84, muy parecido al determinado a partir de medidas espectroscópicas.

13.-En medio amoniacal, la teofilina reacciona con los iones Co(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II), dando lugar a la formación de cuatro complejos de composición $\text{CoT}_2(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{CuT}_2(\text{NH}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnT}_2(\text{NH}_3)_2$ y $\text{CdT}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$. De ellos, el bis(teofilinato) triacu cobalto(II), de color rosado e insoluble, presenta un espectro I.R. en el que no se observa la banda correspondiente a $\nu(\text{N}_7\text{-H})$; sin embargo, aparece una nueva banda a 320 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{Co-OH}_2)$, que indica que las moléculas de agua se encuentran coordinadas directamente al ión Co(II). Estas tres moléculas son equivalentes y se eliminan en el intervalo $140\text{-}200^\circ\text{C}$, requiriéndose para ello una energía de $55,1\text{ KJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$. Las medidas magnéticas realizadas sobre este compuesto dan valores del momento magnético efectivo para el ión Co(II), que caen dentro del rango de valores experimentales encontrados para complejos octaédricos de Co(II) de alto spin y con contribución orbital.

En los complejos bis(teofilinato)diamin cobre(II) monohidrato, bis(teofilinato)diamin cinc(II) y bis(teofilinato)monoamin triacu cadmio(II), las moléculas de NH_3 se encuentran coordinadas a los iones Cu(II) y Zn(II). Los espectros I.R. de dichos complejos presentan bandas a 3260 y 3180 cm^{-1} , asignables a $\nu(\text{NH})$ de NH_3 ; 1220 cm^{-1} a $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$ y 680 cm^{-1} , a $\rho(\text{NH}_3)$ (complejo de Cu(II));

3355 cm^{-1} , 3315 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , y 3170 cm^{-1} , a $\nu(\text{NH})$; 1100 cm^{-1} y 1055 cm^{-1} , a $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$ y 645 cm^{-1} , a $\rho(\text{NH}_3)$ (complejo de Zn(II)) 3380 cm^{-1} y 3260 cm^{-1} , a $\nu(\text{NH})$; 1100 cm^{-1} , a $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$ y 680 cm^{-1} , a $\rho(\text{NH}_3)$ (compuesto de Cd(II)). Se observan asimismo, desplazamientos hacia menores valores del número de onda de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, hecho que se produce siempre que la teofilina se une como ligando aniónico a un ión metálico. La coordinación en forma aniónica de la teofilina viene asimismo confirmada por la desaparición de la banda que presenta la teofilina libre a 605 cm^{-1} , la cual no aparece en ningún complejo en el que la teofilina actúa como anión.

Los espectros de ^1H -RMN de los complejos de Zn(II) y Cd(II), presentan desplazamientos hacia campo más alto de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno unido a C_8 , hecho que viene a confirmar el carácter aniónico del ligando teofilina en dichos complejos.

14.-Cuatro compuestos del tipo $|\text{Hg}_2\text{L}(\text{NO}_3)|$, donde L= xantina, teofilina, 3,8-dimetilxantina y 1,3,8-trimetilxantina, han sido sintetizados en medio nítrico; en todos ellos los derivados de xantina actúan en forma aniónica, a pesar de la naturaleza del medio donde se obtienen. Todos ellos son muy insolubles, a excepción del compuesto de teofilina, cuyo espectro de ^1H -RMN indica que la unión Hg_2^{2+} -teofilina tiene lugar a través de N_7 y en forma aniónica.

15.-En medio amoniacal, la 1,3,8-trimetilxantina reacciona con los iones Cu(II), Zn(II) y Cd(II), para dar compuestos del tipo $\text{M}(\text{TM})_2(\text{NH}_3)_2$. Los tres complejos presentan estructuras tetraédricas en las que el ligando se une en forma aniónica al metal a través de N_7 , sin que sea posible descartar la posición N_9 .

Los espectros de ^1H -RMN de los complejos bis(1,3,8-tri-

metilxantinato)diamin cinc(II) y bis(1,3,8-trimetilxantinato)diamin cadmio(II), presentan desplazamientos hacia campos más alto de la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo en posición ocho. Esto indica un aumento en la densidad electrónica del anillo imidazólico, lo que está de acuerdo con la coordinación de este derivado de xantina en forma aniónica.

16.-En medio neutro, la teofilina, cafeína y 1,3,8-trimetilxantina forman con el HgCl_2 compuestos del tipo HgLCl_2 , en los que la unión metal-ligando se establece a través de N_9 , actuando las bases púricas en forma molecular. De acuerdo con los resultados obtenidos por nosotros, dichos compuestos podrían presentar una estructura trigonal plana o bien una estructura tetraédrica polimérica con iones cloruro puente.

17.-En medio hidroetanólico, la teofilina forma con los iones Cd(II) y Hg(II) los complejos bis(teofilinato)tetraacu cadmio(II) y cloruro de teofilinato monoacu mercurio(II); ambos son cristalinos y en ellos la unión del anión teofilinato al ión central se establece a través de N_7 . En el complejo de Cd(II) las cuatro moléculas de agua son equivalentes, eliminándose a $147,8^\circ\text{C}$ ($\Delta H_{\text{des}} = 61,3 \text{ KJ. mol}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La estructura de este complejo es octaédrica, con las cuatro moléculas de agua en posición ecuatorial y los dos iones teofilinato en posiciones apicales. Los espectros I.R. y $^1\text{H-RMN}$ del bis(teofilinato)tetraacu cadmio(II) indican que la teofilina se une al Cd(II) en forma aniónica y a través de N_7 .

En el caso del $\text{ClHg.H}_2\text{O}$, los datos espectroscópicos indican que, a igual que en el complejo de cadmio(II), la teofilina se une al Hg(II) en forma aniónica a través de N_7 .

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- GOODMAN, L.S. y GILMAN, A.; "Las bases farmacológicas de la terapeutica". Ed. Médica Suramericana, 6ª edic. Buenos Aires (1980).
- 2.- BERMAN, E.; "Toxic metals and their analysis". Heyden International topics in Science. London (1980).
- 3.- ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., GRIMLEY, E.B. y THOMSON, A.J.; J. Biol. Chem. 242, 1347 (1967).
- 4.- ROSENBERG, B., VAN CAMP, L. y KRIGAST; Nature 205, 698 (1965).
- 5.- ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., TROSKO, J.E. y HANSOUR, V.H.; Nature, 222, 385 (1969).
- 6.- ROSENBERG, B.; Naturwissenschaften, 60, 399 (1973).
- 7.- CONNORS, J.A., JONES, M., ROSS, W.C.J., BRADDOCK, D.D., KOKHAR A.R. y TOBE, M.L.; Chem. Biol. Interact. 5, 415 (1972).
- 8.- SPEER, R.J., RIDGWAY, H., HALL, L.M., STEWART, D.P., HOWE, K.E., LIEBERMAN, D.Z., NEWMAN, A.D. y HILL, J.M.; Cancer Chemother. Rep. 59, 629 (1975).
- 9.- KIRSCHNER, S., WEI, Y.K., FRANCIS, D. y BERGMAN, J.G.; J. Med. Chem. 9, 369 (1966).
- 10.- SKINNER, S.M. y LEWIS, R.W.; Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 16, 183 (1977).
- 11.- SKINNER, S.M. y SWATZELL, J.M. y LEWIS, R.W.; Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 19, 165 (1978).
- 12.- DAS, M. y LIVINGSTONE, S.E.; Br. J. Cancer, 38, 325 (1978).
- 13.- MAUTNER, H.G., CHU, S.H., JAFFE, J.J. y SARTORELLI, A.C.; J. Med. Chem. 6, 36 (1963).

- 14.- MAEDA, M., ABIKO, N. y SASAKI, T.; J. Med. Chem. 24, 167 (1981)
- 15.- SHUTZ, A.F.; UMSEHWEIF, B.; Biochemische Zeitschrift, 268, 326 (1934).
- 16.- MELARDI, E.B.; Gazz. Chim. Ital. 82, 618 (1952).
- 17.- BAYER, V.I.; POSGAY, E. y MAJLAT, D.; Pharm. Zentralhalle, 101, 476 (1962).
- 18.- WEISS, R. y VENNER, H.; Z. Physiol. Chem. 340, 138 (1965).
- 19.- WEISS, R. y VENNER, H.; Z. Chem. 7, 428 (1967).
- 20.- MARZILLI, L.G.; EPPS, L.A., SORRELL, T. y KISTENMACHER, T.J.; J. Amer. Chem. Soc. 97, 3351 (1975).
- 21.- BECK, N. y KOTTMAIR, N.; Chem. Ber. 109, 970 (1976).
- 22.- TU, A.T. y REINOSA, J.A.; Biochemistry 5, 3375 (1966).
- 23.- GRACIANESCU, D. y FRUMA, A.; Inorg. Chim. Acta, 4, 287 (1970).
- 24.- GRACIANESCU, D. y POPA, E.; An. Real Acad. Farm. 37(1), 97 (1971).
- 25.- MARZILLI, L.G.; KISTENMACHER, T.J. y CHANG, C.H.; J. Amer. Chem. Soc. 95, 7507 (1973).
- 26.- MARZILLI, L.G.; KISTENMACHER, T.J., DARCY, D.E. SZALDA, D.J. y BEER, M.; J. Amer. Chem. Soc. 96, 4686 (1974).
- 27.- KISTENMACHER, T.J.; Acta Cryst. B 31, 85 (1975).
- 28.- KISTENMACHER, T.J. y SZALDA, D.J.; Acta Cryst. B31, 90 (1975).

- 29.- KISTENMACHER, T.J., SZALDA, D.J. y MARZILLI, L.G.; Inorg. Chem. 1686 (1975).
- 30.- SORRELL, T., MARZILLI, L.G. y KISTENMACHER, T.J.; J. Amer. Chem. soc. 98, 2181 (1976).
- 31.- SZALDA, D.J.; KISTENMACHER, T.J., MARZILLI, L.G.; Inorg. Chem 15, 2783 (1976).
- 32.- KINBERG, B.L.; GRIFFITH, E.A.H., AMMA, E.L. y JONES, E.R.; Cryst. Struct. Commun. 5, 533 (1976).
- 33.- KISTENMACHER, T.J.; SZALDA, D.J.; CHIANG, C.C. y ROSSI, M. y MARZILLI, L.G.; Inorg. Chem. 17, 2582 (1978).
- 34.- ZITZMAN, M.S., KREBS, R.R. y BIRDSALL, W.J.; J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 571 (1978).
- 35.- BIANGINI, M.; Transition Met. Chem. 4, 221 (1979).
- 36.- GRIFFITH, E.H. y AMMA, E.L.; J.Chem.Soc. Chem. Comm. 322 (1979).
- 37.- ABNEW, N.H., APPLETON, T.G., HALL, J.R., KILMISTER, G.F. y McMAHON, I.J.; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 324 (1979).
- 38.- BIRDSALL, W.J. y ZITZMAN, M.S.; J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 116 (1979).
- 39.- AOKI, K., YAMAZAKI, H.; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 186 (1980).
- 40.- ROTHENBERGER, S.D.; ZITZMAN, M.S. y BIRDSALL, W.I.; J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1673 (1981).
- 41.- KAUFMANN, H.P.; Arch. Pharm. 278, 443 (1941).
- 42.- GRACIANESCU, D.; MIHALCEA, I.; Acad. Ciencias Exactas Físicas y Naturales, 64, 1030 (1970).

- 43.- BIANGINI, M., VILLA, A.C. y col.; Cryst. Struct. Comm. L, 363 (1972).
- 44.- SIMONOV, Y.A., MILKOVA, L.N.; Ser. Fiz-Tek Mat. Nauk 3, 83 (1972).
- 45.- BARRY, C.D.; HIELL, H.A.D. y col.; Proc. Roy. Soc. London. Ser. A 334, 493 (1973).
- 46.- BIANGINI, M., BARROMEI, R.; OLEARI, L.; Inorg. Chim. Acta, 11, 167 (1974).
- 47.- KRENTZIEN, H.J.; CLARKE, M.J.; TAUBE, H.; Bioinorganic Chemistry, 4, 143 (1975).
- 48.- BANDOLI, G., BIANGINI, M. y col.; Inorg. Chim. Acta 20, 71 (1976).
- 49.- BIANGINI, M.; LAMFREDI, A.M.M. y col.; Inorg. Chim. Acta. 52, 237 (1981).
- 50.- OTTO, W. y GERGELEY, G.; Austrian 184, 671 (1956).
- 51.- ORBELL, J.D.; WILKOWSKI, K. y col.; Inorg. Chem. 21, 817 (1982)
- 52.- GOODSSELL, E.B., STEIN, H.H. y WENZKE; J. Med. Chem. 14, 1202 (1971).
- 53.- BEAVO, J.A., ROGERS, N.L. y col.; Mol. Pharmacol. 6, 597 (1970)
- 54.- BUTCHER, R.W. y SUTHERLAND, E.W.; J. Biol. Chem. 237, 1244 (1962)
- 55.- STROND, M.W.; LAMBERTSEN, C.J. y col.; J. Pharmacol. Exp. Theor. 114, 461 (1955).
- 56.- OLGIVIE, R.L., FERNANDEZ, P.G. y WINSBERG, F. Eur. J. Clin. Pharmacol. 12, 409 (1977).

- 57.- STARR, I, GAMBIE, C.F. y col; J. Clin. Invest. 16, 799 (1937).
- 58.- MOYER, J.H., MILLER, S.I. y col.; J. Clin. Invest. 31, 267 (1952)
- 59.- FOLTZ, E., IVY, A.C. y BARBOVKA, C.J.; Am. J. Physiol. 136,
79 (1942).
- 60.- SIGURD, B. y OLESEN, K.H.; Acta Med. Scand. 203, 113 (1978).
- 61.- DEBAS, H.T.; COHEN, M.M. y col.; J. Gastroenterol. 6, 453 (1971)
- 62.- KRASNOW, S. y GROSSMAN, M.I.; Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 335
(1949).
- 63.- FEURLE; G., ARNOLD, R. y col.; Digestion, 14, 227 (1976).
- 64.- MEANS, J.H., AUB, J.C. y DU BOIS, E.I.; Arch. Intern. Med. 19
832 (1917).
- 65.- ARHMAN, K.; CARLSTROMS y THORELL, J.I.; Acta Med. Scand. 197
271 (1975).
- 66.- KALSNER, S.; FREW, R.D. y SMITH, G.M.; Am. J. Physiol. 228,
1702 (1975).
- 67.- DIMAIO, V.J.M. y GARRIOT, J.C; Forensic Sci. 3, 275 (1974).
- 68.- JACOBS, M.H., SENIOR, R.M. y KESSLER, G.; J.A.M.A. 235, 1983
(1976).
- 69.- YARNELL, P.R. y CHU, N.S.; Neurology, 25, 819 (1975).
- 70.- HENDELES, L., WEINBERGER, N. y BIGHLEY, L.; Am. Rev. Respir.
Dis. 118, 97 (1978).
- 71.- CORNISH, H.H. y CRISTMAN, A.A.; J. Biol. Chem. 228, 315 (1957).

- 72.- BRODIE, B.B., AXELROD, J. y REICHTAL, J.; J. Biol. Chem. 194, 215 (1952).
- 73.- THOMPSON, R.D., NAGASAWA, H.T. y JENNE, J.W.; J. Lab. Clin. Med. 84, 584 (1974).
- 74.- PERSSON, C.G.A. y ANDERSSON, K.E.; Acta Pharmacol. Toxicol. 40, 529 (1977).
- 75.- NOMURA, T.; Nature (London) 260, 547 (1976).
- 76.- MIRVISH, S.S.; CERDESA, A. y col.; J. Natl. Cancer Inst. 55, 633 (1975).
- 77.- COHEN, L.A.; STRAKA, D. y CHAN, P.C.; J. Pharmacol. Exptl. Therap. 194, 475 (1975).
- 78.- GANDIN, D. y YIELDING, K.L.; Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 131, 1413 (1969).
- 79.- GANDIN, D. y YIELDING, K.L.; Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 137, 202 (1971).
- 80.- ZAJDELA, F. y LATARJET, R.; C.R. Acad. Sci. D, 277, 1073 (1973)
- 81.- GHELELOVITCH, S.; Mutation Res. 28, 221 (1975).
- 82.- HOLLAND, J.F. y GLIDEWELL, O.; Cancer 30, 1480 (1972).
- 83.- CLARKSON, B.d.; Cancer 30, 1572 (1972).
- 84.- SARTORELLI, A.C. y LE PAGE, G.A.; Cancer Res. 18, 1329 (1958).
- 85.- LE PAGE, G.A. y JONES, M.; Cancer Res. 21, 642 (1961).
- 86.- LE PAGE, G.A. y WHITECAR, J.P.Jr.; Cancer Res. 31, 1627 (1971).

- 87.- SPEER, J.H. y RAYMOND, A.L.; J. Am. Chem. Soc. 75, 114 (1953).
- 88.- BREDERECK, HENNING y col.; Chem. Ber. 86, 333 (1953).
- 89.- CAVALIERI L.F., FOX, J. J. y col.; J. Am. Chem. Soc. 76, 1119 (1954).
- 90.- MANSON, S.F.; J. Chem. Soc. 2071 (1954).
- 91.- ALBERT, A. y BROWN, D.J.; J. Chem. Soc. 2060 (1954).
- 92.- PFLEIDERER, W. y NUBEL, G.; Instus Liebigs. Ann. Chem. Soc. 647, 155 (1961).
- 93.- CHRISTENSEN, J.J., RYTTING, J.H. y col.; Biochemistry 9 4907 (1970).
- 94.- BJERRUM, J. "Metal Ammine Formation in aqueous solution". Haase and Son. Conpenhagen (1941).
- 95.- PERKIN ELMER. "Analytical methods for atomic absorption spectrofotometric" Edit. The Perkin Elmer Corp. U.S.A. (1971).
- 96.- KHOLTOFF, I.M. y SANDELL, E.B.; "Análisis químico Cuantitativo". Ed. Nigar, J.R.L. Buenos Aires (1972)
- 97.- SILIO LOPEZ, M.; Tesina de Licenciatura (1980).
- 98.- BLOUT, E.R. y FIELDS, M.; J. Am. Chem. Soc. 72, 479 (1950).
- 99.- LACHER, J.R.; BITNER, J.L. y col.; J. Phys. Chem. 59, 615 (1955)
- 100.- BEETZ, C.P. Jr.; y ASCARELLI, G.; Spectrochimica Acta, 36, 299 (1980).
- 101.- LICHTENBERG, D., BERGMAN, F. y NEIMAN, Z.; J. Chem. Soc. (C) 1939 (1971).

- 102.- TWANMOH, L.M., WOOD, H.B. Jr. y DRISCOLL, J.S.; J. Heterocycl. Chem. 10, 187 (1973).
- 103.- LISTER, J.H.; "The chemistry of heterocyclic compounds. Part II. Purines". pags. 481, 483-84. Wiley Interscience, New York (1971).
- 104.- MIZUNO, H., FUJIWARA, T. y TOMITA, K.; Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 3099 (1969).
- 105.- IZATT, R.M.; CHRISTENSEN, J.J. y RYTTING, J.H.; Chemical Reviews, vol. 71, 439-481 (1971).
- 106.- BERGMANN, F. y col; The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Vol. IV, pag. 270 (1972).
- 107.- HANDBOOK of Chemistry and Physics. C.R.C. press, 59th Ed. pag. C-513 (1979).
- 108.- GOLNER, DIETZ, CARTENS, Annalen, 691, 142 (1966).
- 109.- ROMERO MOLINA, M.A. "Estudio de los complejos formados por los iones de los elementos de la primera serie de transición con el ácido 1,3-dimetilviolúrico". Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1980).
- 110.- PURCELL, K.F. y KOTZ, J.C.; Inorganic Chemistry. W.B. Saunders Co. pag. 736 (1977).
- 111.- RANDHAWA, S., PANNU, B.S. y CHOPRA, S.L.; Thermochemica Acta. 33, 335 (1979).
- 112.- RANDHAWA, S., PANNU, B.S. y CHOPRA, S.; Thermochemica Acta, 32, 111 (1979).
- 113.- JOB, P.; Ann. Chim. 9, 113 (1928).

- 114.- YOE, J.H.; JONES, A.L.; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 111 (1944).
- 115.- DIEHL y LIDSTROM; *Anal. Chem.* 31, 414 (1959).
- 116.- BEATTIE, I.R.; GILSON, T. y col.; *J. Chem. Soc.(A)*, 712 (1967).
- 117.- PI-CHANG, K. y ROCHON, F.D.; *Can. J. Chem.* 59, 3293 (1981).
- 118.- COATES, G.E. y PARKINS, C.; *J. Chem. Soc.* 421 (1963).
- 119.- DURING, J.R., MITCHELL, B.R. y col.; *Spectrochim. Acta*, 23A 1121 (1967).
- 120.- BUSCARONS, F. "Análisis inorgánico cualitativo sistemático". Ed. Martínez Roca. 6ª ed. Barcelona (1973).
- 121.- MILLER, F.A. y WILKINS, C.H.; *Analytical Chemistry*. 24, 1294 (1952).
- 122.- PIPERAKI, P., KATSAROS, N. y KATAKIS, D.; *Inorg, Chim. Acta*, 67, 37 (1982).
- 123.- NOVAK, A., LAUTIE, A. y JOSIEN, M.L.; *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*. Vol. IV, pag. 258 (1972).
- 124.- ADAM, W., GRIMSON, A. y RODRIGUEZ, G.; *Tetrahedron* 23, 2513 (1967).
- 125.- FERRARO, J.R.; "Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds". p. 128. Plenum Press. New York (1971).
- 126.- PURNELL, L.G.; HOGDSON, D.J.; *J. Am. Chem. Soc.* 98(16) 4759 (1975).

- 127.- RAO, C.N.R. "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy". pag. 352. Academic Press. New York (1963).
- 128.- BEHRENS, N.B. y GOODGAME, D.M.L.; Inorg. Chim. Acta 46, 15 (1980).
- 129.- McKENZIE, R.C. "Differential Thermal Analysis". Academic Press London (1970).
- 130.- BEHRENS, N.B.; GOODGAME, D.M.L. y WARNKE, Z.; Inorg. Chim. Acta. 31, 257 (1978).
- 131.- PURNELL, L.G., ESTES, E.D. y HOGDSON, D.J.; J. Amer. Chem. Soc. 98(3), 740 (1976).
- 132.- GRAVES, B.J. y HOGDSON, D.J.; Inorg. Chem. 20, 2223 (1980).
- 133.- GAURA, R.M., STEIN, P. y col.; Inorg. Chim. Acta, 60 213 (1982)
- 134.- NAKAMOTO, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 3rd. Edition. Wiley-Interscience (1978),
- 135.- BURGER, K. "Coordination Chemistry Experimental Methods". Akademiai Kiadó . Budapest (1973).
- 136.- LAMOTTE, J., VAN DE BOSSCHE, G. Acta. Cryst. A30, 484 (1974).
- 137.- HARLOW, R.L., WELLS III, W. y col.; Inorg. Chem. 14 (8), 1768 (1975).
- 138.- HELMHOLZ, L. y KRUCH, R.F.; J. Amer. Chem. Soc. 74, 1176 (1952);
- 139.- BONAMICO, M., DESSY, G. y VACIAGO; Theor. Chim. Acta 7, 367 (1967).

- 140.- WILLET, R.D. y LARSEN, M.L.; *Inorg. Chim. Acta* 5, 175 (1971).
- 141.- LAMOTTE-BRASSEUR, J., DUPONT, L. y DIDEBERG, O.; *Cryst. Struct. Commun.* 1 313 (1972).
- 142.- FARRELL, N. y DE OLIVEIRA, N.G.; *Inorg. Chim. Acta*, 66, L61 (1982).
- 143.- SABATINI, A., SACCONI, L. y SHETTINO, V.; *Inorg. Chem.* 3, 1775 (1964).
- 144.- STAMMREICH, H. y FORNERIS, R.; *Spectrochim. Acta* 16, 363 (1960).
- 145.- BARR, R.M. y GOLDSTEIN, M.; *J. Chem. Soc. Dalton*, 1180 (1974).
- 146.- ADAMS, D.M. y NEWTON, D.C.; *J. Chem. Soc.(A)* 3499 (1971).
- 147.- BEHRENS, N.B., CARTWEIGHT, B.A. y col.; *Inorg. Chim. Acta*, 31, L471-L472 (1978).
- 148.- BEHRENS, N.B. y GOODGAME, D.M.L.; *Inorg. Chim. Acta*, 45 (1980).
- 149.- SUTTON, D.; "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición". Editorial Reverté, S.A. (1975).
- 150.- SELWOOD, P.W.; "Magnetochemistry". Ed. Interscience Pub. Co. New York (1956).
- 151.- SPECA, A.N., MIKULSKI, C.M. y col.; *Inorg. Chim. Acta*, 37, L551 (1979).
- 152.- MIKULSKI, C.M., DE PRINCE, R. y col.; *Inorg. Chim. Acta*, 56, 27 (1981).

- 153.- MIKULSKI, C.M., MATTUCCI, L. y col.; Inorg. Chim. Acta 66, L71 (1982).
- 154.- KONG, PI-CHANG y ROCHON, F.D.; Can. J. Chem. 59(23), 3293 (1981).
- 155.- FAZAKERLEY, G.V. y KOCH, K.R.; Inorg. Chim. Acta 36, 13-25 (1979).
- 156.- CLARK, R.I.H. y WILLIAMS, C.S.; J. Chem. Soc (A), 1425 (1966).