

CUERPOS

R. 47.995

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR ALGUNOS DE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION CON EL 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 613595647
Nº Copia 11562240X

JUAN MANUEL SALAS PEREGRIN



Tesis Doctoral

QUIMICA INORGANICA

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR ALGUNOS DE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION CON EL 4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA.

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

por

Juan Manuel Salas Peregrín

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y del Prof. Agregado Dr. D. Cristobal Valenzuela Calahorro, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 27 de enero de 1979, en dicha Facultad, por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Ríos, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid.

VOCALES: Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Salvador González García, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Antonio Doadrio López, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid.

SECRETARIO: Prof. Dr. D. Cristóbal Valenzuela Calahorro, Profesor Agregado de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

Calificación obtenida:

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR ALGUNOS IONES DE
LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION CON EL
4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRI-
MIDINA.

por

JUAN MANUEL SALAS PEREGRIN

Visado en Granada a
1 de Diciembre de 1978

Directores de la Tesis:

Memoria presentada para aspi-
rar al Grado de Doctor en Cien-
cias, Sección de Químicas.
Granada, 30 de Noviembre de 1978

Fdo: Prof. Dr. D. Juan de Dios
López González. Catedrático-
Director del Departamento de
Química Inorgánica de la Facul-
tad de Ciencias de Granada.

Fdo: Prof. Dr. D. Cristóbal
Valenzuela Calahorra. Profe-
sor Agregado del Departamen-
to de Química Inorgánica de la
Facultad de Farmacia de Gra-
nada

Fdo: Juan Manuel Salas Peregrin,
Licenciado en Ciencias, Sección
de Químicas.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Cristobal Valenzuela Calahorro y al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, Directores de esta Tesis, cuyo estímulo y constante guía han sido decisivos en la realización de este trabajo.

Deseo igualmente agradecer a los doctores Arenas, Galisteo, Girela, López-Garzón y Melgarejo, su valiosa colaboración y sugerencias en diferentes aspectos de este trabajo. Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento a la Srta Perez Miranda y al Sr Nicolás, por la ayuda que me han prestado.

Mi agradecimiento a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica que me alentaron y ayudaron en mi tarea, especialmente a mi compañera y amiga, María Angustias Romero Molina.

Por último quiero agradecer a la Srta Gloria Liñan el interés y eficiencia mostrados en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de este trabajo.

A mis padres

A Amelia

INDICE

INDICE

	<u>Págs.</u>
I .- <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION.....	1
1.2.- CLASIFICACION DE LOS COMPUESTOS DE COOR- DINACION	4
1.3.- ESTABILIDAD DE LOS COMPUESTOS DE COOR- DINACION	5
1.4.- 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NI- TROSOS-6-OXO-PIRIMIDINA	9
1.5.- IONES INORGANICOS ESTUDIADOS	17
1.6.- OBJETO DEL TRABAJO	18
II.- MATERIALES UTILIZADOS	21
2.1.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA	21
2.2.- DETERMINACION DE pH	21
2.3.- CONTROL DE TEMPERATURAS	22
2.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	22
2.5.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.....	22
2.6.- ESPECTROMETRIA DE MASAS	23
2.7.- DETERMINACIONES CONDUCTIMETRICAS.....	23
2.8.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRA- VIMETRICO.....	23

2.9 .-	DIFRACCION DE RAYOS X	23
2.10.-	VALORACION POTENCIOMETRICA	24
2.11.-	VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS	24
2.12.-	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATO- MICA	25
2.13.-	MEDIDAS MAGNETICAS	25
2.14.-	REACTIVOS UTILIZADOS	26
2.15.-	OTRO MATERIAL	28
III.-	<u>METODOS EXPERIMENTALES</u>	31
3.1.-	SINTESIS Y ESTUDIO DEL 4-AMINO-1,6-DIHI- DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO- -PIRIMIDINA (L-H)	32
3.1.1.-	Síntesis de L-H	32
3.1.1.1.-	Preparación del cloruro de metil-isourea	33
3.1.1.2.-	Preparación del 4-amino-1,6- -dihidro-2-metoxi-6-oxo-piri- midina	34
3.1.1.3.-	Preparación del 4-amino-1,6- -dihidro-1-metil-2-metoxi-6- -oxo-pirimidina (L-H).....	35
3.1.2.-	Caracterización y estudio del 4-amino-1, 6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6- -oxo-pirimidina (L-H)	36

	<u>Págs.</u>
3.1.2.1.- Análisis químico	36
3.1.2.2.- Punto de fusión	36
3.1.2.3.- Deshidratación	37
3.1.2.4.- Espectroscopía visible y ultravioleta	37
3.1.2.5.- Espectroscopía infrarroja	38
3.1.2.6.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	39
3.1.2.7.- Difracción de rayos X	39
3.1.2.8.- Estudio térmico	39
3.1.2.9.- Conductividad	40
3.1.2.10.- Caracter ácido-base	41
3.1.2.11.- Métodos analíticos	42
3.1.2.12.- Solubilidad	45
3.2.- ESTUDIO DE LA REACCIÓN ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICIÓN Y EL L-H EN MEDIOS ACUOSO Y ETANOLICO	46
3.2.1.- Estudio Cinético	47
3.2.2.- Estequiometría de las especies complejas formadas	49
3.2.2.1.- Métodos conductimétricos	49
3.2.2.2.- Métodos potenciométricos	50
3.2.2.3.- Métodos espectrofotométricos ...	51
3.2.2.3.1.- Selección de la longitud de onda de trabajo	51

	<u>Págs.</u>
4.1.1.- Análisis químico y peso molecular	67
4.1.2.- Espectro de absorción de L-H en diso- lución , en las zonas del ultravioleta y del visible	68
4.1.2.1.- Medio acuoso	68
4.1.2.2.- Medio etanólico	73
4.1.3.- Espectro de absorción en la zona del in- frarrojo	73
4.1.4.- Espectro de resonancia magnética nuclear	73
4.1.5.- Difractograma de rayos X	78
4.1.6.- Estudio térmico	78
4.1.7.- Conductividad de las disoluciones acuosas	78
4.1.8.- Caracter ácido	84
4.1.8.1.- Método espectrofotométrico de Pease-Williams	84
4.1.8.2.- Métodos potenciométricos....	88
A.- Medio acuoso sin control de la fuerza iónica	88
A.1.- Método de Speakman ..	88
A.2.- Método de Bjerrum....	88
A.3.- Método de Chaberek y Martell	95
B.- Medio acuoso con fuerza iónica controlada (0.1M de NO ₃ K)	95

	<u>Págs.</u>
B. 1. - Método de Speakman ...	95
B. 2. - Método de Bjerrum	97
B. 3. - Método de Chaberek y Martell	97
4. 1. 9. - Métodos analíticos de L-H	97
4. 1. 9. 1. - Medio acuoso	97
4. 1. 9. 2. - Medio etanólico	107
4. 1. 10. - Solubilidad	117
4. 1. 10. 1. - Medio acuoso	118
4. 1. 10. 2. - Medio etanólico	118
4. 2. - ESPECTROS DE ABSORCION EN LAS ZONAS DEL ULTRAVIOLETA Y DEL VISIBLE DE LAS SALES INORGANICAS UTILIZADAS	118
4. 3. - ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-ME TIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA - EN MEDIOS ACUOSO Y ETANOLICO	141
4. 3. 1. - Estudio cinético	141
4. 3. 2. - Estequiometría de las especies complejas formadas en disolución	141
4. 3. 2. 1. - Medio acuoso	158
A. - Métodos conductimétricos.	158
A. 1. - Curvas de valoración con ductimétrica	158

	<u>Págs.</u>
A. 2. - Método de Job.....	158
B. - Curvas de valoración potenciométricas.....	161
B. 1. - Disoluciones con - $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$	161
B. 2. - Disoluciones con - $[M^{n+}]/[L-H] = 1/2$	162
C. - Métodos espectrofotomé- tricos	162
C. 1. - Método de Job	163
C. 2. - Método de Yoe-Jones	167
C. 3. - Método de Harvey - Manning	187
4. 3. 2. 2. - Medio etanólico	187
A. - Curvas de valoración potenciométricas.....	187
A. 1. - Disoluciones con - $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1..$	204
A. 2. - Disoluciones con - $[M^{n+}]/[L-H] = 1/2$	204
B. - Métodos espectrofotomé- tricos	204
B. 1. - Método de Job	219
B. 2. - Método de Yoe-Jones	219
B. 3. - Método de Harvey- Manning	219

	<u>Págs.</u>
4.3.3. - Constantes de estabilidad	219
4.3.3.1. - Medio acuoso	286
A. - Método de Bjerrum	286
B. - Método de Job	286
C. - Método de Yoe-Jones..	286
4.3.3.2. - Medio etanólico	294
A. - Método de Bjerrum.....	294
B. - Método de Job.....	294
C. - Método de Yoe-Jones...	294
4.4. - ESTUDIO DE LAS ESPECIES COMPLEJAS OBTENIDAS EN FASE SOLIDA, COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES, EN MEDIO ACUOSO, - ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H	304
4.4.1. - Ión Fe^{2+}	304
A. - Análisis químico	304
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	305
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	305
D. - Difractograma de rayos X	305
E. - Estudio térmico	305
F. - Susceptibilidad magnética	312
4.4.2. - Ión Co^{2+}	312
A. - Análisis químico	312

	<u>Págs.</u>
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	313
C. - Espectro de absorción en la zona - del infrarrojo	313
D. - Difractograma de rayos X	313
E. - Estudio térmico.....	313
F. - Susceptibilidad magnética.....	313
4.4.3. - Ión Cu^{2+}	320
4.4.3.1. - Sólido verde	320
A. - Análisis químico.....	320
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	320
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	320
D. - Difractograma de rayos X	323
E. - Estudio térmico.....	323
F. - Susceptibilidad magnética	323
4.4.3.2. - Sólido marrón	323
A. - Análisis químico	323
B. - Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible	328
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo....	328
	328

	<u>Págs.</u>
D.- Difractograma de rayos X	328
E.- Estudio térmico.....	328
F.- Susceptibilidad magnética	328
4.4.4.- Ión Ti^{3+}	335
A.- Análisis químico.....	335
B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	336
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	336
D.- Difractograma de rayos X	336
E.- Estudio térmico	336
F.- Susceptibilidad magnética	336
4.5.- ESTUDIO DE LAS ESPECIES COMPLEJAS OBTENIDAS EN FASE SOLIDA COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES EN MEDIO ETANOLICO ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H	342
4.5.1.- Ión Co^{2+}	342
A.- Análisis químico	343
B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	343
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	343
D.- Difractograma de rayos X	343
E.- Estudio térmico	343
F.- Susceptibilidad magnética	350

	<u>Págs.</u>
4.5.2. - Ión Ni^{2+}	350
A. - Análisis químico	350
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	351
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	351
D. - Difractograma de rayos X	351
E. - Estudio térmico	351
F. - Susceptibilidad magnética	358
4.5.3. - Ión Cu^{2+}	358
4.5.3.1. - Sólido verde	358
A. - Análisis químico	358
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	359
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.....	359
D. - Difractograma de rayos X	359
E. - Estudio térmico	359
F. - Susceptibilidad magnética	359
4.5.3.2. - Sólido marrón	366
A. - Análisis químico	366
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	366
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.....	366

	<u>Págs.</u>
D.- Difractograma de rayos X	366
E.- Estudio térmico	370
F.- Susceptibilidad magnética	370
4.5.4.- Ión Zn^{2+}	370
A.- Análisis químico	370
B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	370
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	371
D.- Difractograma de rayos X	371
E.- Estudio térmico	371
F.- Susceptibilidad magnética	371
4.5.5.- Ión V^{3+}	378
A.- Análisis químico	378
B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	378
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	378
D.- Difractograma de rayos X	378
E.- Estudio térmico	378
F.- Susceptibilidad magnética	378
4.5.6.- Ión Fe^{3+}	378
A.- Análisis químico	385
B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	385
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	385

	<u>Págs.</u>
D. - Difractograma de rayos X	385
E. - Estudio térmico	385
F. - Susceptibilidad magnética	391
4.6. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS ACIDA (D-L-H) DEL 4-AMINO- -1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO- -6-OXO-PIRIMIDINA	391
4.6.1. - Análisis químico y peso molecular	392
4.6.2. - Espectro de absorción del D-L-H, en di- solución acuosa en las zonas del ultravio- leta y visible	392
4.6.3. - Espectro de absorción en la zona del infra- rojo	393
4.6.4. - Espectro de resonancia magnética nuclear	393
4.6.5. - Difractograma de rayos X	393
4.6.6. - Estudio térmico	401
4.6.7. - Conductividades de las disoluciones acuosas	401
4.6.8. - Caracter ácido	401
4.6.8.1. - Método espectrofotométrico de Pease-Williams	406
4.6.8.2. - Métodos potenciométricos....	407
1. - Método de Speakman	407
2. - Método de Bjerrum.....	412
3. - Método de Chaberek y Martell	412
4.6.9. - Método analítico	412

	<u>Págs.</u>
V.- <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	419
5.1.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL 4-AMINO -1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO -6-OXO-PIRIMIDINA	419
5.1.1.- Análisis químico y peso molecular	419
5.1.2.- Espectro de absorción de L-H en disolu ción, en las zonas del ultravioleta y del visible	420
5.1.2.1.- Medio acuoso	420
5.1.2.2.- Medio etanólico	422
5.1.3.- Espectro de absorción en la zona del in- frarrojo	424
5.1.4.- Espectro de resonancia magnética nuclear	426
5.1.5.- Difractograma de rayos X	428
5.1.6.- Estudio térmico	430
5.1.7.- Conductividad de las disoluciones acuosas	432
5.1.8.- Caracter ácido	434
5.1.9.- Solubilidad	441
5.1.9.1.- Medio acuoso	441
5.1.9.2.- Medio etanólico	442
5.2.- ESPECTROS DE ABSORCION EN LAS ZONAS - DEL ULTRAVIOLETA Y DEL VISIBLE, DE LAS SALES INORGANICAS UTILIZADAS	448
5.2.1.- Medio acuoso	448

	<u>Pags.</u>
5.2.1.1. - Iones M^{2+}	448
5.2.1.2. - Iones M^{3+}	450
5.2.2. - Medio etanolico	452
5.3. - ESTUDIO DE LA REACCIÓN ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-ME- TIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA EN MEDIOS ACUOSOS Y ETANOLICO.....	452
5.3.1. - Estudio cinético	452
5.4. - ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLE- JAS FORMADAS EN DISOLUCION	462
5.4.1. - Medio acuoso	462
5.4.1.1. - Métodos conductimétricos ..	462
A. - Curvas de valoración conductimétrica	462
A.1. - Cationes divalentes	463
A.2. - Cationes trivalentes	468
B. - Método de Job	472
5.4.1.2. - Métodos potenciométricos..	473
A. - Medio acuoso	474
A.1. - Cationes divalentes	474
A.2. - Cationes M^{3+}	479
5.4.1.3. - Métodos espectrofotométricos	479
A. - Método de Job	479
A.1. - Cationes M^{2+}	479
A.2. - Cationes M^{3+}	480

	<u>Pags.</u>
B. - Método de Yoe-Jones ..	481
B. 1. - Cationes M^{2+}	481
C. - Método de Harvey-Manning	482
C. 1. - Cationes M^{2+}	482
C. 2. - Cationes M^{3+}	482
5.4.1.4. - Especies complejas detectadas en disolución	482
5.4.2. - Medio etanolico	484
5.4.2.1. - Métodos potenciométricos ...	484
A. - Cationes M^{2+}	484
A. 1. - Sistemas $[M^{2+}]/[L-H]$ igual a 1/1	485
A. 2. - Sistemas $[M^{2+}]/[L-H]$ igual a 1/2	486
A. 3. - Resumen	487
B. - Cationes M^{3+}	489
B. 1. - Sistemas $[M^{3+}]/[L-H]$ igual a 1/1	489
B. 2. - Sistemas $[M^{3+}]/[L-H]$ igual a 1/1	492
5.4.2.2. - Métodos espectrofotométricos	495
5.4.2.2.1. - Cationes diva- lentes	495
A. - Método de job	495
B. - Método de Yoe-Jones	498
C. - Método de Harvey- Ma- nning	498

5.4.2.2.2. - Cationes M^{3+} ...	500
A. - Método de Job	500
B. - Método de Yoe-Jones ...	502
C. - Método de Harvey-Manning	504
5.4.2.3. - Especies complejas detectadas en disolución etanólica .	505
5.5. - CONSTANTES DE ESTABILIDAD	507
5.5.1. - Medio acuoso, -	507
A. - Metodo de Bjerrum	507
B. - Método de Job	510
C. - Método de Yoe-Jones	512
5.5.2. - Medio etanólico	514
A. - Método de Bjerrum	514
B. - Método de Job	523
C. - Método de Yoe-Jones	524
5.6. - ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS OBTENIDAS COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES, EN MEDIO ACUOSO, ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H	526
5.6.1. - Ión Fe^{2+}	526
5.6.2. - Ión Co^{2+}	542
5.6.3. - Ión Cu^{2+}	559
5.6.3.1. - Fase sólida verde brillante ..	559
5.6.3.2. - Fase sólida marrón	571
5.6.4. - Ión Ti^{3+}	583

5.7.- ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES, EN MEDIO ETANOLICO, ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H	591
5.7.1.- Ión Co^{2+}	591
5.7.2.- Ión Ni^{2+}	593
5.7.3.- Ión Cu^{2+}	603
5.7.3.1.- Fase sólida verde oscuro	603
5.7.3.2.- Fase sólida marrón	613
5.7.4.- Ión Zn^{2+}	615
5.7.5.- Ión V^{3+}	635
5.7.6.- Ión Fe^{3+}	648
5.8.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS ACIDA (D-L-H) DEL 4-AMINO-1, 6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6- OXO-PIRIMIDINA (L-H)	652
5.8.1.- Analisis químico y peso molecular	652
5.8.2.- Espectro de absorción de D-L-H en diso- lución, en las zonas del ultravioleta y del visible	656
5.8.3.- Espectro de absorción de D-L-H en la zo- na del infrarrojo	658
5.8.4.- Espectro de resonancia magnética nuclear	662
5.8.5.- Difractograma de rayos X	665
5.8.6.- Estudio térmico	667
5.8.7.- Conductividad de las disoluciones acuo- sas del ácido 1-metil-violúrico	669
5.8.8.- Caracter ácido	671

5. 8. 9. - Método analítico	675
VI. - CONCLUSIONES	677
VII. - BIBLIOGRAFIA	687

I. - INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

1.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION

En su sentido más amplio, la química de los compuestos de coordinación tiene por objeto el estudio de las combinaciones químicas en las cuales un ión o átomo metálico central se encuentra rodeado de iones negativos, moléculas neutras, otros átomos y, a veces, de iones positivos, unidos al mismo, y a los cuales se les designa como ligandos.

En su aspecto experimental, la química de los compuestos de coordinación tiene, como mínimo, una existencia de casi tres siglos, pues fue a principios del siglo XVIII cuando Diesbach (1) obtiene el azul de Prusia; y, seguramente, no sería éste el primer compuesto de coordinación en descubrirse.

Como suele ocurrir habitualmente en el desarrollo científico, la teoría que explicara los hechos experimentales llegaría bastante más tarde. Fueron varias las teorías propuestas para explicar el hecho de que entidades químicas estables en forma aislada se uniesen para formar otra entidad química, también estable; dichas teorías tuvieron que descartarse al no ser capaces de explicar los hechos experimentales que se descubrían más tarde (1). No sería hasta 1893 cuando surgiese una teoría realmente sugestiva, la Teoría de Werner, que puede considerarse como el punto de partida de la química de la coordinación. Esta teoría, producto de la intuición de Werner, fue además el punto de partida de la moderna teoría de la valencia, habiendo contribuido también, en forma realmente importante, al desarrollo de determinados aspectos estructurales de los compues

tos inorgánicos, lo que ha permitido llegar a muchos de los conceptos estructurales actuales. Las actuales teorías acerca de la acidez, basicidad, anfoterismo e hidrólisis de las sustancias inorgánicas ha sido, en buena parte, una consecuencia de lo establecido por Werner en su teoría de la coordinación (2).

A partir pues de 1893, con una base teórica, más o menos acertada, en la que apoyarse, se inicia el desarrollo de la química de la coordinación. Pero este desarrollo tendrá lugar a un ritmo relativamente lento hasta 1950, en que la química de la coordinación de los elementos de transición se dispara en forma realmente espectacular, llegando a constituir quizás la más prolífica línea de trabajo dentro de la síntesis inorgánica. Este auge, que llegó a constituir un serio obstáculo para el desarrollo de la química de los elementos representativos, continúa en la actualidad, aunque las investigaciones acerca de los compuestos de los elementos representativos han recibido un nuevo y poderoso impulso en los últimos años (3).

Las causas del desarrollo y del auge espectacular de la química de la coordinación hay que buscarlas tanto en los avances realizados en el campo teórico, como en los métodos de síntesis y en el ámbito de aplicaciones de los compuestos de coordinación.

En el aspecto teórico, el mayor avance dentro de la química de la coordinación viene marcado por la introducción de la teoría del campo de los ligandos, que incluye a su vez la teoría del campo cristalino y aspectos mecánico-ondulatorios que permiten llegar a describir, mediante enlaces policéntricos, las uniones metal-ligando.

En cuanto a los métodos de síntesis éstos se han visto sustancialmente ampliados y mejorados como consecuencia de la utilización de disolventes no acuosos, de equipos criogénicos, de alto vacío, de altas presiones, etc.; todo lo cual ha permitido la síntesis de especies complejas cuya obtención no hubiera sido posible si no se hubiera dispuesto de tales medios.

Por otra parte, el estudio de la estequiometría, estabilidad, estructura y propiedades de los compuestos de coordinación solo ha sido posible gracias a la utilización de numerosas técnicas experimentales tanto físicas como químicas (4).

Respecto al ámbito de aplicaciones de los compuestos de coordinación, éste es muy amplio, comprendiendo desde la química analítica hasta la bioquímica pasando por la química industrial.

En química analítica son muy frecuentes los casos en que se utilizan los compuestos de coordinación en el control de la precipitación o disolución selectiva de determinados iones. En los procesos bioquímicos intervienen numerosas especies complejas, algunas de ellas tan importantes y conocidas como la hemoglobina, la clorofila y la coenzima de la vitamina B₁₂ (5) (6) (7) (8). También la química industrial utiliza complejos de coordinación en multitud de procesos de naturaleza tan diferente como el curtido del cuero o el teñido de fibras textiles.

Un área de aplicación realmente interesante de los compuestos

de coordinación de los metales con bajos estados de oxidación, lo constituyen los procesos de catálisis homogénea (9) (10) (11). Así, en la preparación del polietileno se usa como catalizador un complejo de aluminio y titanio (1); la oxidación del etileno a acetaldehído, mediante el oxígeno del aire, parece transcurrir a través de la formación de complejos de paladio (II) y de cobre (II) con el propio etileno (1); etc. En realidad, el número de reacciones catalizadas por especies complejas, en el sentido más amplio de la palabra, es realmente importante, comprendiendo desde procesos tales como los de hidrogenación catalizada por hidruros complejos (12) hasta la asimilación del nitrógeno (13).

1.2.- CLASIFICACION DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

El elevado número de compuestos de coordinación existentes plantea dificultades a la hora de realizar un estudio sistemático de los mismos. A fin de subsanar en lo posible tal dificultad, se han realizado clasificaciones en las que se agrupan dentro de un mismo grupo los complejos de análoga naturaleza. De entre tales clasificaciones, merece citarse la propuesta por Burger (14). De acuerdo con lo establecido por éste y por otros autores (15) (16) (17) (18) (19) cabe clasificar los complejos en la forma siguiente:

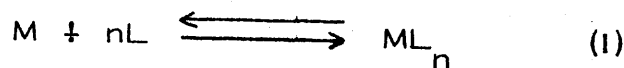
- A.- Complejos mononucleares.
- B.- Complejos polinucleares.
 - b-1.- Átomos centrales unidos por ligandos puentes.
 - b-2.- Átomos centrales unidos por enlaces metal-metal.
- C.- Complejos protonados.

- c-1.- Protón unido a un ligando
- c-2.- Protón unido electrostáticamente al complejo.
- D.- Complejos con ligandos mixtos.
- E.- Complejos con ligandos que poseen diferentes átomos donadores.
- F.- Complejos con ligandos polidentados o Quelatos.
- G.- Complejos de esfera externa (20) (21).
- H.- Complejos catiónicos.
- I.- Complejos neutros.
 - i-1.- Atomo central con número de oxidación positivo.
 - i-2.- Atomo central con número de oxidación cero.
- J.- Complejos aniónicos.

Es obvio señalar que una determinada combinación compleja pueda ser incluida, simultáneamente, dentro de uno o más grupos de entre los señalados, dependiendo de la característica que se considere.

1.3.- ESTABILIDAD DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION

Como es bien sabido, la estabilidad termodinámica de una determinada especie química viene condicionada por su energía libre de formación. Así, en el caso de una especie compleja ML_n , su proceso de formación puede representarse mediante la siguiente ecuación :



Cuanto mayor sea en valor absoluto la variación de energía libre, ΔG , del proceso de formación (I), tanto más estable será ML_n . Ahora bien, normalmente, para expresar la estabilidad termodinámica de las combinaciones complejas, se suele recurrir a indicar el valor de la constante termodinámica de equilibrio, K , de formación de ML_n , según la ecuación (I).

$$K = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n} \quad (II)$$

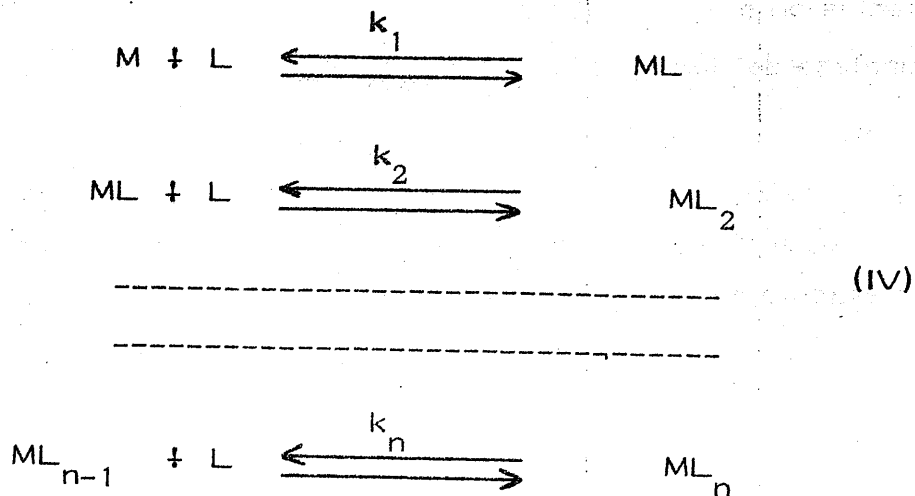
Pues, como es bien sabido, K y ΔG están relacionados entre sí mediante la ecuación:

$$K = e^{-\Delta G / RT} \quad (III)$$

En consecuencia, cuanto mayor sea el valor que tome K , tanto más elevada será la estabilidad termodinámica de ML_n .

La ecuación (I) representa el proceso global que conduce a la formación de la especie compleja ML_n . Sin embargo, cuando n es mayor que la unidad, dicho proceso, tanto si transcurre según mecanismo aditivo como según un mecanismo sustitutivo (como suele ocurrir en las reacciones de este tipo que tienen lugar en medio de un disolvente polar) suele implicar una serie de etapas, en cada una de las cuales tiene lugar la formación de una especie compleja de número de coordinación menor que n , que puede ser o no estable. Cada uno de tales equilibrios parciales pueden representarse -

mediante las ecuaciones:



Las constantes k_1, k_2, \dots, k_n , de los equilibrios parciales, se designan corrientemente como constantes de estabilidad de las correspondientes especies complejas formadas en cada una de las ecuaciones (IV). El producto:

$$k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$$

es igual al valor de la constante termodinámica de equilibrio, \underline{K} , la cual como ya se ha expresado, puede utilizarse para indicar la estabilidad termodinámica de los complejos.

Es obvio señalar que el valor que tome \underline{K} dependerá de todos aquellos factores que afectan al equilibrio de los procesos químicos (22). En el caso de la formación de complejos de coordinación en el seno de un disolvente más o menos polar, el valor de \underline{K} , vendrá afectado por la naturaleza del ión metálico, del ligando y del disolvente, por la temperatura, por el pH del

medio y por la presencia de otros iones y de otras moléculas con átomos básicos presentes en el medio. De entre estos factores, los dos de mayor interés son la naturaleza del ión metálico y la naturaleza del ligando.

El comportamiento del ión metálico (M) en el proceso de formación de una especie compleja (ML_n) viene determinado fundamentalmente por su carga, tamaño y configuración electrónica de la capa de valencia.

Respecto a los efectos de la carga y del tamaño, es sabido que actúan en forma complementaria. Cuanto mayor es la relación Z/r^2 tanto más estable suele ser en general, la especie compleja formada.

Por otra parte, el número atómico y la configuración electrónica de la capa de valencia del ión metálico central, condicionarán el valor del número de coordinación n , así como el carácter ácido-base de dicho ión, el cual puede comportarse como ácido duro de Pearson o bien como ácido blando (23).

En cuanto al ligando, L , su comportamiento en el proceso de formación de ML_n , y en la estabilidad de éste, viene condicionado por la basicidad de sus átomos donores, por el número de ellos y por su tamaño.

Dependiendo de cuales sean los átomos donores del ligando, éste se comportará como base dura o blanda de Pearson (23) y formará enlaces más o menos robustos con el ión central (ácido duro o blando, respectivamente). En general cabe esperar que el enlace metal-ligando sea tanto más fuerte, y

ML_n más estable, cuanto mayor sea la basicidad de los átomos donores del ligando (1).

Los ligandos con más de un átomo básico coordinables pueden dar lugar a la formación de especies complejas más estables (quelatos) que los ligandos monodentados, ya que, en este caso, un solo ligando polidentado puede sustituir a varios ligandos monodentados unidos inicialmente al ión metálico, originándose así un aumento en la entropía total del sistema, lo que tiende a estabilizarlo (22). La máxima estabilidad de los quelatos suele presentarse para aquellos que forman con el ión metálico anillos de cinco o de seis miembros (19).

Por último, conviene tener en cuenta la posible existencia de impedimentos estéricos en la coordinación de los ligandos al ión central. Debido a ello, los ligandos voluminosos suelen formar complejos menos estables que los ligandos de menor tamaño.

1.4.- 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA

El estudio de los compuestos heterocíclicos constituye uno de los temas de mayor interés bajo el punto de vista tanto de la Química Orgánica como de la Bioquímica. Ello es debido, por una parte, al interés teórico de estos compuestos y, por otro, al hecho de que intervienen en multitud de procesos químicos de aplicación industrial, así como en otros de tipo fisiológico.

Precisamente, entre los compuestos heterocíclicos de interés biológico merecen especial interés los derivados pirimidínicos, muchos de los cuales son producto de partida para la síntesis de pteridinas (24) (25), las cuales, a su vez, son precursoras de los ácidos nucleicos (26). Pero, aparte su interés biológico, muchos derivados pirimidínicos son de interés industrial.

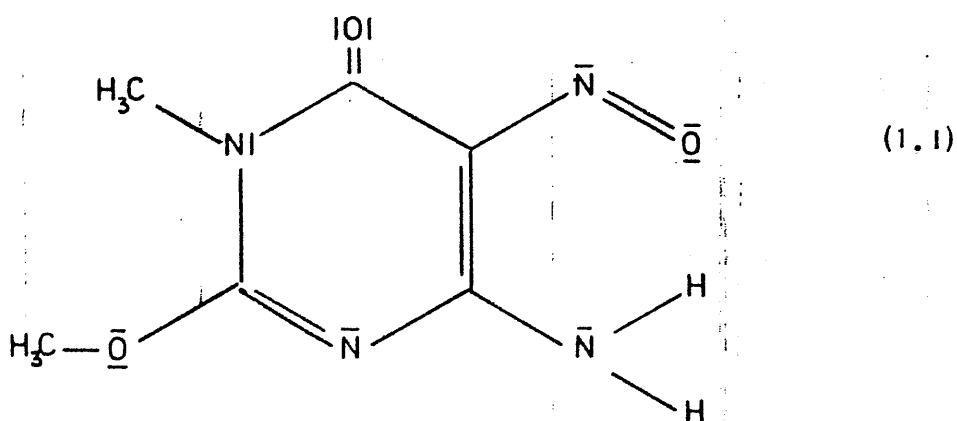
La industria emplea derivados de la pirimidina en la síntesis de insecticidas (27), fungicidas (28) (29), plásticos (30), películas fotosensibles (31), etc.

En farmacología, se utilizan asimismo numerosos compuestos químicos que contienen en su estructura el núcleo de la pirimidina. Dichos compuestos se utilizan en la prevención del infarto de miocardio (32), como anti-inflamatorios (33), anticoagulantes (34), hipoglucemiantes (35), hipotiroideos (34) (36) (37), en el control del crecimiento celular (38), como anticancerígenos (39) (40) (41) (42), antivirásico (43) (44) (45), para combatir la malaria (46), etc.

Aún cuando el mecanismo de acción biológica de los compuestos derivados de la pirimidina no es, en general, conocido, se sospecha que, en muchos casos, entraña la formación de especies complejas en las cuales las citadas sustancias se coordinan, como ligandos, a un ión metálico. Por esta razón, se vienen realizando, desde hace unos años, estudios encaminados a estudiar el comportamiento, como ligandos, de pirimidinas sustituidas, estudiando asimismo las especies complejas formadas al coordinarse a iones de los metales de transición (4) (47) (48) (49) (50). Precisamente dentro de esta línea

puede incluirse el trabajo realizado por nosotros, y del que se da cuenta en la presente memoria.

El ligando estudiado en este trabajo ha sido el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina;



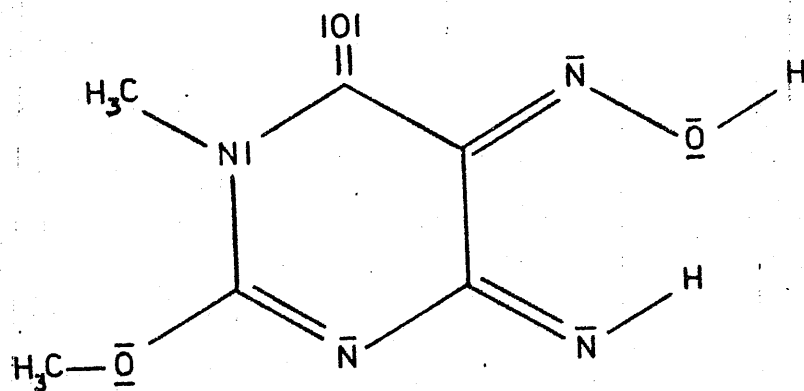
La elección de esta sustancia como objeto de estudio ha venido influida, fundamentalmente por tres factores. Por una parte, por su propio interés biológico, ya que el grupo 5-nitroso es fácilmente reducible a 5-amino, y el derivado resultante se condensa con facilidad para formar una pteridina (51).

Por otra parte, como ya se ha indicado, los derivados pirimidínicos intervienen en múltiples procesos biológicos, en muchos de los cuales se sospecha que su mecanismo de acción implica la existencia de especies complejas intermedias, en las que los derivados pirimidínicos actúan como ligandos. Por último, hemos pretendido contrastar el comportamiento, como posible li-

gando, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, con el de otros derivados pirimidínicos con sustituyentes análogos (50) (4).

El 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina fue sintetizado por vez primera en 1909, por Engelmann (52), como - paso intermedio en la síntesis de xantinas. Este autor lo obtiene en forma de monohidrato, el cual forma cristales de color violeta que se deshidratan por calentamiento a unos 80°C, transformándose en el producto anhidro, de color azul.

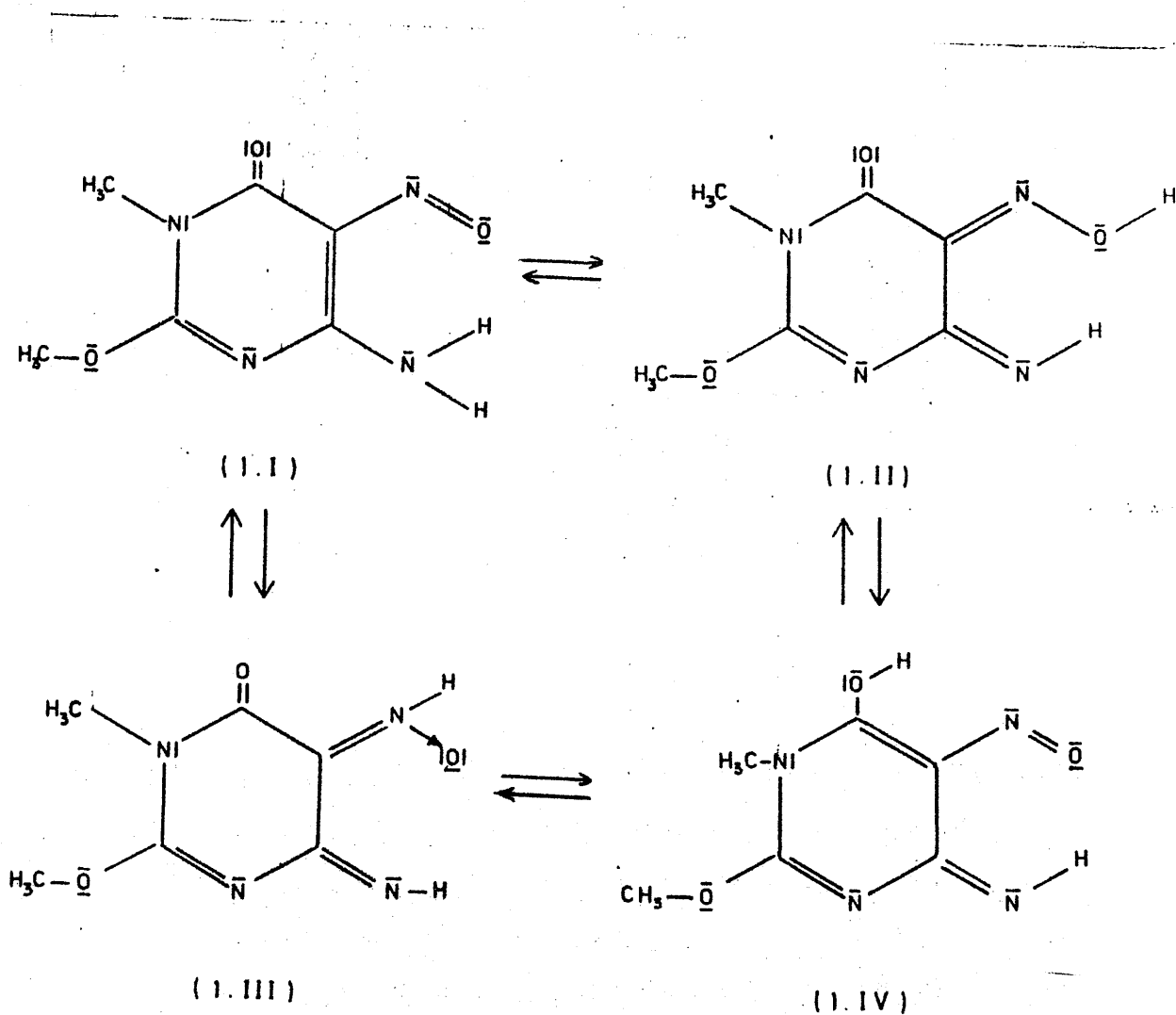
En cuanto a la estructura molecular del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina se refiere, ya en 1922, Lifschitz (53) propuso la siguiente:



4-imino-1-metil-2-metoxi-5-oximino-6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropirimidina

En la actualidad, teniendo en cuenta los resultados existentes

en la bibliografía para compuestos análogos (4) (47) (50) (54), cabe suponer que el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina puede presentar diferentes formas tautómeras, de acuerdo con el siguiente esquema:



Es obvio señalar que las diferentes formas tautómeras, que se han designado como (1.I), (1.II), (1.III) y (1.IV) tendrán diferente grado de estabilidad, dependiente ésta, en mayor o menor extensión, de las condiciones del medio en que se encuentre. Asimismo, se comprende fácilmente que el comportamiento químico del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina dependerá, en gran parte, de la forma tautómera más estable en el medio en que se ensaye dicho comportamiento.

La forma tautómera (1.I) hace prever para el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina un comportamiento básico de Lewis, debido a los pares de electrones sin compartir de los átomos de oxígeno y de nitrógeno de los grupos sustituyentes. La basicidad debida a los pares de electrones del núcleo pirimidina debe ser débil, ya que, posiblemente, éstos contribuyan, junto con los dos dobles enlaces (2.3 y 4.5) a dar un cierto carácter de aromático al núcleo pirimidínico. Esta forma tautómera (1.I) cabría esperar, en consecuencia, que pudiera actuar como ligando monodentado o bidentado. Como ligando monodentado, podría coordinarse a través de los átomos básicos (oxígeno o nitrógeno) de los grupos 2-metoxi, 4-amino, 5-nitroso y 6-oxo. Como ligando bidentado, se coordinaría a través de los átomos con pares de electrones sin compartir (N y O) de grupos sustituyentes vecinos (6-oxo y 5-nitroso ó 4-amino y 5-nitroso). Dado que el grupo nitroso puede coordinarse a través de los átomos de nitrógeno y de oxígeno, habría que considerar ambas posibilidades. Si se coordina a través del átomo de nitrógeno, daría lugar a la formación de anillos pentagonales con el ión metálico, tanto si la otra posición de coordinación es el átomo de oxígeno del grupo 6-oxo como si lo es el átomo de nitrógeno del grupo 4-amino. Cuando la coordinación al

ión metálico se hiciera por cualquiera de estos dos últimos átomos citados y por el átomo de oxígeno del grupo 5-nitroso, los correspondientes anillos de quelato serían hexagonales.

La forma tautómera (1.II) (53) debiera presentar un cierto carácter ácido, debido a la posible protonación del átomo de hidrógeno unido a oxígeno en el grupo sustituyente de la posición cinco. El anión resultante podría dar lugar a la formación de sales, aunque también podría actuar como ligando monodentado (preferentemente por el átomo de oxígeno del grupo aniónico de la posición cinco) o bidentado. En éste último caso, cabría esperar que la coordinación tuviese lugar a través del átomo de oxígeno del sustituyente aniónico en posición cinco y del átomo de oxígeno, del grupo 6-oxo, ó de nitrógeno, del grupo 4-imino; en ambos casos, se formarían, con el ión metálico, anillos hexagonales.

La forma tautómera (1.III) podría quizás tener un cierto carácter ácido muy débil, debido al átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno del sustituyente en la posición cinco; sin embargo, dada la menor electronegatividad del nitrógeno respecto del oxígeno, el carácter ácido de (1.III) debe ser muy inferior al de la forma tautómera (1.II). En su forma neutra, no disociada, es obvio que el átomo de nitrógeno sustituido en la posición cinco no podría coordinarse al ión metálico; sin embargo, sí lo sería en la forma aniónica de (1.III). En este último caso, cabría efectuar análogas consideraciones a las ya indicadas con respecto al posible comportamiento como ligando, de la forma (1.I).

La forma tautómera (1.IV) podría comportarse como un ácido débil, de fortaleza análoga a la de un compuesto fenólico, ya que los pares de electrones sin compartir de los dos átomos de nitrógeno del núcleo pirimidínico, unidos a los dos dobles enlaces, confieren a dicho núcleo un cierto carácter de aromático. En su forma no dissociada, la forma (1.IV) podría actuar como ligando monodentado o bidentado, de manera análoga a lo indicado para (1.I). En su forma aniónica (1.IV) tendría como posición preferente de coordinación, el grupo aniónico 6-oxido, el cual junto con el átomo de nitrógeno o con el átomo de oxígeno (ambos del grupo 5-nitroso) podría coordinarse al ión metálico, para formar, respectivamente, un anillo pentagonal o hexagonal.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede observar que el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina es una sustancia susceptible de ser utilizada como ligando, en la formación de especies complejas de los iones de los metales de transición. Ahora bien, dada la complejidad de la molécula, no es posible establecer a priori si se comportará como ligando monodentado o bidentado, y menos aún cuáles serán los átomos de dicha molécula que se coordinarán directamente al ión metálico, especialmente si se tiene en cuenta lo observado anteriormente para una sustancia análoga (50) a la que ahora estudiamos.

1.5. - IONES INORGANICOS ESTUDIADOS

Para estudiar la formación de especies complejas, en principio podría utilizarse cualquier ión inórnico, sin embargo los más apropiados son los iones de los elementos de transición debido a las características singulares de energía y geometría de sus orbitales d que permiten a dichos iones la formación de uniones metal-ligando relativamente fuertes. Ahora bien, en el termino elementos de transición estan contenidos numerosos elementos, unos que se van a caracterizar por poseer una configuración electrónica en la que los orbitales d estan parcialmente ocupados (elementos de transición del bloque d) y otros en los que son los orbitales f los que están parcialmente ocupados (elementos de transición del bloque f). Los elementos de transición del bloque d son los que presentan un comportamiento más regular lo que permite hacer un estudio sistemático de los mismos; asimismo, en el caso de los elementos de la primera serie de transición, el estudio de sus espectros y propiedades magnéticas puede realizarse fácilmente a partir de la Teoría del Campo de los ligandos; por esta y por las razones anteriormente citadas es por lo que en nuestro trabajo hemos utilizado como iones inorgánicos, los iones de los elementos de la primera serie de transición; con la inclusión del Zn(II) y del Ga(III).

1.6. - OBJETO DEL TRABAJO

Como ya se ha indicado, los derivados pirimidínicos presentan una gran importancia tanto en el campo biológico como en el farmacológico y en el industrial. A pesar de ello, se posee muy escasa información acerca de su mecanismo de acción y de su comportamiento en presencia de iones metálicos. Por esta razón, se viene trabajando, desde hace unos años, en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, en el estudio de los complejos formados entre los iones de los metales de transición y las pirimidinas sustituidas. El trabajo que ahora presentamos pretende ser una contribución a este campo.

El presente trabajo se ha estructurado en tres fases perfectamente diferenciadas. La primera de ellas comprende la síntesis (siguiendo métodos descritos en la bibliografía) y el estudio de las propiedades físicas y químicas del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, con vista a su utilización como posible ligando.

La segunda fase comprende el estudio de las reacciones entre el ligando y los iones de los elementos de la primera serie de transición, en disolución. Como disolvente se han empleado el agua y el etanol, a fin de poner de manifiesto la posible influencia del disolvente. En todos los casos, se ha procedido a determinar la estequiometría de las distintas especies complejas formadas, así como las constantes de estabilidad de las mismas.

En la tercera fase se ha procedido a la preparación y estudio de fases sólidas, constituidas por las especies complejas formadas por los iones de los elementos de transición con el 4-amino-1,6-dihidro-1metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina.

Con nuestro trabajo hemos pretendido contribuir al estudio de ligandos de potencial interés biológico, así como de los complejos formados por estos ligandos con los iones de los elementos de transición, los cuales podrían tener interés, tanto en el campo de la biología como en el de la farmacología .

II.- MATERIALES: UTILIZADOS

POKASI 123 45 678910

II. - MATERIALES UTILIZADOS

En la realización del presente trabajo se han utilizado los instrumentos, productos y materiales que se indican a continuación:

2.1. - ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Para la realización de medidas de absorbancia y para el registro de los espectros, en las zonas del visible y del ultravioleta, se ha empleado un espectrofotómetro Beckman "Acta Century III", provisto de registrador gráfico. En las medidas se han utilizado células espectrofotométricas de 0.5 cm., 1 cm. y 5 cm. de espesor, construidas en cuarzo.

Asimismo, se han utilizado células espectrofotométricas de flujo, construidas en cuarzo y de igual paso de luz que las anteriores; las correspondientes disoluciones a estudiar, se introducían en estas células espectrofotométricas mediante una bomba peristáltica "Multifix" conectada en forma adecuada.

2.2. - DETERMINACIONES DE pH

Las medidas de pH necesarias en este trabajo han sido realizadas en un equipo "Orion" Mod. 801, de escala digital, cuya sensibilidad es de ± 0.01 unidades de pH.



2.3. - CONTROL DE TEMPERATURAS

Para el mantenimiento y control de la temperatura, en aquellos casos en que ha sido necesario, se ha empleado un equipo termostático "Hermit" provisto de sistema circulatorio, capaz de mantener el control de temperaturas entre 0°C y 100°C con error de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Asimismo, en los casos que ha sido necesario trabajar a temperaturas relativamente bajas, respecto de la del ambiente, se ha utilizado un criostato "Haacke" modelo K.T. 64, capaz de conseguir temperaturas inferiores a -30°C , mediante el cual se hacía pasar un flujo de líquido frío a través del circuito de refrigeración del termostato "Hermit".

2.4. - ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Para la obtención de los correspondientes diagramas de absorción en el I.R. se han utilizado equipos Beckman y Zeiss, mod. I.M.R. 16.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas, investigándose el intervalo comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

2.5. - RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido registrados en un aparato Hitachi-Perkin Elmer, mod. R-20 B, de 60 Megaciclos.

2.6.- ESPECTROMETRIA DE MASAS

Las masas moleculares de las sustancias orgánicas estudiadas por nosotros se han determinado por espectrometría de masas, usando para ello un equipo Hewlett Packard 5930-A .

2.7.- DETERMINACIONES CONDUCTIMETRICAS

Para la determinación de las conductividades de las distintas disoluciones utilizadas en este trabajo, se ha utilizado conductímetros "Radiometer" C.D.M. 2 y C.D.M. 3 .

2.8.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

Los diagramas de A. T. D. y de T. G. han sido obtenidos en un equipo Mettler T. A. 2. Asimismo, se ha utilizado un calorímetro diferencial Mettler T. A. 2000, para el registro de los correspondientes diagramas de A. T. D.

2.9.- DIFRACCION DE RAYOS X

Los diagramas de difracción de Rayos X necesarios para la realización de este trabajo han sido obtenidos en un equipo Phillips Mod. P. W.

1060, provisto de contador proporcional y sistema de registro gráfico.

Las radiaciones utilizadas han sido la K_{α} del cobre y la K_{α} del cobalto, empleándose filtros de níquel y de hierro, respectivamente.

2.10.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Las valoraciones potenciométricas del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en disolución acuosa o hidroalcohólica, así como las de otras disoluciones de iguales características, conteniendo esta sustancia e iones de los metales del primer período de transición, se han realizado en un equipo Radiometer, Mod. TTT 60, provisto de registrador gráfico.

2.11.- VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS

Para seguir conductimétricamente el proceso de valoración del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en disolución acuosa, tanto en ausencia como en presencia de iones de los elementos del primer período de transición, se ha utilizado un equipo constituido por un conductímetro "Radiometer" C.D.M. 3, una autobureta TTT 60 y un registrador gráfico, todo ello de la misma casa.

2.12.- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación cuantitativa de los iones centrales Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , se han efectuado por espectrofotometría de absorción atómica, empleando para ello un espectrofotómetro Perkin Elmer mod. 290 .

2.13.- MEDIDAS MAGNETICAS

Para la determinación de las susceptibilidades magnéticas del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina a temperatura ambiente, se ha utilizado una balanza de Gouy con las características siguientes:

- A. - Electroimán: Se ha utilizado un electroimán Newport de $1\frac{1}{2}$ pulgadas, Tipo C, compuesto de dos piezas polares y 4 bobinas; cada pieza polar está sujeta por un tornillo Allen que las mantiene fijas pero que permite su desplazamiento una vez aflojado el tornillo. La distancia de las dos piezas polares puede ajustarse entre 0 y 4.76 cm.

Un extremo de cada pieza polar es plano y el otro es cónico; con un diámetro de 1.27 cm. La distancia entre las dos piezas se puede ajustar con la parte plana o la cónica de los polos.

- B. - Bobinas: Cada bobina está formada por 4900 espiras de

alambre de cobre de 24 s. w. g., que presentan una resistencia de 90 ohmios en frío y 126 ohmios cuando alcanza el máximo calentamiento. Las bobinas se pueden enfriar por corriente de aire o de agua. La resistencia media no puede exceder del 40% de la resistencia fría.

- C. - Balanza : Se ha utilizado una microbalanza modelo Staton S.M. 12, que consta de un aparato amortiguador y lectura proyectada. Su precisión es de 0'002 mg. El platillo izquierdo de la balanza ha sido sustituido por una cadena de material no ferromagnético de la que se suspende la muestra. En la cruz de la balanza hay un reiter que permite ajustar la pesada sin variar la posición de la muestra.
- D. - Amperímetro : Se ha utilizado un amperímetro tipo 102 P que permite medir la intensidad de corriente con $\pm 0'1$ A .
- E. - Rectificador de corriente: Suministrado por Newport, es del tipo VR. 3 de 3 amperios y 150 voltios. Sirve de alimentación al electroimán y permite variar la intensidad de corriente con el fin de obtener distintas intensidades de campo magnético.

2.14.- REACTIVOS UTILIZADOS

En la realización del presente trabajo se han utilizado los siguientes reactivos :

- a) En la síntesis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina dispusimos de los siguientes productos:

$\text{CH}_3 - \text{OH}$	Probus R. P.
ClH	Probus R. P.
$\text{SO}_4 \text{H}_2$	Probus R. P.
$\text{NH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$	Merck R. A.
Cianacetato de etilo	Carlo Erba R. P.
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	Carlo Erba R. P.
$\text{SO}_4 (\text{CH}_3)_2$	Chemical Ltd. P. B. D. H. R. P.
NaOH	Carlo Erba R. A.
$\text{NO}_2 \text{Na}$	Carlo Erba R. P.

- b) Para el estudio del comportamiento químico del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa y etanólica, frente a iones de los elementos del primer periodo de transición (además del ligando a ensayar, sintetizado y purificado por nosotros) se han empleado los reactivos siguientes :

$\text{NO}_3 \text{K}$	Carlo Erba R. A.
KOH	Carlo Erba R. A.
NaOH	Carlo Erba R. A.
ClH	Merck R. A.
$\text{SO}_4 \text{H}_2$	Probus R. A.
$\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOK}$	Carlo Erba R. A.

Ascarita	Carlo Erba R. A.
Cl_3Ti	Carlo Erba R. A.
Cl_3V	Merck R. A.
$(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R. A.
$(\text{NO}_3)_2\text{Mn}$	Carlo Erba R. A.
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Probus R. P.
$(\text{NO}_3)_3\text{Fe} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R. A.
$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R. A.
$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R. A.
$(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R. A.
$(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R. A.
$(\text{NO}_3)_3\text{Ga} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck R. A.
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$	Merck R. A.
NO_3H	Carlo Erba R. A.
BO_3H_3	Probus R. A.
CO_3Na_2	Probus R. P.
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	Carlo Erba R. A.
$\text{CH}_3 - \text{COONa}$	Panreac R. P.
CIK	Carlo Erba R. A.
CO_3HNa	Probus R. P.

2. 15. - OTRO MATERIAL

Aparte de los equipos y reactivos especificados en los apartados anteriores, en la realización del presente trabajo se ha utilizado todo el mate

rial necesario, del que se dispone en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y Sección de Química Inorgánica del Departamento de Investigaciones Químicas (Centro Coordinado del C.S.I.C. y de la Universidad de Granada), donde se ha realizado el presente trabajo.

III. - METODOS EXPERIMENTALES

III. - METODOS EXPERIMENTALES

En el capítulo I se han señalado ya las razones por las que se ha elegido el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (al que designaremos como L-H) como objeto de estudio, en sí mismo, y como ligando en la formación de especies complejas de los iones de los elementos de la primera serie de transición. El proyecto del trabajo a realizar es realmente amplio por lo que, con el fin de simplificar su expresión, se ha dividido en varias partes, cada una de las cuales constituye una fase del trabajo total.

La primera fase del trabajo comprende la síntesis y el estudio de las propiedades físicas y del comportamiento químico del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H), con vistas a su utilización como posible ligando.

En la segunda fase, se ha estudiado la reaccionabilidad de L-H frente a los iones de los metales del primer período de transición, en medio acuoso e hidro-alcohólico. A lo largo de esta fase, se pueden distinguir tres partes. Una, en la que se ha pretendido estudiar la cinética de los procesos de formación de complejos, en los casos en que ha sido posible. En segunda parte, se incluye la determinación de la estequiometría de las especies complejas formadas en disolución. Y, en la tercera parte de esta segunda fase, se ha procedido a la determinación de las constantes de estabilidad de cada una de las especies complejas detectadas en disolución.

La tercera fase del trabajo ha tenido por objeto la preparación de especies complejas en estado sólido y el estudio de las mismas.

Por último, en una cuarta fase, se ha procedido a aislar, estudiar e identificar una fase sólida procedente de la degradación hidrolítica de L-H en aquellos medios de reacción de elevada acidez.

A la hora de exponer los métodos experimentales seguidos a lo largo de nuestro trabajo, y con el único fin de lograr una máxima claridad de exposición, seguiremos el mismo orden de realización del trabajo que se acaba de indicar. A fin de no repetir descripciones innecesarias de métodos en cada una de las fases, cuando sea necesario volver a alguno de tales métodos, se hará referencia al apartado de este capítulo en el que fue descrito por vez primera.

3.1.- SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL 4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA (L-H)

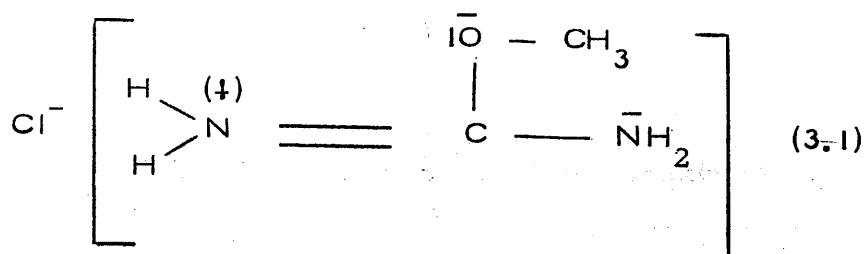
3.1.1.- Síntesis del L-H

La síntesis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina utilizado en este trabajo se ha efectuado siguiendo el método experimental propuesto por Melgarejo y col. (55) (56). Dicho método entraña las siguientes etapas de síntesis:

- 1.- Preparación del cloruro de metil-isourea
- 2.- Ciclación de la metil-isourea a 4-amino-1,6-dihidro-2-metoxi-6-oxo-pirimidina.
- 3.- Metilación del 4-amino-1,6-dihidro-2-metoxi-6-oxo-pirimidina, en posición uno.
- 4.- Nitrosación, en posición cinco, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-6-oxo-pirimidina.

3.1.1.1- Preparación del cloruro de metil-isourea

Para preparar el cloruro de metil-isourea se operó en la forma que se describe a continuación. Se saturaron 300 ml. de metanol absoluto, a 0°C, con ClH (g) anhidro, y se determinó la cantidad exacta total de cloruro de hidrógeno disuelto. A esta disolución (previamente diluida con metanol absoluto hasta un volumen de 1000 ml.) se añadieron un número de moles de cianamida ($\text{H}_2\text{N} - \text{C}^{\ominus} \text{N}$) igual al número total de moles de ClH disueltos y se agitó el sistema hasta disolución total del sólido. La disolución resultante se deja reposar durante 48 horas a fin de completar el proceso de formación del cloruro de metil-isourea :



3.1.1.2. - Preparación del 4-amino-1,6-dihidro-2-metoxi-6-oxo-pirimidina

Sobre la disolución de cloruro de metil-isourea se añade $\text{CH}_3 - \text{O}^- - \text{Na}$ (2 moles de $\text{CH}_3 - \text{O}^- - \text{Na}$ por mol de ClH (g) inicialmente disuelto en metanol, según 3.1.1.1.) y cianacetato de etilo (1 mol de $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ por mol de ClH (g) inicial), originándose así un precipitado blanco, de CINA, y una disolución metanólica de color anaranjado. Tras una filtración previa, para separar el CINA precipitado, la disolución se calienta a reflujo durante tres horas. Después de ello, se lleva a un rotavapor, donde se concentra hasta casi sequedad.

A la suspensión resultante del paso anterior se añade agua destilada, hasta disolución total del sólido. La disolución resultante se neutraliza con ácido acético, iniciándose entonces la precipitación de 4-amino-1,6-dihidro-2-metoxi-6-oxo-pirimidina, en forma de un sólido blanco. A fin de completar dicha precipitación, se lleva el sistema a un frigorífico, a 4°C, donde se mantiene durante 24 horas. Transcurrido este período de tiempo, se separan las fases disolución y sólido. La fase sólida se lava tres veces con agua destilada fría y se lleva a una estufa a 110°C durante unas dos horas.

3.1.1.3. - Preparación del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-6-oxo-pirimidina

Para proceder a la metilación, en posición uno, del 4-amino-1,6-dihidro-2-metoxi-6-oxo-pirimidina, se prepararon suspensiones de 50 g. de esta sustancia en 200 ml. de agua destilada. Sobre esta suspensión mantenida en agitación constante (con ayuda de un agitador magnético) y en baño de hielo, se añaden, gota a gota (desde dos embudos de decantación) las cantidades estequiométricas de sulfato de metilo y de hidróxido sódico. El rendimiento del proceso resultó ser de un 50% en 4-amino-1,6-dihidro-1,metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, el cual se obtuvo en forma de un polvo blanco.

3.1.1.4. - Preparación del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H)

Para preparar el L-H se disolvieron, en la menor cantidad posible de agua destilada caliente, cantidades estequiométricas de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-6-oxo-pirimidina y de nitrito sódico. El medio se acidifica, añadiendo poco a poco disolución acuosa diluida de ácido acético, con lo que la disolución toma color violeta, iniciándose a la vez la precipitación de L-H . A fin de completar ésta, el sistema se deja reposar, dentro de un frigorífico, durante 24 horas, transcurridas las cuales se separa como monohidrato el L-H sólido, por filtración. El rendimiento de la reacción de nitrosación es del orden del 40% .

3.1.2. - Caracterización y estudio del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H)

Una vez sintetizado el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, se ha procedido a su caracterización, habiéndose estudiado sus propiedades físicas y su comportamiento químico en disolución acuosa y etanólica, utilizando para ello los métodos experimentales que se indican a continuación.

3.1.2.1. - Análisis químico y determinación del peso molecular

Para la caracterización del L-H sintetizado, se procedió, en primer lugar, a realizar el análisis elemental orgánico del mismo. Este análisis se llevó a cabo en la Sección de Micro-análisis del Instituto Nacional de Química Orgánica.

Por otra parte, la masa molecular del citado producto de síntesis se ha determinado en un espectrómetro de masas Hewlett Packard mod. 5930-A, siguiendo la técnica habitual.

3.1.2.2. - Punto de fusión

Para la determinación del punto de fusión del L-H sintetizado se ha utilizado un aparato Electrothermal.

3.1.2.3.- Deshidratación

Con objeto de poner de manifiesto si el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina obtenido se encontraba en forma anhidra o contenía agua de cristalización, se tomó una muestra perfectamente pesada de L-H y se introdujo en un desecador con P_4O_{10} , donde se mantuvo hasta obtener un valor de pesada constante. A partir de la diferencia entre el peso inicial y final se calculó el contenido en agua del producto de síntesis.

3.1.2.4.- Espectroscopía visible y ultravioleta

El espectro de absorción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en las zonas ultravioleta y visible del espectro, se ha obtenido tanto en disolución acuosa como en disolución etanólica.

Cuando se operó en fase acuosa se utilizaron dos disoluciones de L-H; una, de concentración igual a 3×10^{-5} mol/l (para la zona comprendida entre 200 nm y 400nm) y otra, de concentración igual a 1×10^{-3} mol/l (para la zona comprendida entre 400 nm y 800 nm).

Cuando se trabajó en disolución etanólica, la zona del espectro explorada fue la comprendida entre 200nm y 800nm, utilizándose para ello

dos disoluciones cuyas concentraciones en L-H eran respectivamente 4×10^{-5} mol/l (para la zona comprendida entre 200nm y 400nm) y 4×10^{-3} mol/l (para el intervalo de valores de λ comprendido entre 400nm y 800nm).

Asimismo, se ha estudiado la influencia del pH sobre el espectro de absorción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina. Para ello, se ha partido de una disolución acuosa de L-H (de concentración 3×10^{-5} mol/l) registrándose las correspondientes curvas espectrales de dicha disolución, para valores de pH comprendidos entre 11.62 y 12.27. La zona del espectro investigada ha sido la comprendida entre 200nm y 400nm.

En todos los casos, se utilizaron células de absorción de 1 cm de espesor, construidas en cuarzo.

3.1.2.5.- Espectroscopía Infrarroja

El espectro infrarrojo del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina se ha obtenido a partir de una muestra de L-H preparada en forma de pastilla, utilizando bromuro potásico como medio dispersante. Se ha registrado la zona comprendida entre 300 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} .

3.1.2.6.- Espectro de Resonancia magnética nuclear

Con objeto de completar el estudio espectroscópico de L-H y de obtener información acerca de las posibles formas tautómeras del mismo, se registró el espectro de R.M.N de dicha sustancia, disuelta en dimetil sulfóxido hexadeuterado.

Durante el registro del espectro, la temperatura de la disolución se mantuvo constante a 30°C . La zona investigada fue la comprendida entre 0 ppm y 15 ppm .

3.1.2.7.- Difracción de rayos X

El diagrama de difracción de rayos X del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina se ha obtenido siguiendo el método de Debye-Scherrer, utilizando radiación K_{α} del cobre y filtro de níquel.

3.1.2.8.- Estudio Térmico

El estudio del comportamiento térmico del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina sólido, sintetizado por nosotros, se ha efectuado a partir de los diagramas de A. T. D y T. G,

los cuales se registraron en un equipo Mettler T. A. 2 y en otro equipo Mettler T. A. 2000.

En el primero de ellos, se operó en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 1000°C , utilizando para ello una muestra sólida de L-H, cuyo peso era de 2618 miligramos.

El termopar utilizado fue el de Pt/Pt 10% Rh y la velocidad de calentamiento se fijó en 10°C minuto.

Para los registros de los diagramas de T.G. y A.T.D, las sensibilidades usadas fueron 5 mg/min y $50\ \mu\text{v/pulgada}$, respectivamente.

Cuando se operó con el equipo Mettler T. A. 2000, se investigó el intervalo de temperaturas comprendido entre 30°C y 500°C , utilizando para ello 1156 miligramos de muestra.

Las condiciones de trabajo fijadas en este caso para la obtención del diagrama de A. T. D de L-H fueron las siguientes:

Velocidad de calentamiento.....	5°C/min
Sensibilidad del registro.....	$500\ \mu\text{v/pulgada}$
Velocidad de registro.....	0.15 cm/min

3.1.2.9.- Conductividad

Con objeto de conocer el posible carácter iónico parcial del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, se prepararon disoluciones acuosas de L-H, cuyas concentraciones estaban comprendidas entre 1×10^{-5} M y 1×10^{-3} M. La conductividad específica de cada una de tales disoluciones se midió utilizando un conductímetro - Radiometer C.D.M. 2 e, operando, en todos los casos, a temperatura ambiente. A partir de los valores de las conductividades específicas, se calcularon los correspondientes valores de la conductividad molar.

3.1.2.10.- Caracter ácido-base

Como se ha indicado anteriormente (Apartado 1.4), el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina puede presentar diferentes formas tautómeras, a la vista de las cuales cabría esperar que L-H se comportara como un ácido monoprótico débil.

Con el fin de aclarar los extremos indicados y de determinar, en su caso, la correspondiente constante de disociación ácida, K_a , se ha recurrido a la utilización de métodos espectrofotométricos y potenciométricos.

El método espectrofotométrico utilizado para la determinación de la constante de disociación ácida, K_a , de L-H ha sido el propuesto por

Pease-Williams (57). Para ello, se ha utilizado una disolución acuosa 1×10^{-5} M de L-H. A dos longitudes de onda previamente seleccionadas (a la vista de la variación de la curva espectral de L-H en función del pH del medio) se han determinado los valores que toma la absorbancia, A, a medida que varía el pH del medio. La representación de $A = f(\text{pH})$ permite obtener una curva a partir de la cual se calcula el correspondiente valor del pKa .

Por otra parte, la constante de disociación ácida, K_a, de L-H se ha determinado a 20, 30, 40, 50 y 60°C, a partir de las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas 1×10^{-4} M de L-H .

En todos los casos se operó siguiendo la técnica habitual en un medio de fuerza iónica controlada (0'1M de NO₃K) y en otro en el que no se había controlado ésta. Como agente neutralizante se utilizó una disolución 2×10^{-3} M de KOH .

El análisis de las citadas curvas de valoración se efectuó siguiendo los métodos de Speakman (58), de Chabereck y Martell(59) y de Bjerrum (60), lo que ha permitido llegar a determinar el correspondiente valor de K_a, en cada caso.

3.1.2.11.- Métodos analíticos de L-H

Con objeto de poder determinar la concentración de 4-amino-1,

6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, tanto en disolución acuosa, como en disolución etanólica, era necesario disponer de métodos analíticos adecuados, los cuales nos hemos visto en la necesidad de desarrollar. En ambos casos se trata de métodos espectrofotométricos.

La puesta a punto de los citados métodos analíticos requirió la realización de los diferentes pasos que se describen a continuación.

1). - Determinación de la curva espectral de L-H

Las curvas espectrales del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en fases acuosas y etanólicas, se obtuvieron a partir de dos disoluciones 3×10^{-5} M y 4×10^{-5} M de L-H en agua y en etanol, respectivamente. En ambos casos se exploró la zona comprendida entre 200nm y 400nm. Asimismo, utilizando disoluciones acuosa y etanólica 2×10^{-3} M y 4×10^{-3} M, respectivamente, se exploró el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400nm y 800nm.

2). - Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

El cumplimiento de la ley de Lambert-Beer se estudió a longitudes de onda previamente elegidas, a la vista de las correspondientes curvas espectrales en medio acuoso y etanólico.

El intervalo de concentraciones para el que se estudió el cum

plimiento de la ley de Lambert-Beer fue el comprendido entre 3×10^{-6} M y 6×10^{-5} M, en medio acuoso, y el comprendido entre 1×10^{-6} M y 4×10^{-3} M, cuando se operó en medio etanólico. Como referencia se utilizó agua o etanol, según el caso.

Con objeto de determinar los intervalos de óptima aplicabilidad de los métodos analíticos espectrofotométricos propuestos, se ha utilizado el criterio de Ringbon (61).

3). - Reproducibilidad de los métodos analíticos

A fin de determinar la reproducibilidad de los métodos analíticos espectrofotométricos que proponemos, se prepararon diez disoluciones de igual concentración en L-H para cada uno de los valores de concentración comprendidos dentro del intervalo de óptima aplicabilidad del método. La absorbancia de cada una de tales disoluciones se midió, en la forma habitual, para cada una de las longitudes de onda de trabajo.

A partir de los valores obtenidos para las absorbancias, se calcularon los valores medios (\bar{A}), la desviación típica (S_A) y el límite de error relativo (L.E.R.) de cada medida de absorbancia, para un nivel de confianza del 95%.

Para el cálculo de la desviación típica, se utilizó la expresión (62)

$$S_A = \sqrt{\frac{(A - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

El límite de error relativo de una medida, expresado en tanto por ciento, para un nivel de confianza del 95%, se calculó mediante la expresión:

$$\text{L.E.R} = \frac{t \cdot S_A}{A} \times 100$$

donde "t" es el factor de student que para $n-1 = 9$ el valor de $t = 2.262$

3.1.2.12.- Solubilidad

La solubilidad del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en agua y en etanol, es uno de los factores determinantes de las condiciones experimentales en que habrían de realizarse las reacciones, en medio acuoso y etanólico, entre L-H y los iones de los elementos de transición. Con este objeto y con el de obtener una mayor información acerca de las propiedades físicas del monohidrato de L-H, se ha estudiado la solubilidad de esta sustancia en agua, a 20, 25, 30, 40, 45, 50, y 60°C. Asimismo, se ha determinado la solubilidad en etanol, a 20, 25, 30, 35, 40 y 45°C \pm 0.1°C, en todos los casos.

La forma de operar a la hora de determinar la solubilidad del monohidrato de L-H en agua y etanol, fue la siguiente. En un tubo de

ensayos de 25 ml de capacidad, provisto de cierre esmerilado, se colocó un gramo de monohidrato de L-H sólido y 20 ml. de disolvente. El sistema se llevó a un baño termostático provisto de un sistema de agitación donde se mantuvo el tiempo suficiente para que se alcanzara el equilibrio del proceso de solubilización. La absorbancia, A , de la disolución en equilibrio con el sólido era medida cada 24 horas, considerando que se había alcanzado el equilibrio del proceso de solubilización cuando se mantenía constante durante tres días consecutivos.

En el estudio de la solubilidad de L-H en medio etanólico, se ha podido observar que se producía una modificación en el color de las disoluciones mantenidas a 45°C durante más de 24 horas, las cuales cambiaban su color azul por una coloración y verde, al mismo tiempo que el sólido en exceso, en equilibrio con dicha disolución, adquiría una tonalidad rojiza. Observaciones analogas se efectuaron en el caso de disoluciones acuosas de L-H calentadas a temperaturas superiores a 60°C durante 24 o más horas, en cuyo caso el sólido toma coloración amarillenta.

3.2. - ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL L-H EN MEDIOS ACUOSO Y ETANOLICO

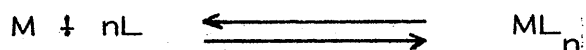
A la hora de estudiar la reacción entre los iones de los elementos del primer período de transición y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-

nitroso-6-oxo-pirimidina, en medio acuoso y en medio etanólico, nos propusimos investigar tanto la cinética de los correspondientes procesos, como la identificación de las especies complejas formadas en cada uno de tales procesos. Ahora bien, la realización práctica de nuestros propósitos, en especial en el caso del estudio cinético, estaría condicionada por la naturaleza de los medios disponibles en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

3.2.1.- Estudio cinético

El estudio de la cinética de un proceso dado requiere la utilización de una técnica experimental que se adopte a las características del mismo. Así, como es sabido, existen métodos estáticos aptos para reacciones con $t_{\frac{1}{2}}$ mayor o igual a un minuto; técnicas de flujo o mezcla rápida para reacciones con $t_{\frac{1}{2}}$ comprendido entre un minuto y 10^{-3} segundos y métodos de relajación para reacciones con $t_{\frac{1}{2}}$ inferior a 0'1seg. En nuestro caso, sólo se disponía de métodos estáticos, por lo que, realizadas las correspondientes pruebas previas, se vió la posibilidad de realizar solamente el estudio cinético de la reacción que tiene lugar en medio etanólico entre el ligando elegido por nosotros y alguno de los cationes inorgánicos de los elementos de la primera serie de transición.

El proceso de formación de un complejo de fórmula general ML_n donde M sería el ión central y L una molécula de ligando, puede representarse mediante la reacción .



La velocidad de reacción vendría dada por la ecuación

$\frac{d [ML_n]}{dt} = K [M]^{n_1} [L]^{n_2}$, donde $[ML_n]$ representa la concentración de complejo en cada instante; n_1 y n_2 , los órdenes de velocidad correspondientes a M y L, respectivamente; y K, la constante de velocidad específica.

El estudio cinético de una reacción como la anterior requeriría la determinación de los parámetros n_1 , n_2 y K.

En la primera experiencia y al objeto de determinar n_1 , se estudió la variación de la absorbancia, en función del tiempo en disoluciones etanólicas en las que la concentración del posible ligando era constante e igual a $5 \times 10^{-4} M$ y la del catión se hacía variar entre los valores límites $1 \times 10^{-4} M$ y $5 \times 10^{-4} M$.

La determinación de n_2 se realizó en una segunda serie de experiencias en las cuales se estudiaron las variaciones de la absorbancia de disoluciones etanólicas que contenían siempre la misma concentración de catión, igual a $5 \times 10^{-4} M$, y las concentraciones de ligando se hacían variar entre los valores límites de $1 \times 10^{-4} M$ y $5 \times 10^{-4} M$.

La forma de operar fue en todos los casos, la siguiente. Se colocaban 2 ml. de una disolución etanólica de ligando de concentración adecuada en una célula espectrofotométrica de cuarzo, de 1 cm. de espesor,

provista de cierre hermético, en otra célula similar se introducían 2 ml. de la disolución de referencia. A continuación, se añadían a la disolución de referencia 0.1 ml. de una disolución etanólica del ión M^{n+} , de concentración adecuada, y se introducía la célula de absorción en el lugar correspondiente del espectrofotómetro. Seguidamente se añadían otros 0.1 ml. de la disolución de M^{n+} a la célula que contenía la disolución de ligando, al tiempo que se ponía en marcha un cronómetro. Con la mayor rapidez posible, se cerraba la célula, se agitaba y se introducía en el lugar correspondiente del espectrofotómetro.

Las longitudes de onda de trabajo se seleccionaron a partir de los espectros de absorción de disoluciones etanólicas, en las que la relación $[M^{n+}]/[L-H]$ era igual a 1/1, 1/2 y 1/3.

3.2.2.- Estequiometría de las especies complejas formadas

Con objeto de determinar la estequiometría de las especies complejas formadas al reaccionar L-H con los iones de la primera serie de transición, tanto en medio acuoso como etanólico, se han utilizado métodos conductimétricos, potenciométricos y espectrofotométricos.

3.2.2.1.- Métodos conductimétricos

La determinación de la estequiometría de las especies complejas formadas al reaccionar L-H en medio acuoso, con los iones del primer

período de transición, se ha realizado a partir de las curvas de valoración conductimétrica de disoluciones acuosas 1×10^{-3} M en L-H y 1×10^{-3} M en catión metálico, con disolución acuosa $2'39 \times 10^{-2}$ M de hidróxido potásico.

Por otra parte, con igual objeto, se ha recurrido a la aplicación del método de Job (63) a los datos conductimétricos de disoluciones acuosas de concentración total $[L-H] + [M^{n+}]$ igual a la 1×10^{-4} M ó 5×10^{-4} M, según que se tratara de iones Ti (III) ó Cu (II), únicos iones para los que este método ha suministrado datos coherentes.

3.2.2.2. - Métodos potenciométricos

Por otra parte, el cálculo de la estequiometría de las especies formadas al reaccionar L-H en medios acuoso y etanólico y los iones de los elementos del primer período de transición, se ha efectuado a partir de las curvas de valoración potenciométrica de 25 ml. de disoluciones acuosas (5×10^{-4} M en L-H) o etanólicas (4×10^{-4} M en L-H) que contenían, a su vez, iones metálicos en concentraciones adecuadas para que los iones M^{n+} y L-H estuviesen en relaciones estequiométricas $[M^{n+}]/[L-H]$ iguales a 1/1 ó 1/2, en todos los casos.

Cuando se operó en medio acuoso, se utilizó como agente neutralizante una disolución acuosa $8'96 \times 10^{-3}$ M de KOH, mientras que en el caso en que se trabajó en medio hidroetanólico, se empleó otra disolución

hidroalcohólica 6.90×10^{-3} M de KOH.

En todos los casos, la fuerza iónica del medio se mantuvo constante, e igual a 0.1M de NO_3K .

3.2.2.3.- Métodos espectrofotométricos

Para la determinación espectrofotométrica de la estequiometría de las especies complejas formadas en disolución existen numerosos métodos (64) (65) (66), cuya eficacia depende de varios factores. Cualquiera que sea el método espectrofotométrico a seguir, requiere la previa determinación de la longitud de onda de trabajo, así como el intervalo de pH en el que la especie compleja es estable.

3.2.2.3.1.- Selección de la longitud de onda de trabajo

La selección de la longitud de onda, λ , de trabajo para la determinación espectrofotométrica de la estequiometría de las especies complejas formadas en medios acuoso y etanólico entre L-H y algunos iones de los elementos de transición, se hizo a partir del estudio conjunto de las curvas espectrales, tanto de las correspondientes disoluciones de M^{n+} , de L-H, como de otras disoluciones que contenían ambas especies, en las que la relación $[\text{M}^{n+}] / [\text{L-H}]$ era igual a 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4.

Las zonas del espectro exploradas han sido las comprendidas entre 200 nm y 800 nm cuando se trabajó en medio etanólico .

Las concentraciones en L-H de las disoluciones acuosas y -etanólicas empleadas fueron 5×10^{-5} M y 4×10^{-3} M, respectivamente, en todos los casos.

3.2.2.3.2.- Determinación del pH óptimo

Con objeto de determinar el intervalo de valores de pH dentro del cual la especie compleja presenta máxima estabilidad de absorbancia constante, se tomaron 200 cc de una disolución acuosa 2×10^{-5} M en L-H y 2×10^{-6} M en ión metálico y se estudió la variación de la absorbancia de dicha disolución, en función del pH, para valores de pH comprendidos entre 2'00 y 10'50 .

Como referencia en estas medidas, se utilizaron 200 cc de una disolución acuosa $1'6 \times 10^{-5}$ M en L-H (concentración de L-H libre, suponiendo la formación de un complejo de relación estequiométrica 1/2). A esta disolución de referencia se le adicionaba el mismo volumen de ácido o base que el adicionado a la disolución problema .

La representación gráfica de los valores de la absorbancia, Δ , en función del pH, ha permitido calcular el intervalo de pH óptimo para la formación de las especies complejas en disolución.

Igualmente, se ha estudiado la variación de la curva espectral de disoluciones acuosas 1×10^{-3} M en L-H y 1×10^{-3} M en M^{n+} , para el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 nm y 800 nm.

Una vez obtenidas las longitudes de onda de trabajo, y las zonas de pH en las que son estables las especies complejas presentes en disolución, se procedió a determinar la estequiometría de dichas especies, utilizando para ello los métodos espectrofotométricos de Job (63), Yoe-Jones (67) y Harvey-Manning (68).

3.2.2.3.3. - Método de Job

La aplicación de la modificación del método de Job (63), propuesta por Vosburgh y Cooper (69), ha permitido la determinación espectrofotométrica de la estequiometría de los complejos formados entre L-H y los iones de la primera serie de transición.

En medio acuoso se trabajó en la forma habitual con 100 ml. de disoluciones en las que $[L-H] + [M^{n+}]$ estaba comprendida entre 1×10^{-3} M y 4×10^{-3} M, dependiendo del ión metálico estudiado.

Cuando se operó en medio etanólico, la concentración total de la disolución $[L-H] + [M^{n+}]$, fue siempre igual a 4×10^{-3} M.

Asimismo, se aplicó el método de Job, en condiciones análogas

a las anteriormente indicadas, operando en medio acuoso de pH controlado, fijando los valores del mismo dentro del intervalo de máxima estabilidad de la correspondiente especie compleja.

3.2.2.3.4. - Método de Yoe-Jones

La determinación mediante la utilización del método de Yoe-Jones (67), de la estequiometría de las especies complejas formadas al reaccionar, en disolución, L-H y los cationes de los elementos de la primera serie de transición, se ha realizado a partir de disoluciones acuosas o etanólicas 2×10^{-3} M en L-H, que contenían además la especie catiónica, M^{n+} , objeto de estudio, en cantidades adecuadas para que, en cada una de tales disoluciones, ambas especies (L-H y M^{n+}) se encontrasen en una relación estequiométrica $[M^{n+}]/[L-H]$ definida, y cuyo valor estaba comprendido entre cero y tres.

En condiciones análogas se operó en medios de pH controlado, fijando los valores del mismo dentro del intervalo de pH de máxima estabilidad de cada una de las posibles especies complejas formadas en disolución.

Por otra parte, se realizaron experiencias paralelas en las que se mantuvo constante la concentración de catión $[M^{n+}] = 2 \times 10^{-3}$ M, variando la concentración de L-H presente en la disolución, cubriendo un intervalo de valores de $[L-H]/[M^{n+}]$ comprendido entre cero y tres.

3.2.2.3.5. - Método de Harvey-Manning

Con objeto de complementar los resultados obtenidos por los dos métodos antes citados, se ha determinado asimismo la estequiometría de las especies complejas formadas en la reacción entre L-H y los iones del primer período de transición, tanto en medio acuoso como etanólico, mediante la aplicación de un tercer método espectrofotométrico. Este ha sido el método de Harvey-Manning (68), al que hemos introducido la propuesta de Venkateswarlu y Raghava Rao (70).

De acuerdo con lo indicado por los autores del citado método se prepararon dos series de disoluciones acuosas de L-H y de M^{n+} . En una de ellas, la concentración en L-H se mantuvo constante e igual a 1×10^{-3} M, variando la concentración de M^{n+} entre cero y 6×10^{-4} M. En la segunda serie se mantuvo constante la concentración del catión, $[M^{n+}] = 1 \times 10^{-3}$ M, variando asimismo la concentración de L-H, entre cero y 6×10^{-4} M.

En el caso en que se utilizó etanol como disolvente se operó en forma análoga, con la salvedad de que las concentraciones de L-H y de M^{n+} fueron, en todos los casos, dobles de las indicadas al referirnos a las disoluciones acuosas.

3.3.- CONSTANTES DE ESTABILIDAD

En los apartados precedentes (3.1 y 3.2) se han expuesto los métodos utilizados, tanto para el estudio de la cinética de las reacciones de formación de especies complejas en disolución, como para la determinación de la estequiometría de las mismas. Para completar el conocimiento de las citadas reacciones es necesario llegar a conocer las correspondientes constantes de equilibrio, K , y/o las constantes de estabilidad, K_i , de cada una de las especies complejas formadas.

Como es sabido, el conocimiento de K (o de las sucesivas K_i) implica disponer de información acerca de la concentración en el medio de la correspondiente especie compleja, así como de la estabilidad termodinámica de la misma, en el medio en el que se ha formado. Ambas informaciones son de importancia primordial a la hora de estudiar una reacción y los productos formados en la misma. Por esta razón, no debe sorprender, especialmente a partir de los trabajos realizados por Bjerrum (71), la importancia que se concede a los estudios sobre el equilibrio del proceso de formación de especies complejas en disolución.

Conviene señalar, no obstante, que el estudio detallado del equilibrio de las reacciones de formación de especies complejas no suministra información alguna acerca de la estructura ni de la naturaleza del enlace metal-ligando de las mismas. Por ello, con ser importante, los estudios acerca del equilibrio deben completarse con otros, de tipo muy diverso, que los complementen (72).

El objeto primordial del estudio del equilibrio de una reacción es, obviamente, la determinación de la constante de equilibrio K . En el caso de las reacciones de formación de complejos, esta constante puede ser calculada a partir de las correspondientes constantes de estabilidad, K_i , de las especies intermedias. Por ello, uno de los aspectos más interesantes en el estudio del equilibrio de las reacciones de formación de complejos es la determinación de las constantes de estabilidad, K_i , de las especies formadas en disolución, lo que puede realizarse mediante la utilización de métodos muy diferentes (73) (74) (75).

Generalmente, todos los métodos de determinación de constantes de estabilidad requieren un mecanismo operativo análogo, el cual entraña la preparación de disoluciones que continen el ión metálico y el ligando en distintas proporciones. Dichas disoluciones se dejan reaccionar durante el tiempo suficiente como para que se alcance el equilibrio, midiendo a continuación las concentraciones de una o varias de las especies químicas presentes en el medio. Es precisamente en la naturaleza de la técnica analítica empleada donde suelen diferenciarse los diferentes métodos de determinación de constantes de estabilidad.

En nuestro caso, para la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas, en medios acuosos y etanólico, al reaccionar L-H con los iones de los elementos del primer período de transición, se han utilizado tanto métodos potenciométricos como espectrofotométricos.

3.3.1.- Método potenciométrico

El cálculo de las constantes de estabilidad de las especies formadas en medios acuoso y etanólico, al reaccionar L-H con los iones del primer período de transición, se ha realizado a partir de las curvas de valoración potenciométrica de 25 ml. de disoluciones acuosas de L-H (5×10^{-4} M) ó etanólicas (4×10^{-4} M), que contenían, a su vez, iones metálicos en concentraciones adecuadas para que los iones M^{n+} y L-H estuviesen en relaciones estequiométricas $[M^{n+}] / [L-H]$ iguales a 1/1 ó 1/2, en todos los casos.

A partir de dichas curvas de valoración se han calculado las constantes de estabilidad, K_i , de las especies complejas formadas, siguiendo para ello el método propuesto por Bjerrum (60) para el caso de ligandos que en disolución actúen como ácidos monopróticos débiles.

Como agente neutralizante de L-H se han utilizado disoluciones acuosas e hidroalcohólicas de KOH de concentraciones $8,96 \times 10^{-3}$ M y $6,90 \times 10^{-3}$ M, respectivamente.

3.3.2.- Métodos espectrofotométricos

La determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas al reaccionar, en medios acuoso y etanólico, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con los iones

del primer período de transición, se ha realizado igualmente a partir de medidas espectrofotométricas de absorbancia, siguiendo para ello los métodos de Job (63) y Yoe-Jones (67).

El método de Job se ha utilizado para el cálculo de las constantes de estabilidad de aquellas especies complejas cuya estequiometría viene dada por un valor de la relación $[M^{n+}]/[L]$ igual a 1/1 .

El método de Yoe-Jones se ha empleado para el cálculo de las constantes de estabilidad de las especies complejas cuya estequiometría responde a valores de $[M^{n+}]/[L]$ igual a 1/2 y 1/3.

3.4.- PREPARACION DE LAS FASES SOLIDAS OBTENIDAS POR REAC- CION ENTRE L-H Y LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION EN MEDIOS ACUOSO Y ETANO- LICO

Una vez conocida la estequiometría de las especies complejas formadas en disolución, se prepararon, en todos los casos, disoluciones acuosas o etanólicas $1 \times 10^{-3} M$ en L-H, y de concentración adecuada en M^{n+} , para que la relación $[M^{n+}]/[L-H]$ en la disolución fuese igual a la relación estequiométrica $[M^{n+}]/[L] = \frac{1}{n}$ en la especie compleja de dicho ión que tuviese mayor valor de n .

La disolución acuosa o etanólica resultante se concentraba,

mediante calentamiento en baño de vapor, hasta la aparición, generalmente, de pequeñas partículas sólidas sobrenadantes. Al dejar enfriar, aparecía una fase sólida precipitada, en mayor o menor cantidad, la cual se separaba por filtración. El proceso se repetía sucesivas veces, obteniéndose distintas fracciones de sólido que, en general, presentaban igual composición y características.

Sin embargo, en algunos casos no llegó a formarse fase sólida alguna, obteniéndose al final del proceso un líquido viscoso, de coloración variable, dependiendo de la naturaleza del ión metálico.

Por otra parte, conviene señalar que en el sistema $Ti^{3+}/L-H$, en medio acuoso, se obtuvo una fase sólida microcristalina, de color amarillo, que no contenía titanio. La recrystalización de esta sustancia condujo a una fase sólida constituida por cristales aciculares de color amarillo muy pálido. Teniendo en cuenta los datos existentes en bibliografía acerca de la estabilidad, en medio ácido, de sustancias análogas al 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (4) (76), cabe pensar que la sustancia obtenida sea un producto de hidrólisis ácida de L-H, al cual designaremos, a efectos de identificación, como D-L-H. A fin de confirmar esta hipótesis, se preparó una disolución acuosa 1×10^{-3} M en L-H y 6M en ClH, la cual (inicialmente de color violeta) se decoloraba en función del tiempo hasta tomar una coloración amarillenta. La velocidad de decoloración era tanto mayor cuanto más elevada era la temperatura. Al concentrar la disolución amarillenta en baño de vapor se originaba la formación de microcristales sobrenadantes. Al dejar enfriar aparecían cristales aciculares de color

amarillo pálido que después de recristalizados resultarían tener la misma composición que los obtenidos a partir del sistema $Ti^{3+} / L-H$.

Conviene indicar que al disolver estos cristales amarillentos en agua, la disolución resultante toma color rosa violáceo.

3.5.- ESTUDIO DE LAS ESPECIES COMPLEJAS OBTENIDAS EN FASE SOLIDA

La reacción entre los iones de los elementos de la primera serie de transición y L-H, tanto en fase acuosa como hidroalcohólica, ha permitido obtener diferentes fases sólidas, las cuales contenían tanto la especie metálica como una parte orgánica (que derivaría de L-H) y, en ocasiones, aniones nitrato o sulfato. Estas fases, constituidas previsiblemente por especies complejas han sido estudiadas mediante:

- 1.- Análisis químico. Dicho análisis ha comprendido el análisis elemental (C, H y N, así como S o Cl, en los casos en que podría suponerse sus existencia) siguiendo los métodos habituales. Asimismo, para las especies iónicas se ha procedido a determinar el anión correspondiente, siguiendo para ello métodos adecuados (82) (83) (84). En todos los casos se ha determinado el contenido en ión metálico de las especies complejas. Los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} se han determinado por espectrofotometría de absorción atómica (85).

- 2.- Espectroscopía en las zonas visible y ultravioleta del espectro (en disolución acuosa).
- 3.- Espectroscopía en la zona infrarroja del espectro.
- 4.- Difracción de rayos X .
- 5.- Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG) .
- 6.- Medidas de susceptibilidad magnética.

Para la aplicación de las técnicas indicadas en los puntos 1, 2, 3, 4 y 5 se ha operado en la forma ya descrita en los apartados 3.1.2.1, 3.1.2.4, 3.1.2.5, 3.1.2.7, y 3.1.2.8, respectivamente.

Las susceptibilidades magnéticas de las especies complejas obtenidas en fase sólida, se han determinado siguiendo el método de Gouy (77) (78); según el cual, la susceptibilidad magnética, χ , de una sustancia viene dada por la expresión :

$$\chi = \frac{K \cdot v + B \cdot w}{P} \quad (3.1)$$

donde :

K = Susceptibilidad magnética del aire ($\chi = 0.029 \times 10^{-6}$ u. cgs / cm³).

v = Volumen de muestra (en cm³).

B = Constante de calibrado , que engloba la intensidad del campo magnético y las características del tubo portamuestras.

w = Diferencia entre los pesos de la muestra determinados bajo

la acción del campo magnético y en ausencia del mismo.
 $P =$ Peso de muestra (en gramos).

En todos los casos, se ha trabajado a 20°C, utilizando como portamuestras tubos de vidrio "Pyrex" de unos 70 mm de longitud total y aproximadamente 4 mm. de diámetro interior, con un diámetro exterior de unos 5 mm.

El volumen, v , de muestra utilizada fue variable de unas muestras a otras. La muestra fue compactada, en la forma habitual, añadiendo nuevas porciones de sólido dentro del tubo hasta alcanzar un volumen igual al de sustancia patrón, tras cada nueva operación de compactación.

Se consideró que la muestra estaba suficientemente compactada, cuando la nueva adición de sólido era igual o inferior al 0.1 % del peso total de la muestra objeto de estudio.

Como sustancias patrones para la determinación de la constante B , se utilizaron $[\text{Co}(\text{CNS})_4] \text{Hg}$ (79) y $\text{S}_2\text{O}_3 [\text{Ni}(\text{en})_3]$ (80).

Las correspondientes susceptibilidades magnéticas molares, χ_M , se obtuvieron multiplicando χ por el peso molecular, o por el peso fórmula, de la especie compleja estudiada.

Los valores de χ_M obtenidos fueron corregidos teniendo en cuenta la susceptibilidad magnética χ_L del ligando, obteniéndose así el

valor χ_A de la susceptibilidad magnética del ión metálico central (12):

$$\chi_A = \chi_M - \chi_L \quad (3.11)$$

A partir de χ_A , se puede calcular fácilmente el momento magnético, μ (expresado en magnetones de Bohr), de dicho ión central, ya que éste se encuentra relacionado con χ_A mediante la expresión (81):

$$\mu = 2.184 (\chi_A \cdot T)^{1/2} \quad (3.111)$$

donde T es la temperatura absoluta.

3.6.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS ACIDA (D-L-H) DEL 4-AMINO-1, 6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA (L-H)

Para la identificación y estudio del producto resultante de la hidrólisis, en medio ácido, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H), se ha procedido en forma análoga a como se hizo al estudiar L-H (véase apartado 3.1.2).

El estudio de D-L-H realizado incluye las siguientes determinaciones y técnicas:

- 1.- Análisis químico y molecular
- 2.- Punto de fusión

- 3.- Espectroscopía visible y ultravioleta
- 4.- Espectroscopía infrarroja
- 5.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
- 6.- Difracción de rayos X
- 7.- Análisis térmico diferencial y termogravimetría
- 8.- Carácter ácido-base
- 9.- Conductividad
- 10.- Métodos analíticos espectrofotométricos

La realización de cada uno de tales estudios se ha llevado a cabo en forma análoga a la descrita en los Apartados 3.1.2.1 a 3.1.2.11.

IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

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

4.1.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA

La aplicación de las técnicas descritas en el Apartado 3.2, han permitido obtener los siguientes resultados:

4.1.1.- Análisis químico y peso molecular:

Como producto de síntesis se ha obtenido - siguiendo el método descrito en 3.1 - un sólido cristalino de color violeta, de punto de fusión (determinado en capilar de vidrio, cerrado por un extremo) igual a 148-149°C (con descomposición).

El análisis químico del producto sólido ha permitido establecer para el mismo la siguiente composición centesimal:

C	35.18 %
H	4.99 %

N	27'08 %
O (por diferencia).....	32'75 %

El contenido en agua de este sólido fué determinado a partir de una muestra de 2'5000 g. Una vez alcanzada pesada constante , en un desecador con P_4O_{10} y vacío , el peso se redujo a 2'2767 g. ; lo que supone una pérdida total de agua de 0'2233 g. , que corresponde al 8'93 % en peso, de la muestra original .

El peso molecular del sólido anhídrido, determinado por espectrometría de masas, resultó ser de 184 g. mol⁻¹ .

4.1.2. - Espectro de absorción del L-H en disolución, en las zonas del ultravioleta y del visible

4.1.2.1. - Medio acuoso

De acuerdo con lo indicado en 3.1.2.4 , se han registrado independientemente las zonas correspondientes a valores de λ comprendidos entre 200 y 400 nm. y entre 400 y 800 nm. Las curvas obtenidas aparecen representadas, respectivamente, en las Figuras 4.1 y 4.2 .

Por otra parte, en las Figuras 4.3 y 4.4 se ha representado la variación que experimenta el espectro de absorción de L-H en la zona

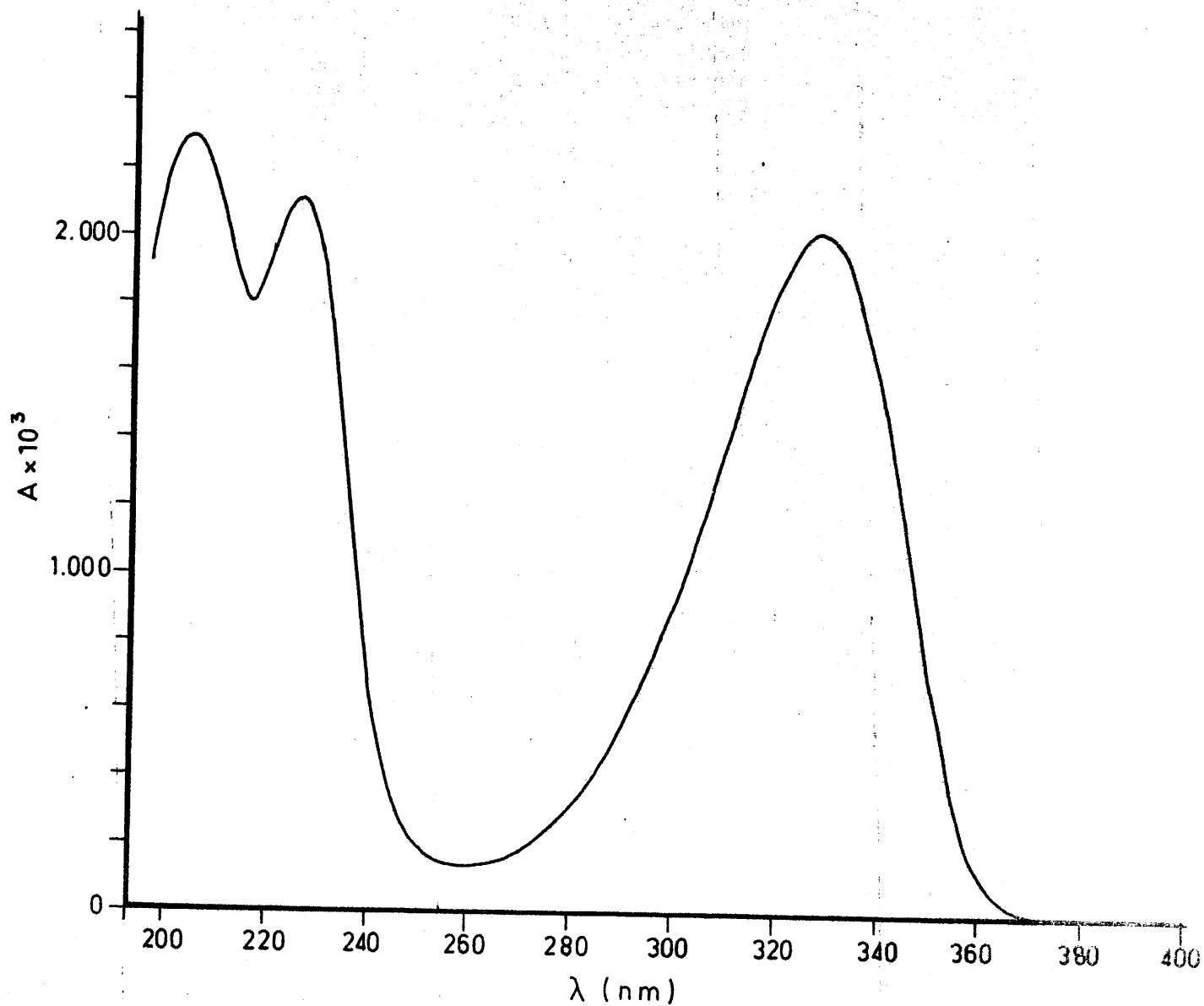


FIGURA 4.1.- Curva espectral del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, (L-H), en la zona ultravioleta del espectro. (L-H) = 3×10^{-5} M (medio acuoso)

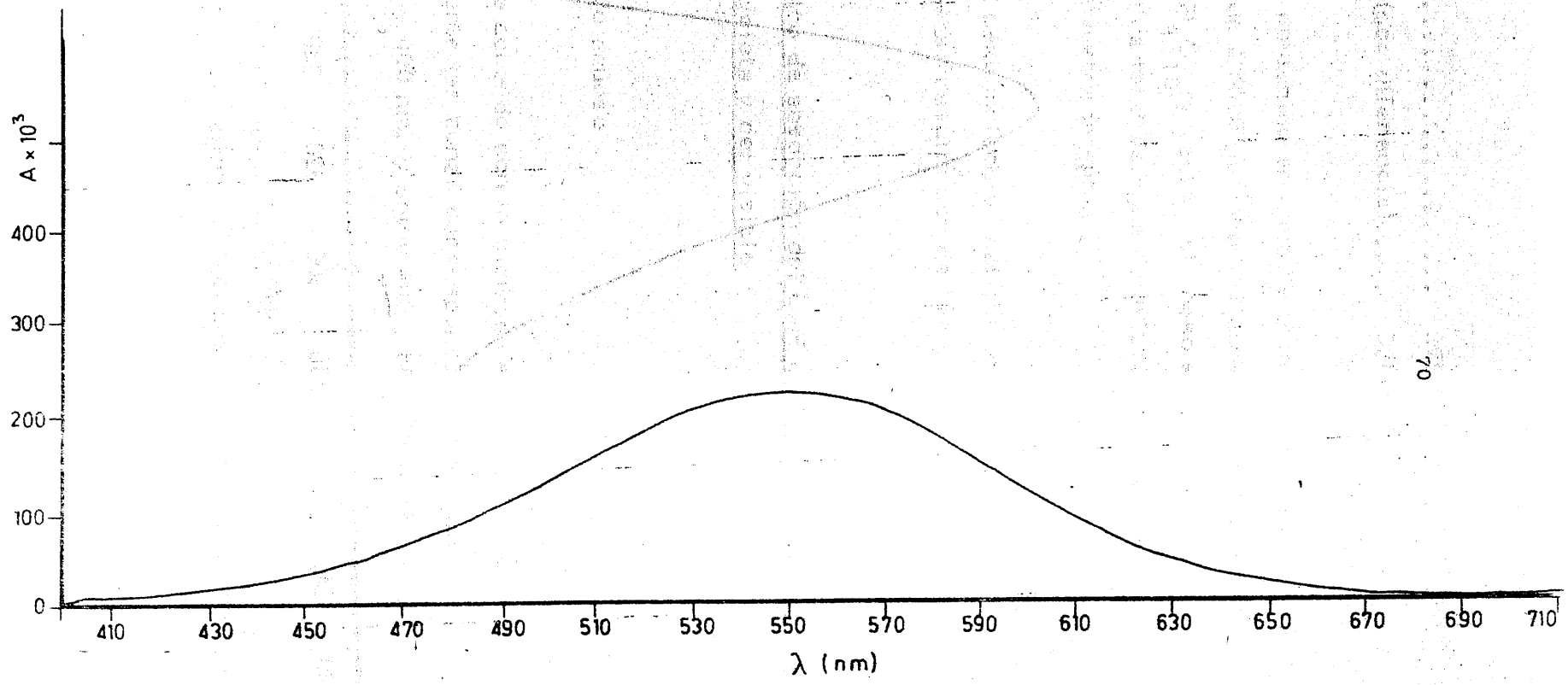


FIGURA 4.2. - Curva espectral del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, (L-H), en la zona visible del espectro.
(L-H) = 1×10^{-3} M.

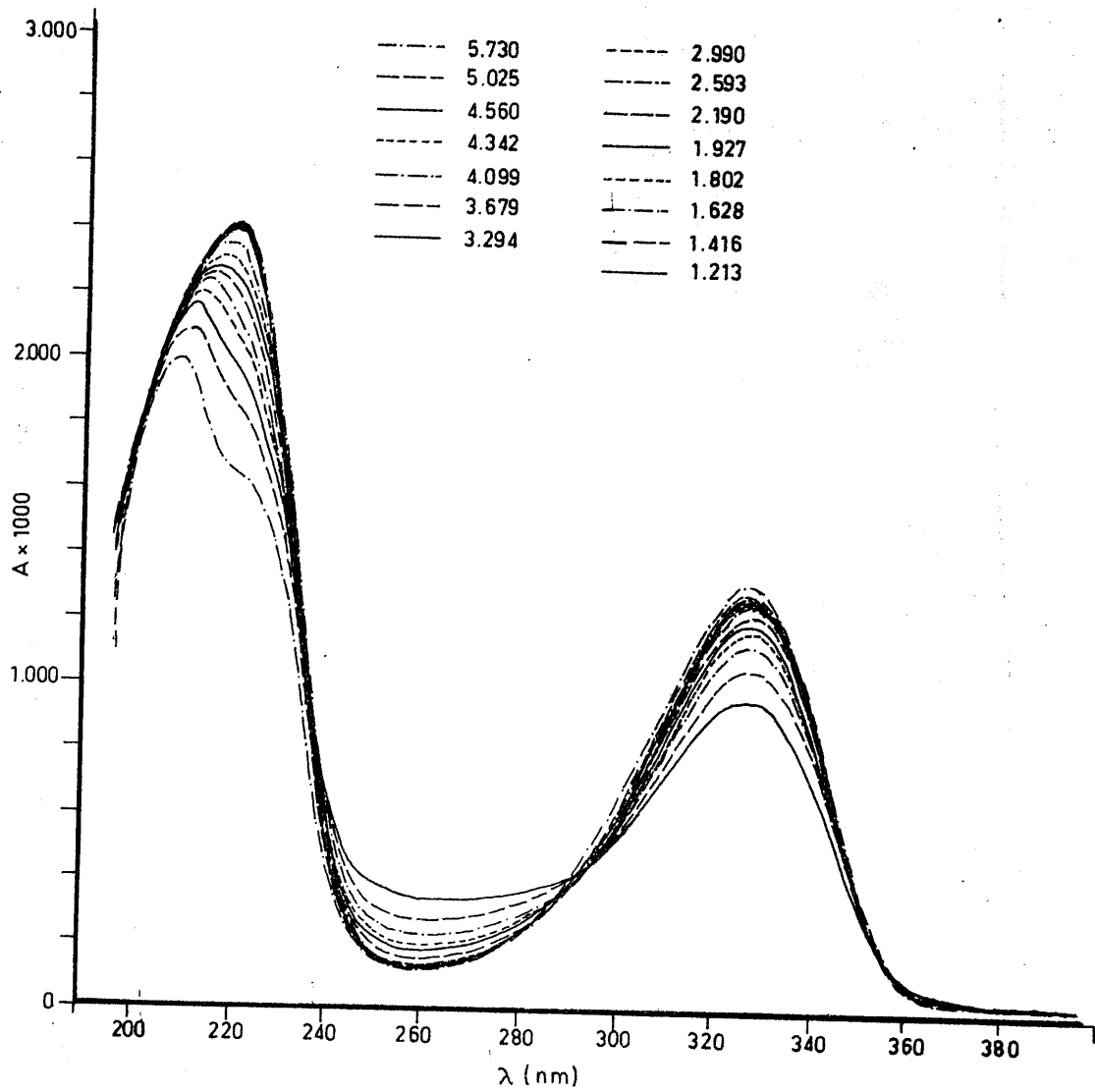


FIGURA 4.3.- Variación con el pH de la curva espectral de L-H, en medio acuoso, en la zona u.v. del espectro (pH. ácidos)

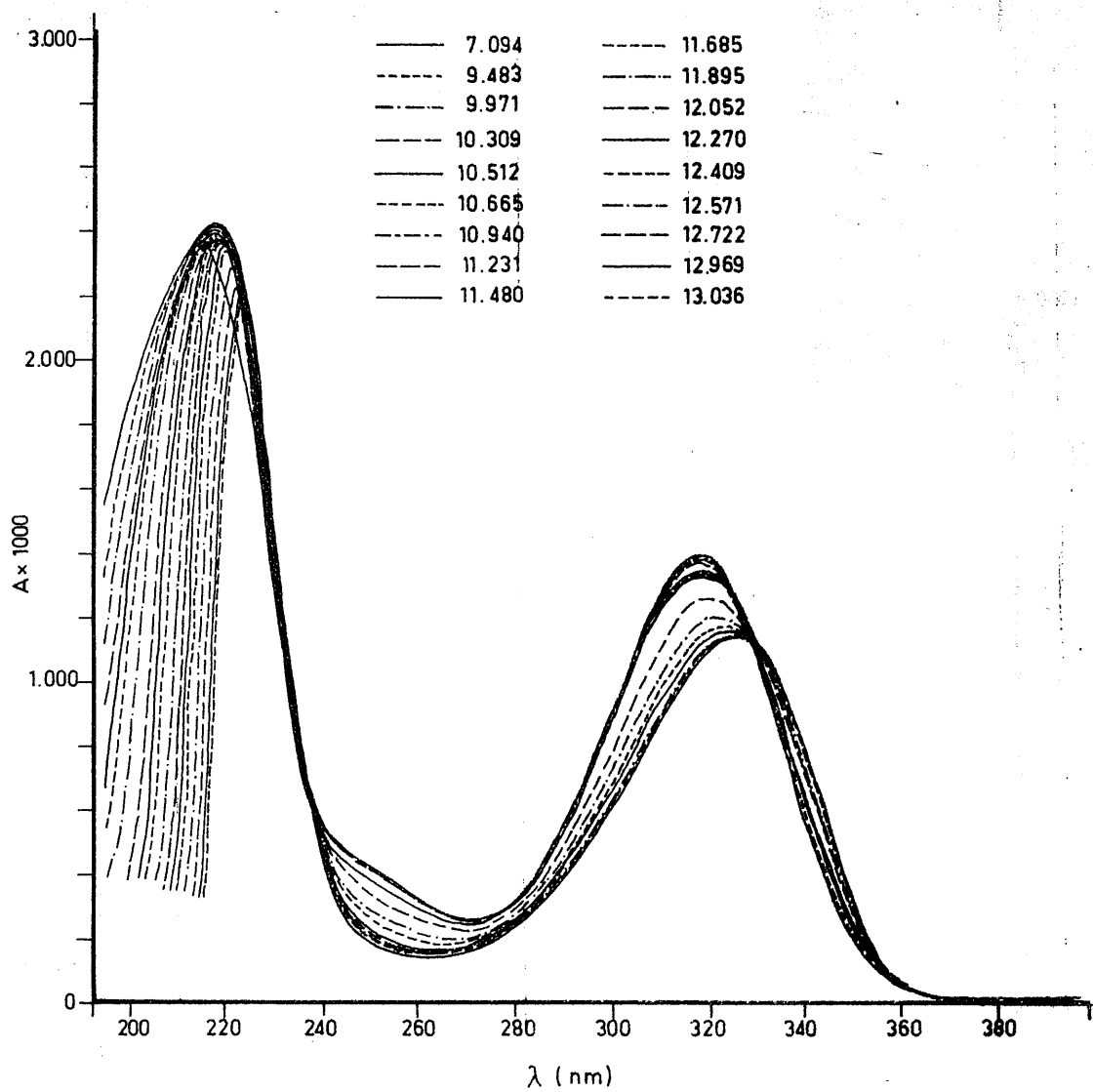


FIGURA 4.4. - Variación con el pH de la curva espectral de L-H, en medio acuoso en la zona u.v. del espectro (pH. básicos)

del ultravioleta, en función del pH del medio. En la primera de tales figuras, se han representado las curvas obtenidas en medio ácido, mientras que en la segunda aparecen las encontradas al operar en medio básico .

4.1.2.2.- Medio etanólico

Los espectros de absorción de L-H, en disolución etanólica, en las zonas del ultravioleta y del visible aparecen representados, respectivamente, en las Figuras 4.5 y 4.6 .

4.1.3.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro de absorción I.R. , obtenido a partir de una muestra sólida, en forma de pastilla, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H) diluida con BrK, aparece representado en la Figura 4.7 .

4.1.4.- Espectro de resonancia magnética nuclear

El espectro de resonancia magnética nuclear del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H) disuelto en dimetil sulfóxido hexadeuterado, se ha representado en la Figura 4.8 .

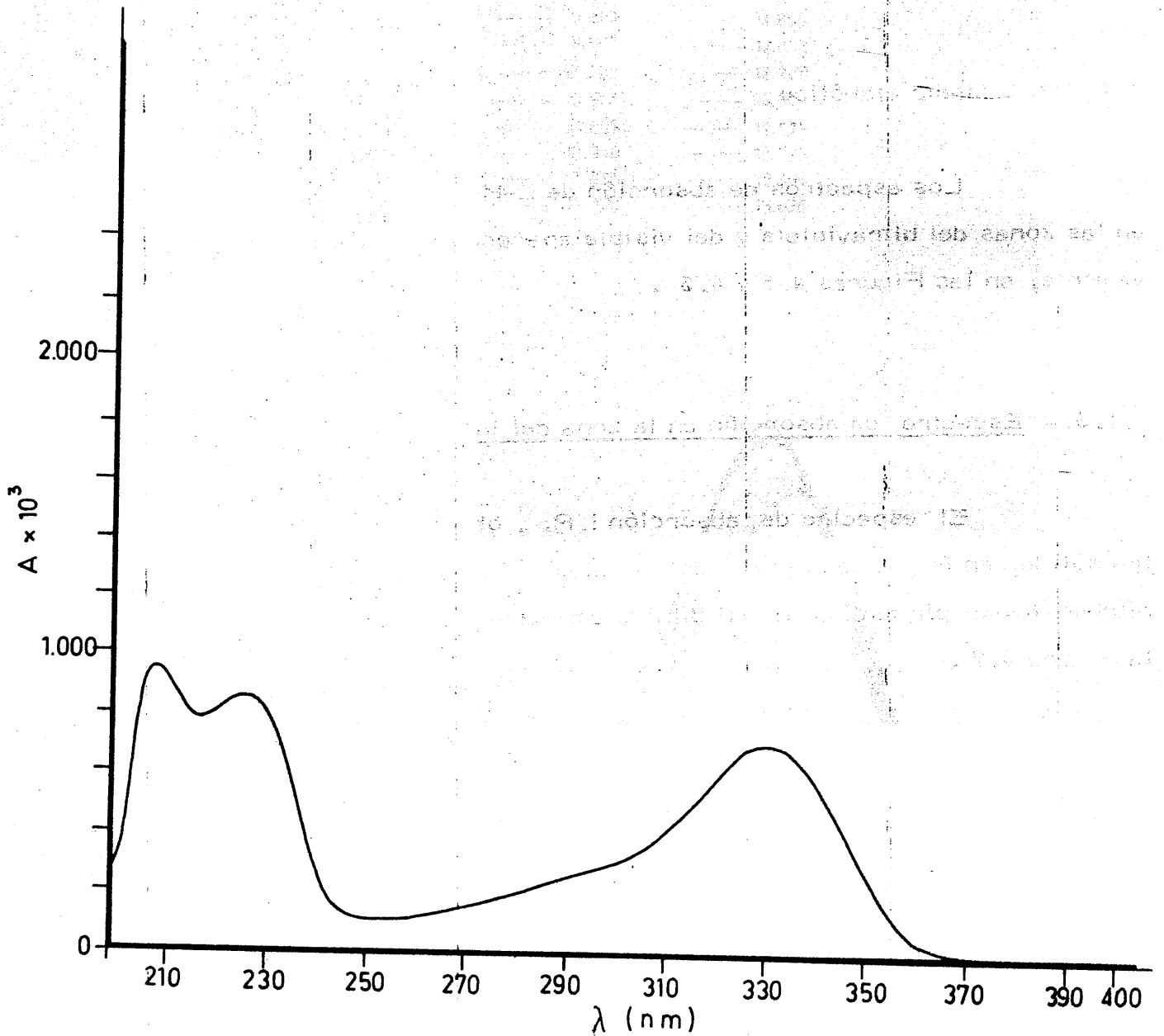


FIGURA 4.5.- Curva espectral del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, (L-H), en la zona ultravioleta del espectro. (L-H) = 4×10^{-5} M ; (medio etanol)

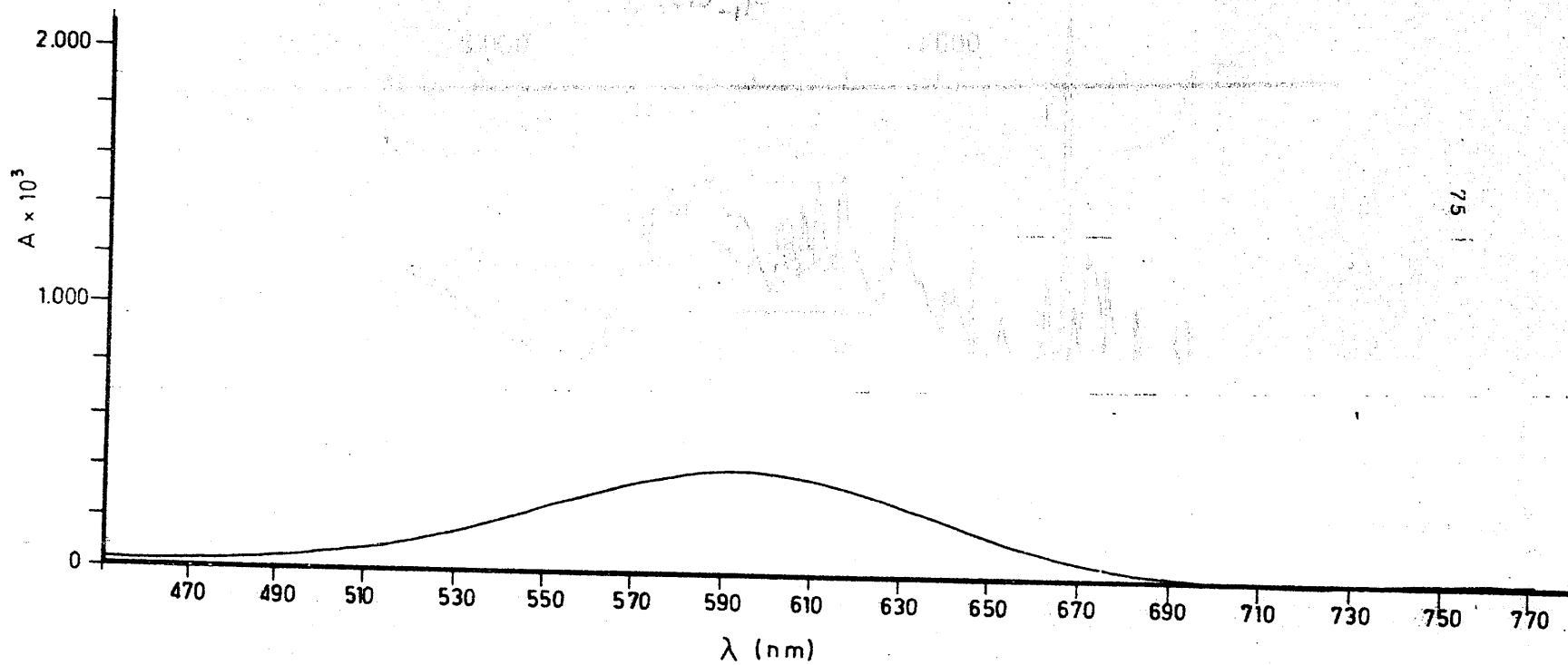


FIGURA 4.6.- Curva espectral del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-
 -6-oxo-pirimidina, (L-H) en la zona visible del espectro; (L-H) =
 = 4×10^{-3} M (medio etanol)

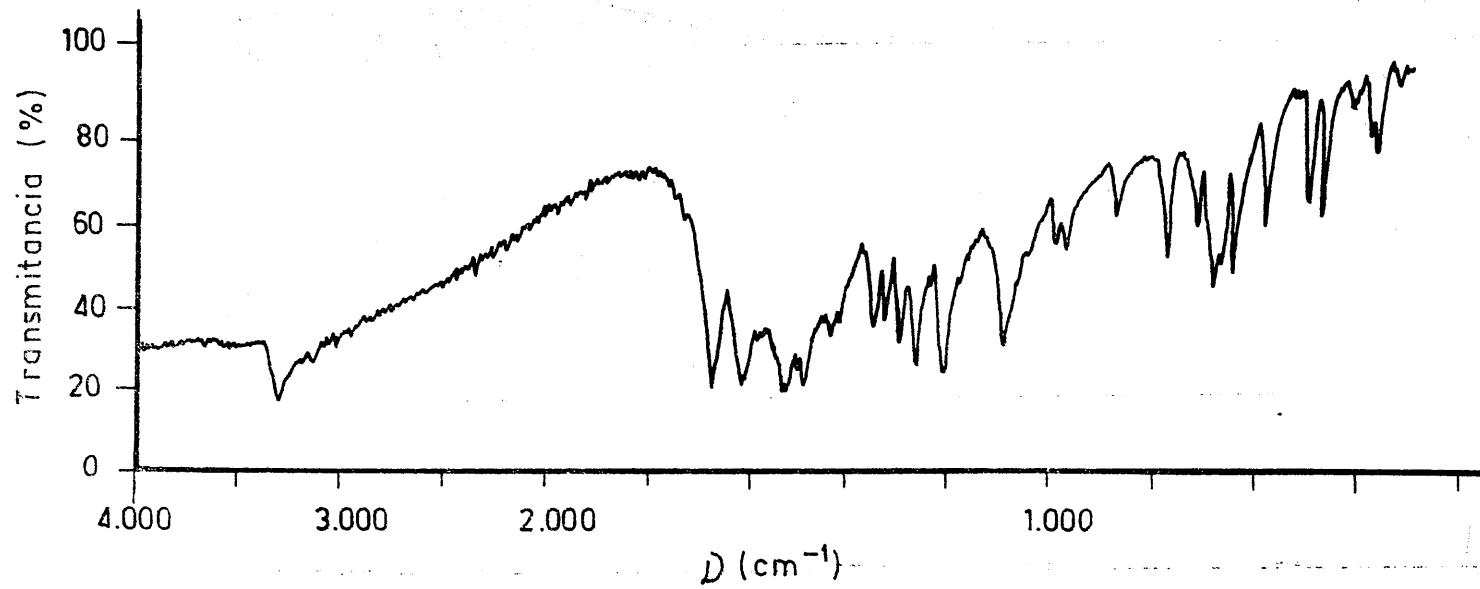


FIGURA 4.7. - Espectro de absorción I.R del 4-amino-1-, 6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

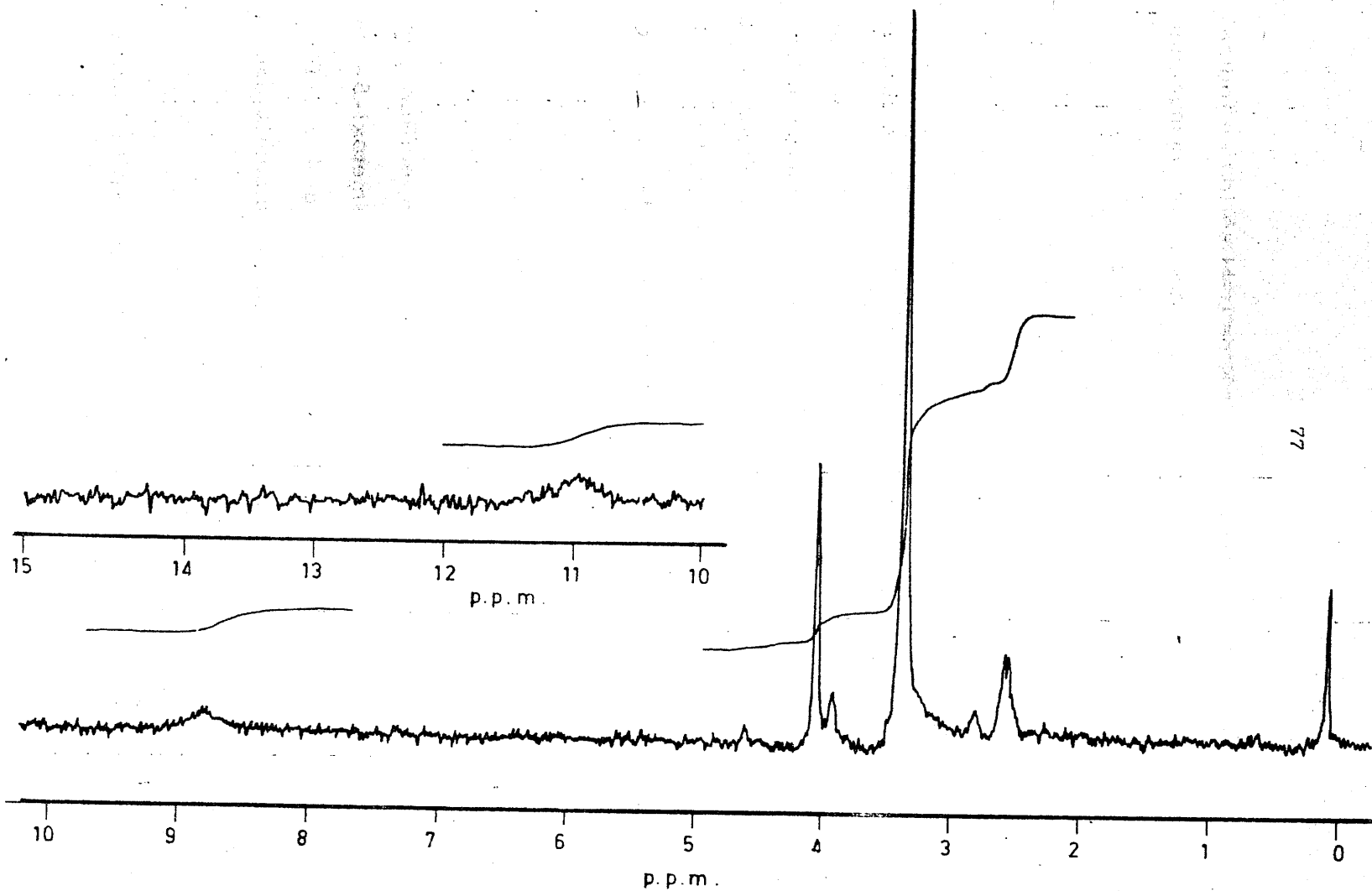


FIGURA 4.8.- Espectro de R.M.N del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina disuelto en $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

4.1.5.- Difractograma de rayos X

El diagrama de difracción de rayos X de L-H sólido se indica en la Figura 4.9. La zona de valores de θ explorada ha sido la comprendida entre 2° y 60° sexagesimales.

4.1.6.- Estudio térmico

A fin de obtener información acerca del comportamiento térmico del monohidrato del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H), se han obtenido los diagramas de análisis térmico diferencial (A.T.D.) y de termogravimetría (T.G.) que aparecen en la Figura 4.10. Asimismo, usando un calorímetro diferencial Mettler TA 2000, se ha obtenido el diagrama de A.T.D. que se ha presentado en la Figura 4.11.

4.1.7.- Conductividades de las disoluciones acuosas

Los valores obtenidos para las conductividades específicas, μ , de las disoluciones acuosas de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H) aparecen indicados en la Tabla 4.1. En dicha tabla se han incluido asimismo los valores que toma la conductividad equivalente, Λ .

La representación de $\Lambda = f [L-H]$ aparece en la Figura 4.12.

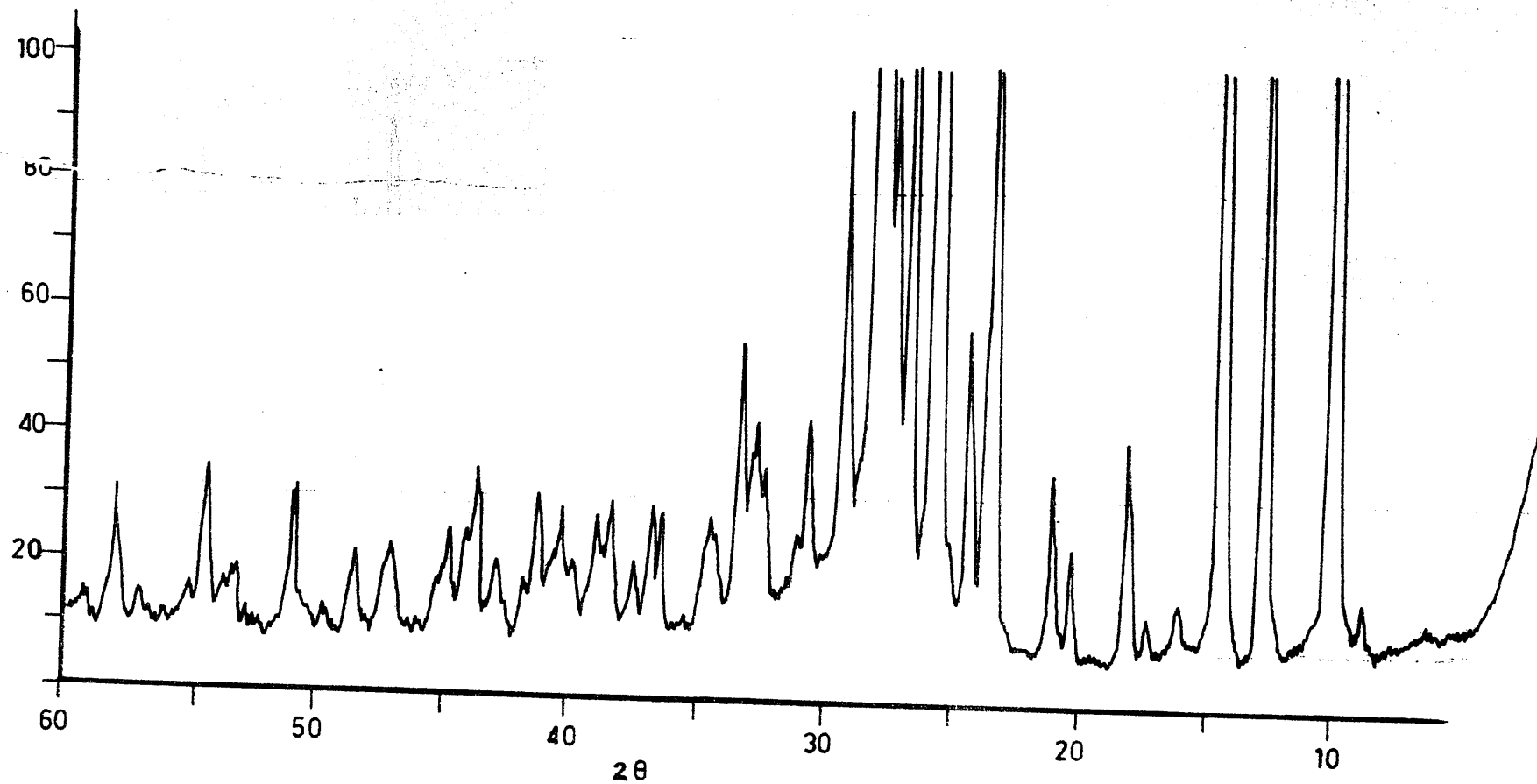


FIGURA 4.9.- Difractograma de rayos X del 4-amino-1,5-dihidro-1-metil-2-metoxi-
-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

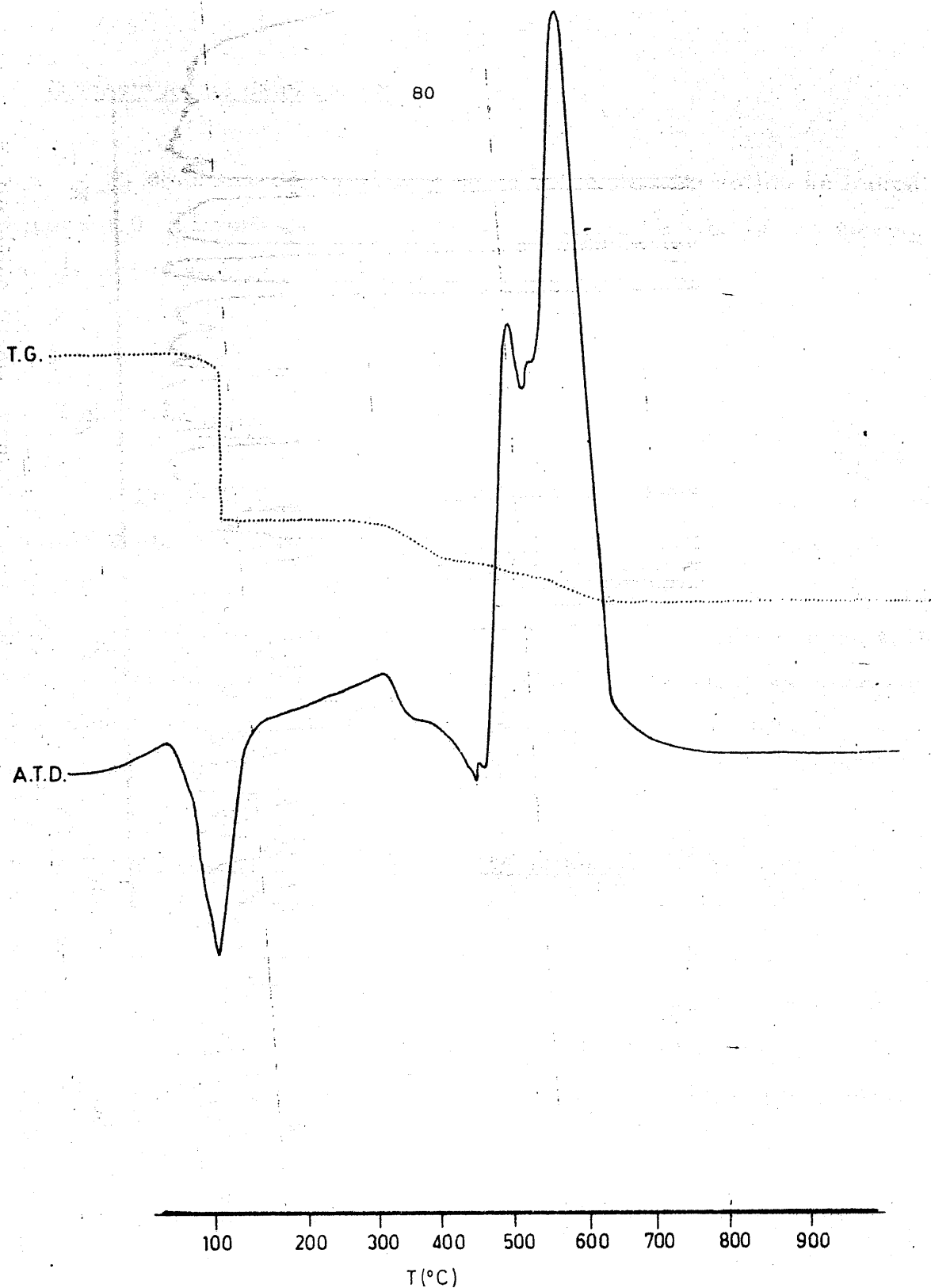


FIGURA 4.10.- Diagrama de A.T.D. y T.G. del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-
-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

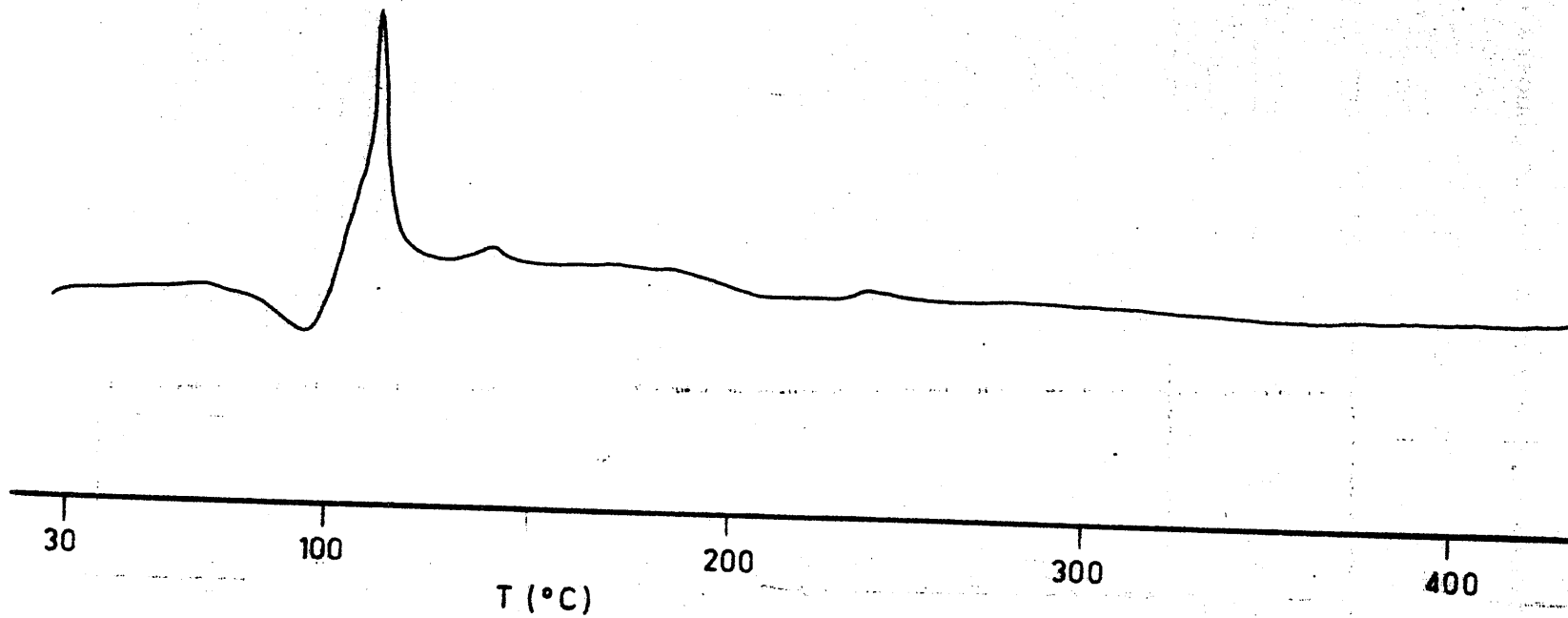


FIGURA 4.11.- Diagrama de A. T. D Scanning del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

TABLA 4.1

Conductividades de las disoluciones acuosas de L-H

$\frac{[L-H] \times 10^4}{(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})}$	$\frac{\Lambda \times 10^{-1}}{\text{mhos cm}^{-2} \text{mol}^{-1}}$
0'1	0'60
0'2	0'55
0'3	0'47
0'4	0'36
0'5	0'34
0'6	0'28
0'7	0'26
0'8	0'24
0'9	0'22
1'0	0'21
2'0	0'19
3'0	0'18
4'0	0'16
5'0	0'15
6'0	0'13
7'0	0'13
8'0	0'14
9'0	0'13

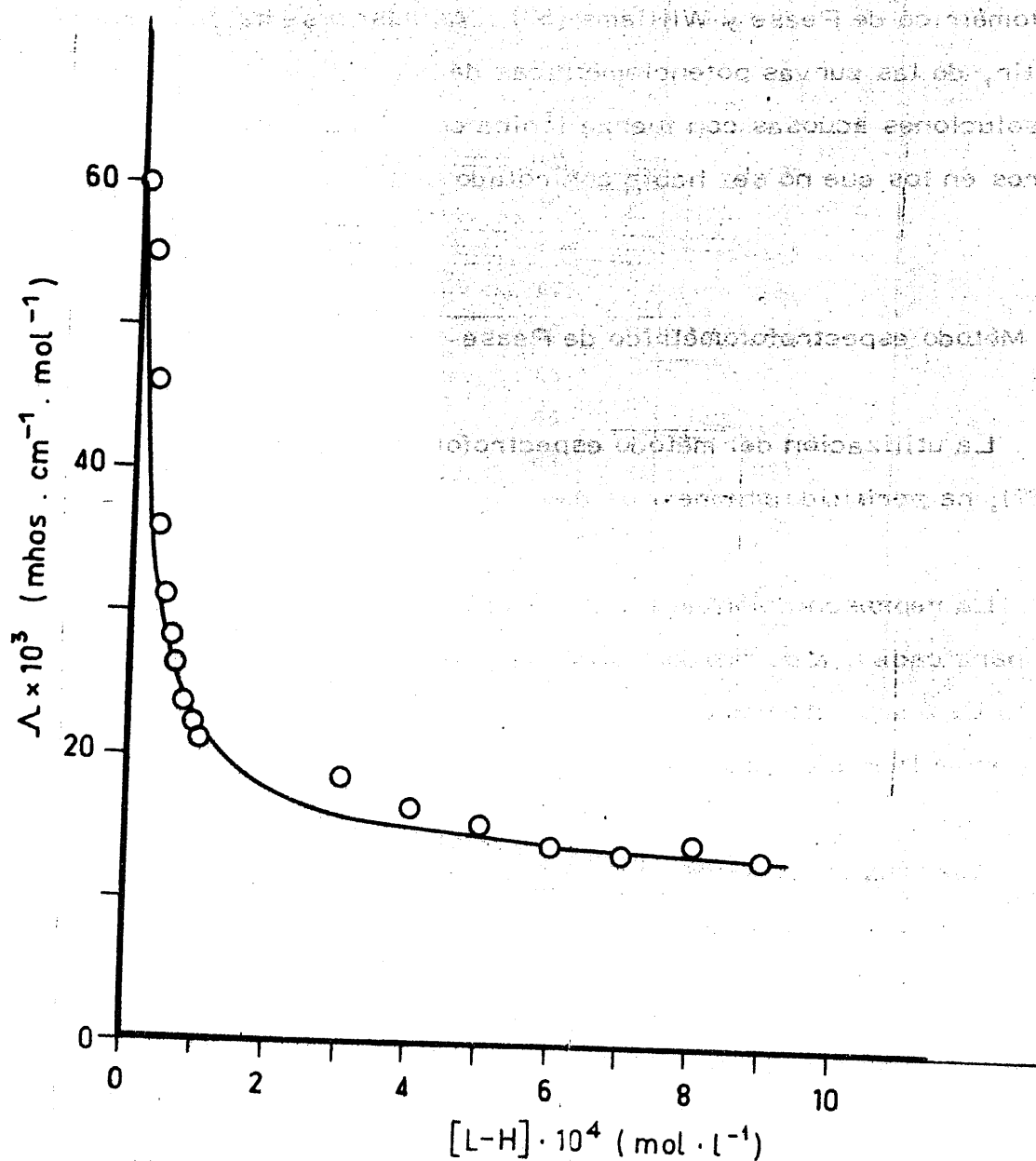


FIGURA 4.12.-- Variación de la conductividad molar de las disoluciones acuosas de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en función de la concentración.

4.1.8. - Caracter ácido

La determinación de la constante de disociación ácida, K_a, de L-H en disolución acuosa, se ha efectuado a temperatura ambiente y sin control de la fuerza iónica del medio; en este caso, se aplicó el método espectrofotométrico de Pease y Williams (57). Asimismo se ha determinado K_a, a partir, de las curvas potenciométricas de neutralización de L-H, tanto en disoluciones acuosas con fuerza iónica controlada (0.1 M. de NO₃K), como en otros en los que no se había controlado ésta.

4.1.8.1. - Método espectrofotométrico de Pease-Williams

La utilización del método espectrofotométrico de Pease y Williams (57), ha permitido obtener los datos que se indican en la Tabla 4.2.

La representación de los datos de la Tabla 4.2 en la forma $A = f(\text{pH})$, para cada una de las dos longitudes de onda ($\lambda_1 = 262 \text{ nm.}$ y $\lambda_2 = 342 \text{ nm.}$) de trabajo (elegidas a la vista de las Figura 4.3 y 4.4), ha permitido obtener la Figura 4.13.

A partir de la Figura 4.13, se ha determinado el pK_a correspondiente a la disociación ácida de L-H a temperatura ambiente; encontrando para el mismo el valor de :

$$\text{pK}_a = 10.60$$

TABLA 4. 2

APLICACION DEL METODO DE PEASE-WILLIAMS A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA, SIN CONTROL DE LA FUERZA IONICA . .

pH	A x 1000	
	$\lambda_1 = 262 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 342 \text{ nm}$
1'09	126	141
1'17	115	150
1'29	102	158
1'43	87	167
1'74	68	182
2'06	67	194
2'52	67	206
2'80	66	211
3'30	68	216
3'87	68	221
4'30	70	226
4'50	71	228
5'10	72	230
5'50	72	230
5'80	73	232
6'20	74	233
6'95	75	234
7'92	76	233
8'70	78	232
9'20	80	232
9'33	80	231
9'54	79	229

TABLA 4.2 (Continuación)

APLICACION DEL METODO DE PEASE-WILLIAMS A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA, SIN CONTROL DE LA FUERZA IONICA.

pH	A x 1000	
	$\lambda_1 = 262 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 342 \text{ nm}$
9'82	81	224
9'91	83	221
10'10	85	217
10'20	87	212
10'50	89	206
10'70	93	202
10'90	101	185
11'05	111	170
11'35	113	160
11'50	115	155
11'70	116	152
11'90	116	151
12'40	114	147
12'75	112	142
12'90	109	140
13'00	109	139

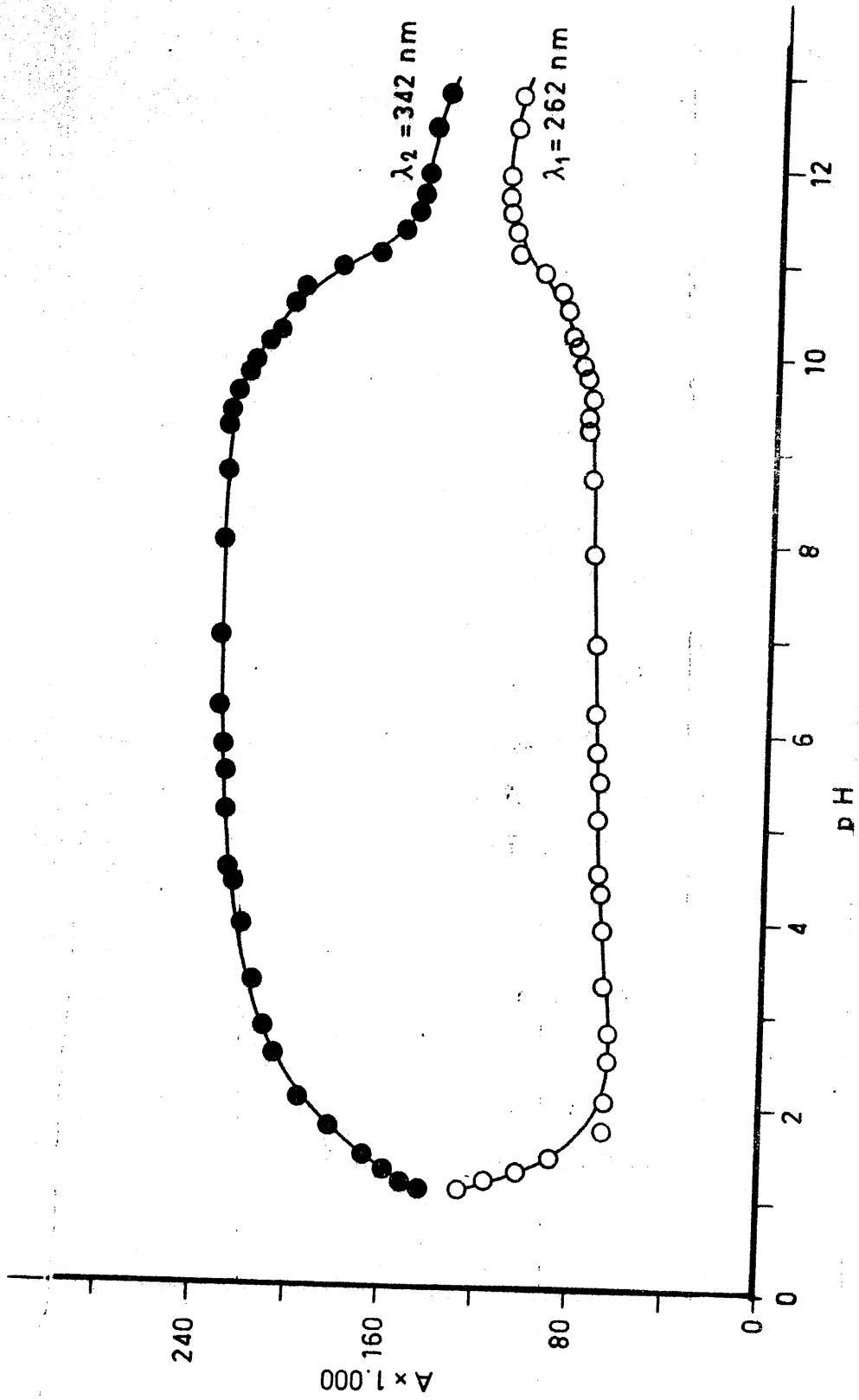


FIGURA 4.13.- Aplicación del método de Pease-Williams a la determinación de la constante de disociación ácida, K_{aL-H} , de L-H en disolución acuosa

correspondiente a una constante :

$$K_a = 2,51 \times 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

4.1.8.2. - Métodos potenciométricos

A. - Medio acuoso sin control de la fuerza iónica

Las curvas potenciométricas de valoración de L-H en disoluciones acuosas en las que no se ha controlado la fuerza iónica, a 20, 30, 40, 50 y 60°C, $\pm 0,1$ °C, aparecen en la Figura 4.14 .

A.1. - Método de Speakman

La aplicación del método de Speakman (58) a las curvas de valoración de la Figura 4.14, ha permitido determinar los valores de pK_a, y de K_a, que se indican en la Tabla 4.3.

A.2. - Método de Bjerrum

La aplicación del método propuesto por Bjerrum (60) a las curvas de valoración de la Figura 4.14, ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en la Tabla 4.4.

La representación de los valores de pH y de n de la Tabla 4.4, en la forma $\text{pH} = f(n)$, ha conducido a la obtención

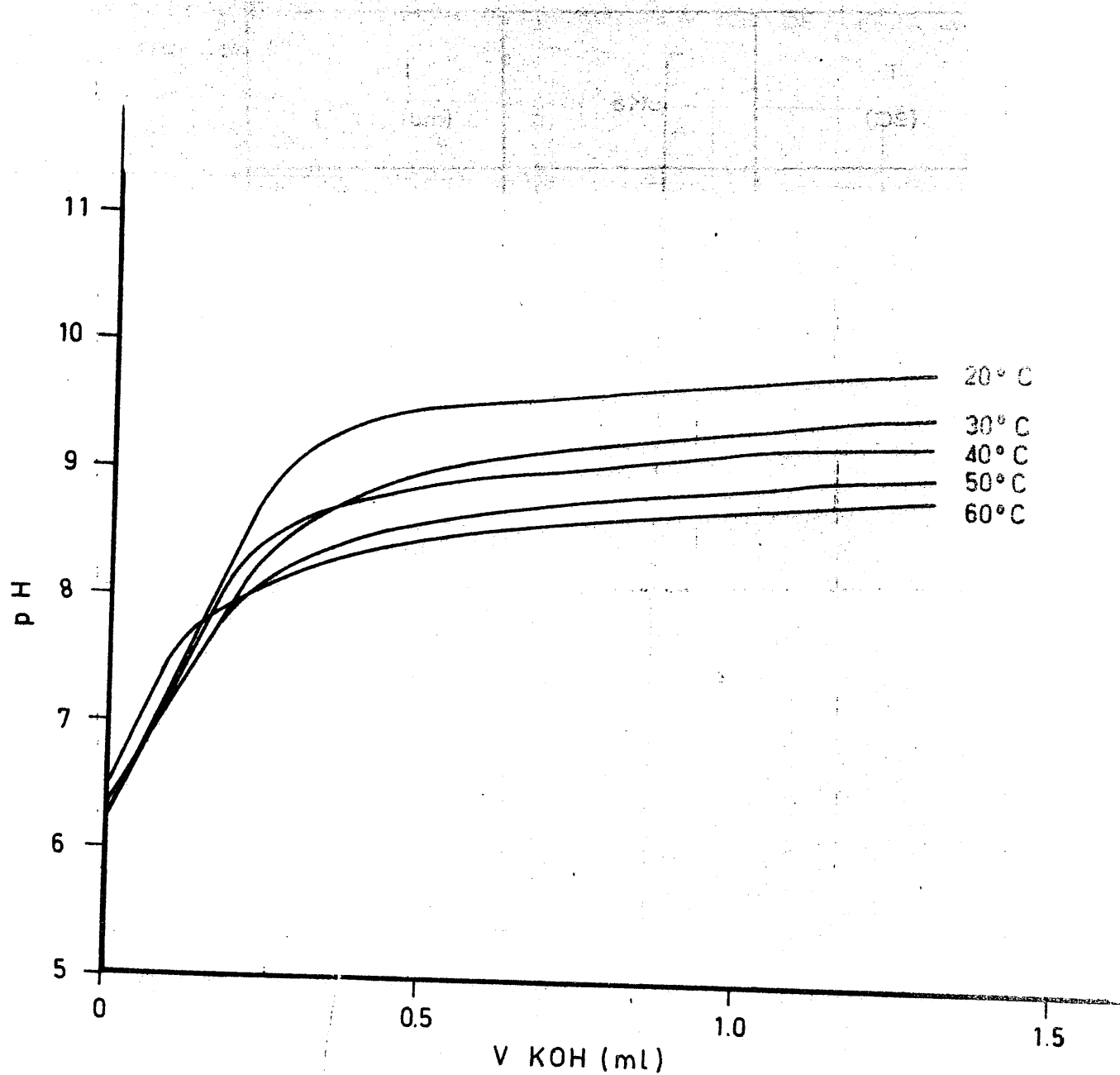


FIGURA 4.14.- Curvas potenciometricas de valoración de disoluciones acuosas 5×10^{-4} M de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C

TABLA 4.3

CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA,
SIN CONTROL DE LA FUERZA IONICA (METODO DE SPEAKMAN)

T (°C)	pKa	K_a (mol . l ⁻¹)
20	9'35	$4'47 \times 10^{-10}$
30	8'99	$1'02 \times 10^{-9}$
40	8'89	$1'29 \times 10^{-9}$
50	8'58	$2'63 \times 10^{-9}$
60	8'46	$3'47 \times 10^{-9}$

TABLA 4.4

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA DE FUERZA IONICA NO CONTROLADA .

(T°C)	20		30		40		50		60	
V(ml)	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n
011	7'22	0'90	7'10	0'80	7'37	0'91	7'13	0'91	7'52	0'93
012	8'31	0'82	7'98	0'81	8'22	0'84	7'94	0'85	7'97	0'88
013	9'07	0'81	8'55	0'75	8'57	0'80	8'29	0'81	8'20	0'84
014	9'37	0'82	8'82	0'69	8'75	0'75	8'47	0'77	8'34	0'80
015	9'51	0'80	8'99	0'63	8'88	0'71	8'58	0'72	8'45	0'75
016	9'57	0'75	9'10	0'57	8'90	0'65	8'68	0'68	8'53	0'71
017	9'62	0'70	9'20	0'52	9'02	0'59	8'76	0'64	8'59	0'65
018	9'65	0'63	9'26	0'45	9'10	0'55	8'82	0'59	8'64	0'60
019	9'70	0'58	9'35	0'41	9'14	0'48	8'88	0'55	8'71	0'57
110	9'74	0'53	9'38	0'34	9'20	0'44	8'93	0'51	8'74	0'51
111	9'78	0'48	9'43	0'28	9'24	0'30	8'97	0'46	8'78	0'46
112	9'82	0'44	9'48	0'23	9'27	0'33	9'01	0'42	8'83	0'43
113	9'84	0'38	-	-	-	-	9'05	0'38	-	-
114	-	-	-	-	-	-	9'08	0'34	-	-

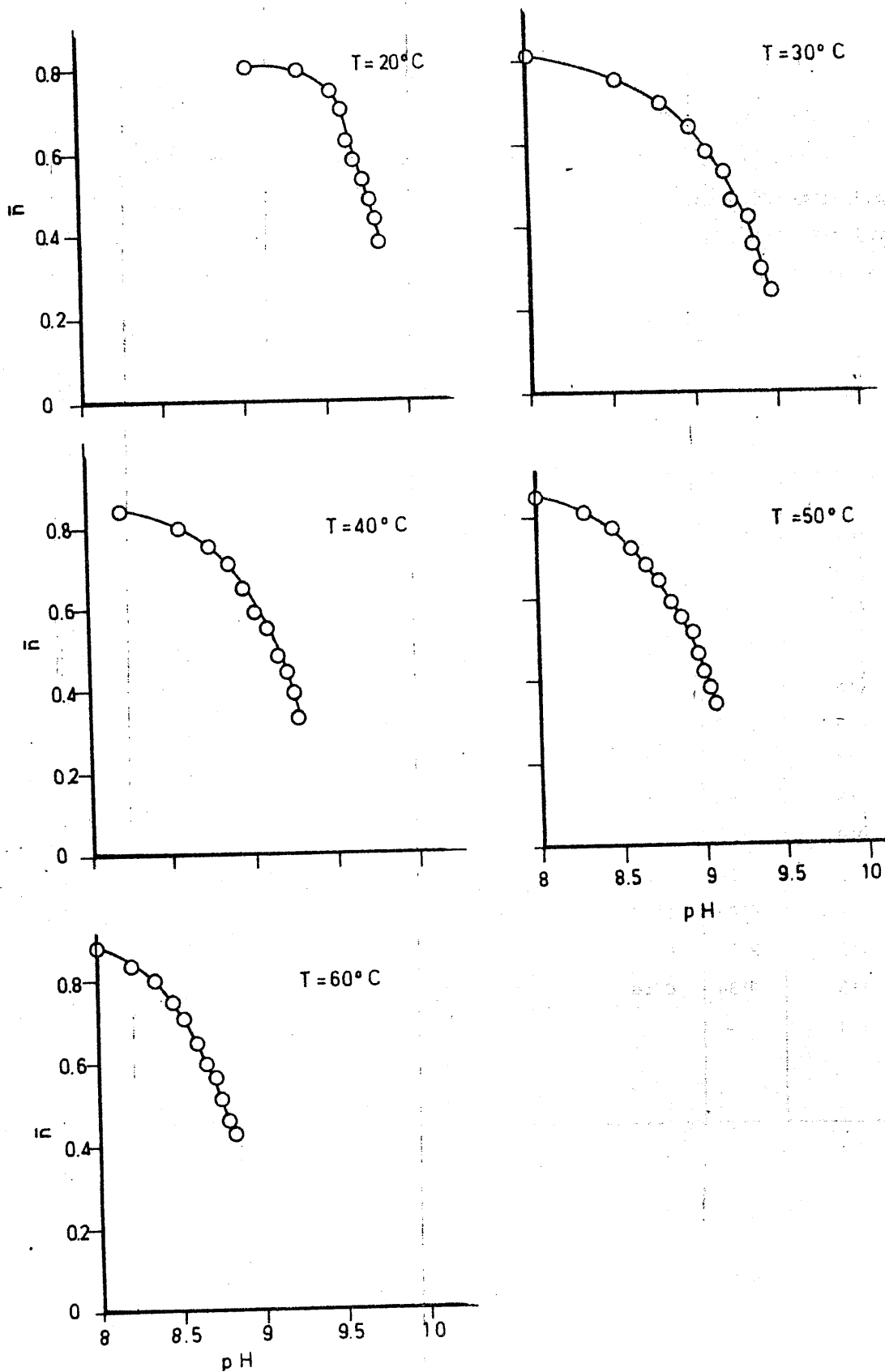


FIGURA 4.15.- Aplicación del método de Bjerrum a la determinación del pKa del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en disolución acuosa, a las temperaturas de 20,30,40,50 y 60°C

TABLA 4.5

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA, SIN CONTROL DE LA FUERZA IONICA (METODO DE BJERRUM)

T (°C)	pKa	K_a (mol · l ⁻¹)
20	9'77	1'70 × 10 ⁻¹⁰
30	9'22	6'02 × 10 ⁻¹⁰
40	9'15	7'08 × 10 ⁻¹⁰
50	8'90	1'26 × 10 ⁻⁹
60	8'75	1'78 × 10 ⁻⁹

TABLA 4.6

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA, SIN CONTROL DE LA FUERZA IONICA (METODO DE CHABERECK Y MARTELL)

T (°C)	pKa	K_a (mol · l ⁻¹)
20	9'52	2'99 × 10 ⁻¹⁰
30	8'99	1'01 × 10 ⁻⁹
40	8'88	1'31 × 10 ⁻⁹
50	8'58	2'62 × 10 ⁻⁹
60	8'45	3'54 × 10 ⁻⁹

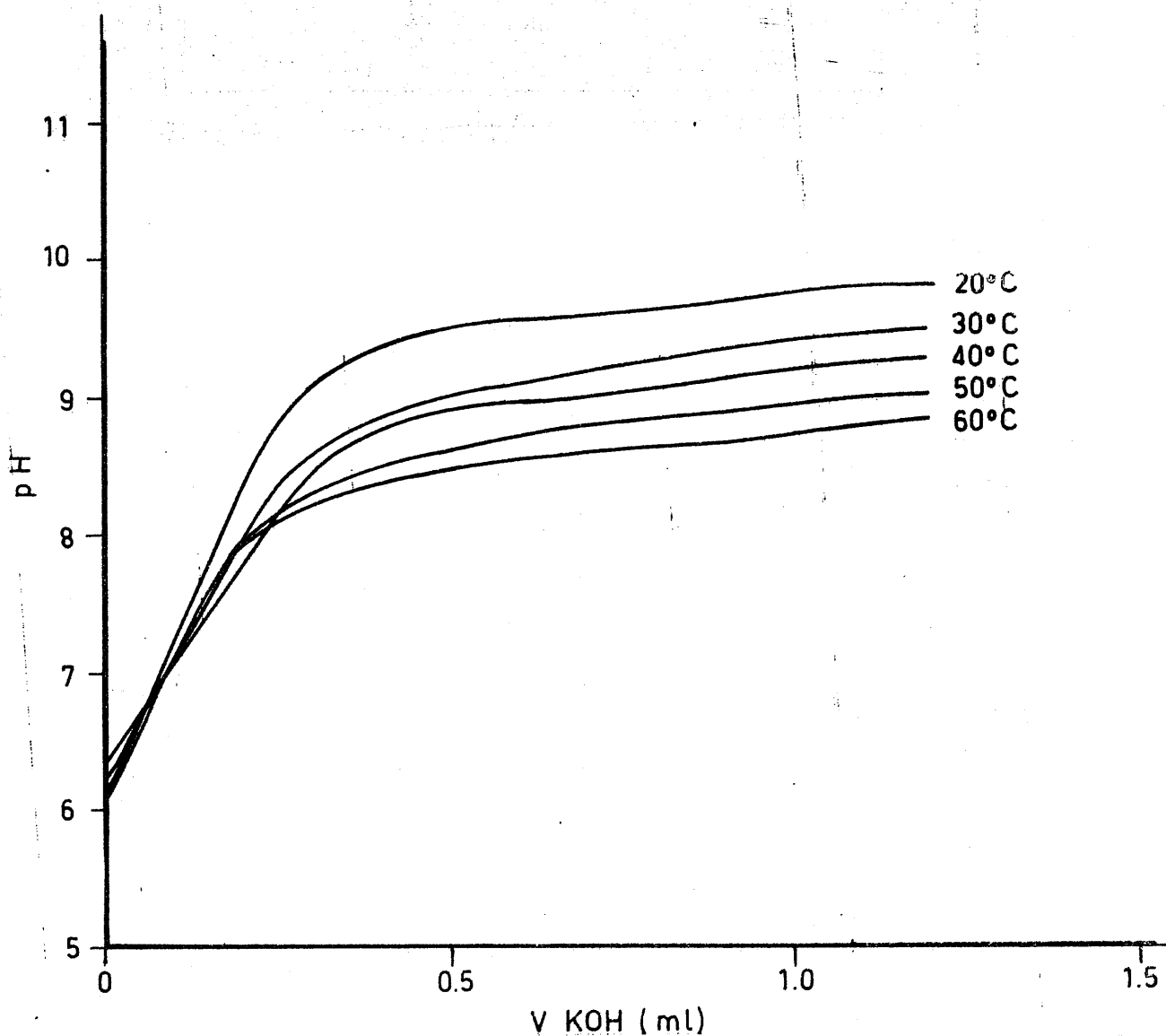


FIGURA 4.16.- Curvas potenciométricas de valoración de disoluciones acuosas 5×10^{-4} M de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C (fuerza iónica 0.1 M de NO_3K)

de la Figura 4.15 . A partir de cada una de las gráficas representadas en dicha figura, se han obtenido los valores de pK_a que (junto con los correspondientes K_a) se indican en la Tabla 4.5 .

A.3. - Método de Chabereck y Martell

Por otra parte, con fines comparativos, se han utilizado las citadas curvas de la Figura 4.14 para calcular los valores de K_a a cada una de las temperaturas de trabajo, siguiendo para ello el método propuesto por Chabereck y Martell (59). Dichos valores de K_a aparecen indicados en la Tabla 4.6 .

B. - Medio acuoso con fuerza iónica controlada (0'1M de NO_3K)

En la Figura 4.16 se han representado las curvas potenciométricas de valoración de L-H en un medio acuoso de fuerza iónica 0'1M. de NO_3K . Las temperaturas de trabajo han sido 20, 30, 40, 50 y 60°C \pm 0'1°C, en todos los casos .

B.1. - Método de Speakman

El análisis de las curvas de la Figura 4.16, de acuerdo con lo previsto por el método propuesto por Speakman (58) ha permitido obtener los datos que se expresan en la Tabla 4.7 .

TABLA 4.7

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA, 0'1 M DE NO_3K (METODO DE SPEAKMAN)

T (°C)	K_a	K_a (mol . l ⁻¹)
20	9'18	$6'61 \times 10^{-10}$
30	9'08	$8'31 \times 10^{-10}$
40	8'90	$1'26 \times 10^{-9}$
50	8'62	$2'40 \times 10^{-9}$
60	8'51	$3'09 \times 10^{-9}$

B. 2. - Método de Bjerrum

A partir de la Figura 4.16, y siguiendo el método de Bjerrum (60), se han obtenido los resultados que aparecen indicados en la Tabla 4.8 y representados en la Figura 4.17. A partir de ésta última, se han obtenido los datos que se recogen en la Tabla 4.9.

B. 3. - Método de Chabereck y Martell

La aplicación del método de Chabereck y Martell a las curvas de la Figura 4.16, ha permitido obtener los valores de K_a que se expresan en la Tabla 4.10.

4.1.9. - Métodos analíticos de L-H

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.2.11, se han desarrollado métodos analíticos espectrofotométricos, que permiten determinar fácilmente la concentración en 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina de una disolución acuosa ó etanólica de dicha sustancia.

4.1.9.1. - Medio acuoso

En el caso en que se opera en fase acuosa, las longitudes de

TABLA 4.8

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0.1M DE NO_3K

T	20		30		40		50		60	
V (ml)	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n	pH	n
0.10	6.78	0.90	6.85	0.90	6.92	0.90	6.58	0.90	7.18	0.90
0.15	7.20	0.85	7.30	0.85	7.50	0.85	6.93	0.85	7.58	0.85
0.20	7.68	0.80	7.80	0.81	7.95	0.81	7.45	0.80	7.83	0.81
0.25	8.22	0.77	8.27	0.77	8.27	0.77	7.86	0.76	8.02	0.76
0.30	8.50	0.73	8.58	0.74	8.45	0.73	8.10	0.71	8.16	0.71
0.35	8.77	0.70	8.75	0.70	8.62	0.69	8.29	0.67	8.27	0.67
0.40	8.93	0.68	8.87	0.67	8.73	0.65	8.41	0.62	8.37	0.62
0.45	9.09	0.66	8.98	0.64	8.83	0.61	8.53	0.58	8.45	0.58
0.50	9.19	0.64	9.08	0.61	8.91	0.58	8.62	0.54	8.50	0.53
0.55	9.26	0.63	9.16	0.59	8.98	0.54	8.69	0.50	8.56	0.48
0.60	9.37	0.62	9.23	0.56	9.04	0.50	8.76	0.45	8.61	0.44
0.70	9.50	0.60	9.35	0.51	9.14	0.43	8.87	0.37	8.70	0.35
0.80	9.60	0.58	9.45	0.47	9.22	0.36	8.96	0.29	8.77	0.26
0.90	9.69	0.57	9.53	0.42	9.29	0.29	9.04	0.20	8.84	0.17
1.00	0.76	0.55	9.60	0.38	9.36	0.22	9.10	0.12	8.88	0.07

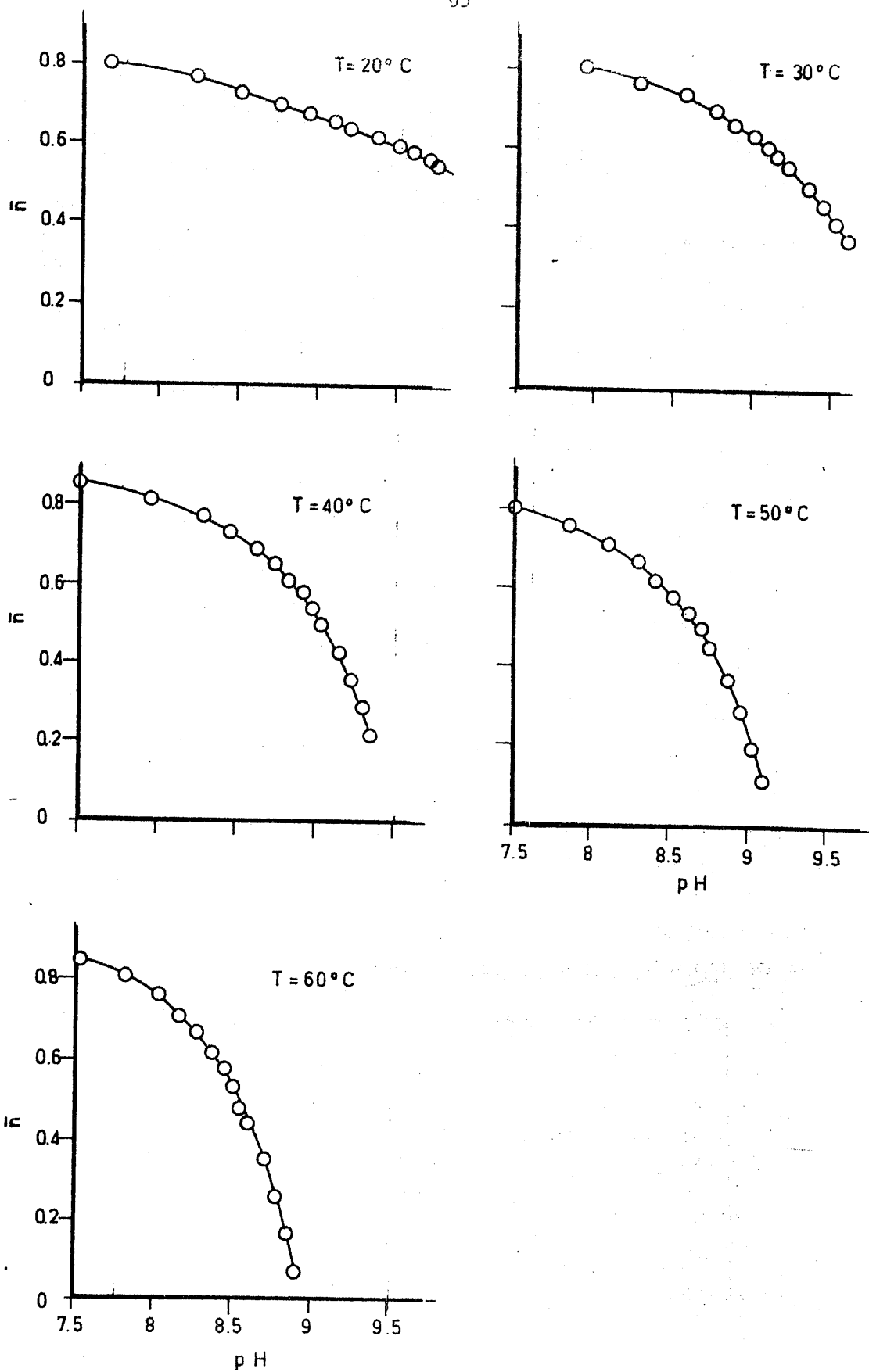


FIGURA 4.17.- Aplicación del método de Bjerrum a la determinación del pKa del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en disolución acuosa, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C (fuerza iónica 0.1 M de NO_3K)

TABLA 4.9

CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA DE FUERZA IONICA CONSTANTE E IGUAL A 0'1 M DE NO_3K (METODO DE BJERRUM)

T (°C)	pKa	K_a (mol.l^{-1})
20	9'97	$1'07 \times 10^{-10}$
30	9'35	$4'47 \times 10^{-10}$
40	9'02	$9'55 \times 10^{-9}$
50	8'70	$1'99 \times 10^{-9}$
60	8'55	$2'82 \times 10^{-9}$

TABLA 4.10

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0'1 M DE NO_3K (METODO DE CHABERECK Y MARTELL)

T (°C)	pKa	K_a (mol.l^{-1})
20	9'20	$6'36 \times 10^{-10}$
30	9'09	$8'22 \times 10^{-10}$
40	8'91	$1'22 \times 10^{-9}$
50	8'62	$2'39 \times 10^{-9}$
60	8'50	$3'15 \times 10^{-9}$

onda de trabajo (seleccionadas a la vista de las Figuras 4.1 y 4.2) han sido las siguientes :

$$\lambda_1 = 223 \text{ nm.}, \quad \lambda_2 = 326 \text{ nm.} \quad \text{y} \quad \lambda_3 = 556 \text{ nm.}$$

A cada una de estas longitudes de onda se ha estudiado el intervalo de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, encontrando los resultados que se indican en la Tabla 4.11.

Como puede observarse en la Tabla 4.11, a $\lambda_3 = 556 \text{ nm.}$, los valores de absorbancia y, en consecuencia, el coeficiente de extinción molar ($K \approx 70$ unidades de absorbancia / mol) son muy pequeños. Esto implica que, a esta longitud de onda - independientemente de cualquier otro tipo de consideraciones - el método espectrofotométrico presentaría muy baja sensibilidad. Por ello, se descarta a priori la posibilidad de utilizar la absorción de radiaciones visibles en la determinación espectrofotométrica de L-H en disolución acuosa.

Los valores de absorbancia, \underline{A} , obtenidos a $\lambda_1 = 223 \text{ nm.}$ y $\lambda_2 = 326 \text{ nm.}$ (Tabla 4.11) se han representado en la forma $A = f [L-H]$, (Figura 4.18) en la que se observa que la ley de Lambert-Beer parece cumplirse para valores de $[L-H]$ inferiores o iguales a $4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y a $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente.

La utilización de los valores de \underline{A} y de $[L-H]$ correspondientes a las disoluciones que cumplen la citada ley de Lambert-Beer, ha permitido calcular los coeficientes de absorción molar K_{223} y K_{326} . Dichos coeficientes han sido calculados a partir del valor de las pendientes, determi

TABLA 4.11

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y APLICACION DEL CRITERIO DE RINGBOM A LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE L-H EN MEDIO ACUOSO.

$[L-H] \times 10^5$ (mol. l ⁻¹)	$\lambda_1 = 223 \text{ nm}$			$\lambda_2 = 326 \text{ nm}$			$\lambda_3 = 556 \text{ nm}$		
	A. 1000	T (%)	100-T (%)	A. 1000	T (%)	100-T (%)	A. 1000	T (%)	100-T (%)
011	43	9015	915	44	9013	917	-	-	-
012	89	8113	1817	89	8114	1816	-	-	-
013	147	7114	2816	141	7115	2815	-	-	-
014	187	6510	3510	181	6519	3411	-	-	-
015	247	5615	4315	235	5812	4118	-	-	-
016	286	5118	4812	274	5312	4618	-	-	-
017	338	4519	5411	320	4718	5212	-	-	-
018	389	4110	5910	375	4210	5719	-	-	-
019	450	3515	6415	422	3719	6211	-	-	-
110	503	3115	6815	480	3310	6710	-	-	-
112	578	2615	7315	567	2711	7219	-	-	-
114	678	2111	7819	643	2217	7713	-	-	-
116	776	1617	8313	737	1813	8117	-	-	-
118	901	1215	8715	854	1412	8518	-	-	-
210	971	1016	8914	921	1210	8810	-	-	-
215	1209	611	9319	1143	713	9217	-	-	-
310	1434	316	9614	1360	414	9516	-	-	-
315	1689	213	9717	1584	216	9714	-	-	-
410	1897	111	9819	1795	115	9815	-	-	-
415	2106	-	-	1998	110	9910	-	-	-
2010	-	-	-	-	-	-	14	9619	311
3010	-	-	-	-	-	-	21	9514	416
4010	-	-	-	-	-	-	27	9411	519
5010	-	-	-	-	-	-	34	9215	715
6010	-	-	-	-	-	-	41	9019	911
7010	-	-	-	-	-	-	48	8916	1014
8010	-	-	-	-	-	-	55	8811	1119
9010	-	-	-	-	-	-	60	8711	1219
10010	-	-	-	-	-	-	65	8611	1319

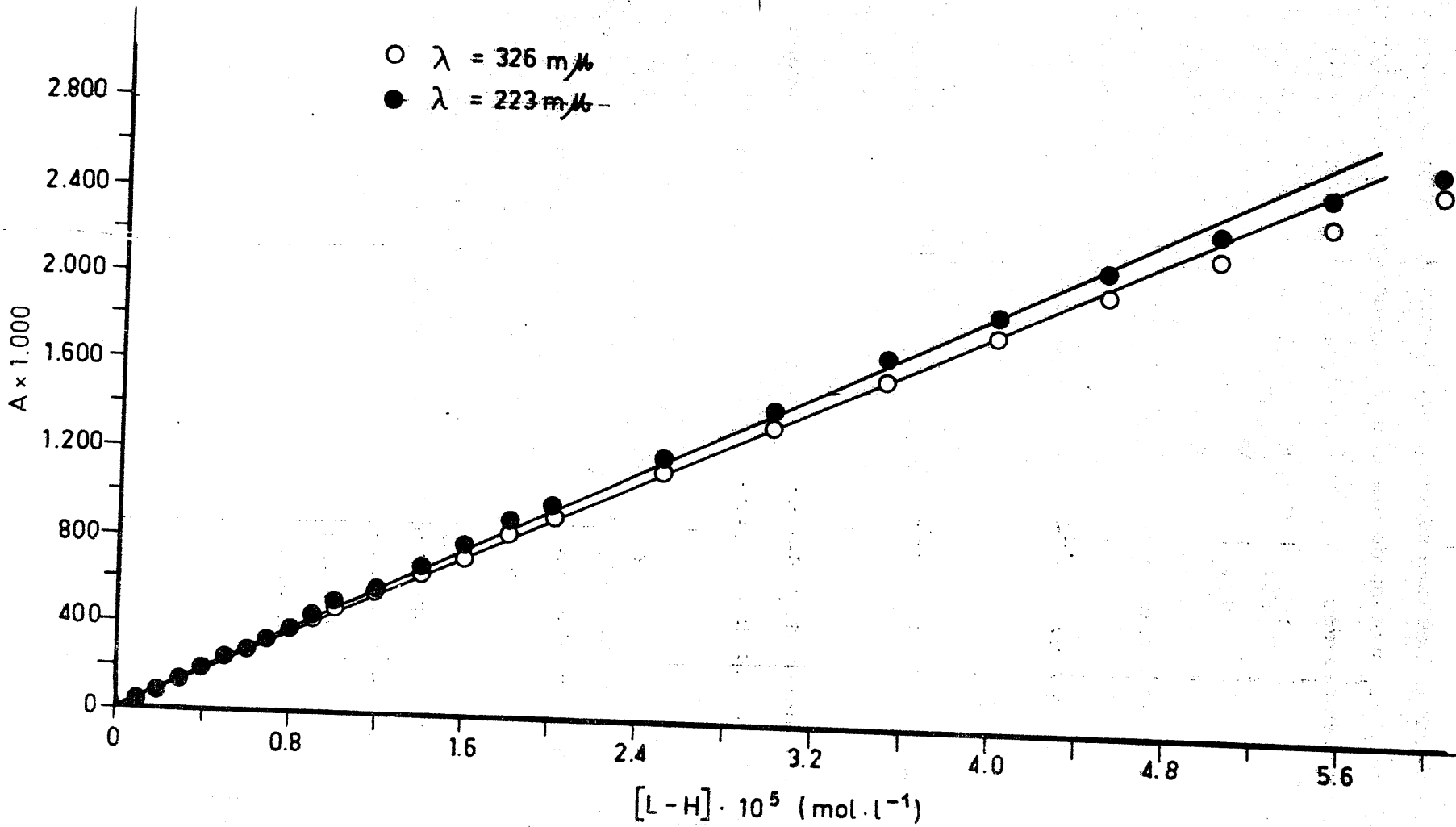


FIGURA 4.18. - Aplicación de la ley de Lambert-Beer a la determinación analítica en medio acuoso de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

nadas analíticamente, de las rectas de regresión definidas por los datos experimentales citados. Las correspondientes rectas de regresión han sido ajustadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados, encontrándose para los mismos los valores de :

$$r_{223} = 0.9998$$

$$r_{326} = 0.9997$$

Los valores encontrados para K_{223} y K_{326} han sido los siguientes:

$$K_{223} = 48.294 \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

$$K_{326} = 45.422 \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

Los valores de r obtenidos indican que existe una buena correlación entre los datos experimentales, A y $[L-H]$, y la recta de regresión definida por los mismos.

Por otra parte, a la vista de los coeficientes molares de absorbancia, se puede apreciar que el método analítico propuesto tiene una apreciable sensibilidad; especialmente a $\lambda_1 = 223$ nm.

El análisis conjunto de los valores de r y de K sugiere, en principio, la conveniencia de operar a $\lambda_1 = 223$ nm. No obstante, esto no puede aceptarse como una conclusión definitiva, ya que generalmente, como es sabido, al variar K varía no sólo la sensibilidad del método analítico sino -

también, y precisamente por ello, el intervalo de concentraciones en el que el método presenta mínimo error.

Con el objeto de determinar el citado intervalo de concentraciones de mínimo error, o de optima aplicabilidad del método, se ha recurrido a la utilización del criterio propuesto por Ringbom (61). Para ello, se ha representado la transmitancia T (en %) de las disoluciones, en función del log $[L-H]$ obteniendo así las gráficas que aparecen en la Figura 4.19.

A la vista de las gráficas de la Figura 4.19 se observa que a $\lambda_1 = 223 \text{ nm.}$, el intervalo de concentraciones de mínimo error, es el comprendido entre $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $2 \times 10^{-5} \text{ M}$; mientras que a $\lambda_2 = 326 \text{ nm.}$, dicho intervalo es el comprendido entre $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $118 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Los coeficientes de absorción molar de L-H, en fase acuosa, calculados a partir de los valores de A y de $[L-H]$ correspondientes a los valores de $[L-H]$ comprendidos dentro del intervalo de mínimo error, son:

$$K_{223} = 49.660 \quad \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol. l}^{-1}}$$

$$K_{326} = 47.099 \quad \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol. l}^{-1}}$$

Los coeficientes de correlación lineal obtenidos al ajustar las correspondientes rectas de regresión son :

$$r_{223} = 0.9999$$

$$r_{326} = 0.9999$$

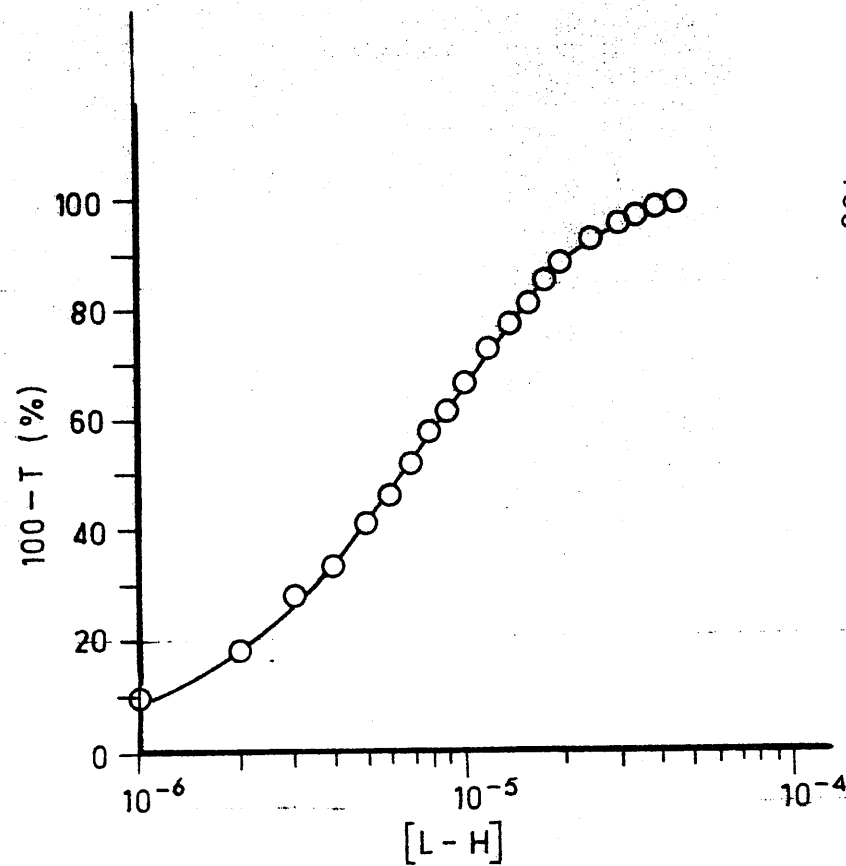
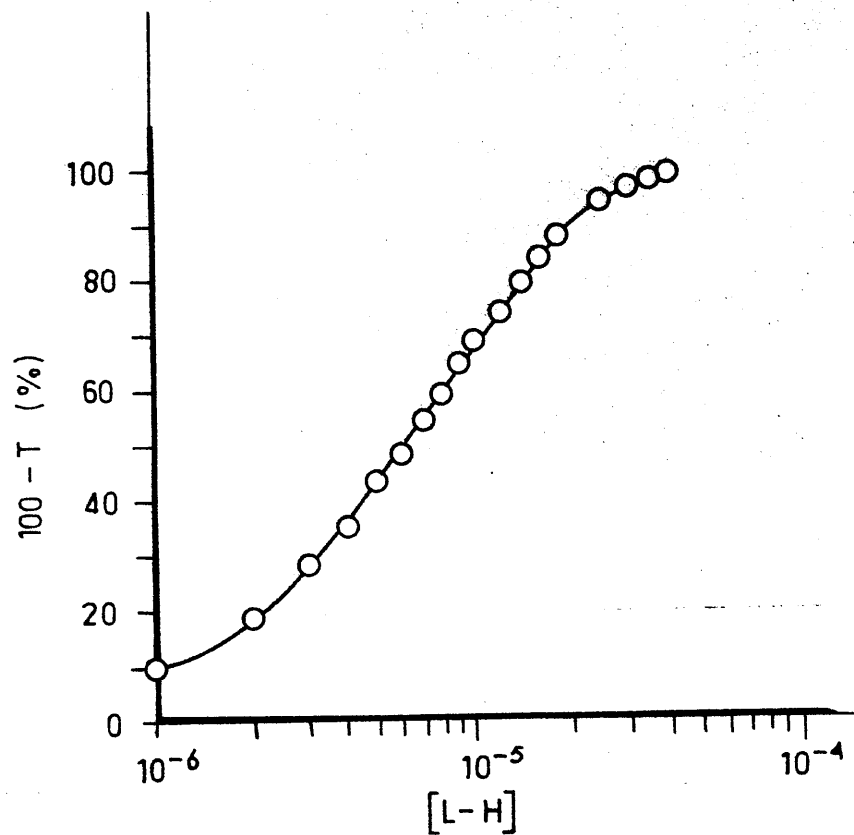


FIGURA 4.19.- Aplicación del criterio de Rimgbon a la determinación del intervalo de óptima aplicabilidad del método analítico propuesto para la determinación del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (medio acuoso)

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, se puede apreciar fácilmente que aún cuando la sensibilidad del método analítico propuesto es ligeramente más elevada (del orden del 6%) a λ_1 que a λ_2 , sin embargo debido al hecho de que a λ_1 suelen presentar valores elevados de absorbancia las disoluciones acuosas de los distintos productos inorgánicos utilizados en este trabajo, se comprende fácilmente el que se haya elegido, como más conveniente, el operar a $\lambda_2 = 326 \text{ nm}$.

Ha sido precisamente a λ_2 , a la que se ha trabajado a la hora de estudiar la reproducibilidad del método analítico propuesto. Para ello se ha seguido el método descrito en 3.1.2.11. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.12.

A la vista de la Tabla 4.12, se observa que existe una buena reproducibilidad de los datos analíticos obtenidos mediante la utilización del método espectrofotométrico propuesto.

El límite de error relativo de las medidas es, en todos los casos comprendidos dentro del intervalo de óptima aplicabilidad, inferior al 4.82%. La desviación típica de estas medidas, es inferior a 8.91×10^{-3} .

4.1.9.2. - Medio etanólico

Las longitudes de onda de trabajo elegidas (a la vista de las Figuras 4.5 y 4.6) para la determinación del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina en disolución etanólica, han

TABLA 4.12

Reproducibilidad del metodo analitico propuesto para la determinacion de L-H en disolucion acuosa ($\lambda = 326\text{nm}$)

[L-H] $\times 10^6 \text{ mol. l}^{-1}$	A x 1000										A x 1000	$S_A \cdot 10^3$	L.E.R (%)
1'0	45	42	42	46	45	43	45	45	43	43	43'9	1'44	7'41
2'0	92	87	88	89	91	90	89	90	90	90	89'6	1'43	3'61
3'0	142	147	136	149	139	138	137	141	138	139	140'6	4'57	7'35
4'0	186	177	179	183	180	180	180	180	180	179	180'3	2'57	3'22
5'0	233	242	238	232	239	237	228	231	228	229	233'7	4'98	4'82
6'0	277	272	273	272	275	275	274	272	274	276	274'0	1'76	1'45
7'0	324	318	318	318	321	321	318	318	321	320	319'7	2'05	1'45
8'0	388	373	373	373	375	376	374	371	374	376	375'3	4'71	2'83
9'0	417	417	418	420	417	420	420	420	418	420	418'7	1'41	0'76
12'0	558	560	559	561	561	563	558	574	561	559	561'4	4'69	1'88
14'0	647	647	644	642	643	645	643	641	642	643	643'7	2'11	0'74
16'0	742	738	740	734	738	737	737	735	731	738	737'0	3'09	0'94
18'0	846	858	865	846	847	858	865	846	839	848	851'8	8'91	2'36
20'0	922	930	921	922	920	929	914	914	919	916	921'2	5'05	1'24
25'0	1144	1150	1147	1146	1142	1145	1140	1143	1146	1147	1145'0	2'86	0'56
30'0	1365	1358	1370	1365	1350	1365	1358	1358	1360	1360	1360'9	5'56	0'87
35'0	1584	1592	1585	1582	1587	1574	1581	1584	1575	1582	1582'6	5'23	0'74
40'0	1795	1792	1798	1791	1790	1785	1787	1792	1786	1790	1790'6	3'62	0'45
45'0	1997	1994	2002	1987	1996	1980	1987	1992	1986	1989	1991'0	6'44	0'73

sido las siguientes:

$$\lambda_1 = 226 \text{ nm.} , \quad \lambda_2 = 330 \text{ nm.} , \quad \lambda_3 = 593 \text{ nm.}$$

De forma análoga a lo indicado en 4.1.9.1 , se ha estudiado el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer; y se ha determinado el intervalo de óptima aplicabilidad del método propuesto . Los resultados obtenidos aparecen indicados en la Tabla 4.13 .

Al comparar la Tabla 4.13 con la 4.11 , se observa que los valores obtenidos para la absorbancia (A) en la zona visible del espectro en medio etanólico, son sustancialmente superiores a los que se indican en la Tabla 4.11 . Ello es debido, mas que a una posible variación del coeficiente de absorción molar con λ , al hecho de que L-H es mucho más soluble en etanol que en agua .

La representación de los valores de A y $[L-H]$ de la Tabla 4.13 en la forma $A = f [L-H]$, ha conducido a la obtención de las Figuras 4.20 y 4.21 , en las cuales se observa que la ley de Lambert-Beer parece cumplirse para concentraciones en L-H inferiores o iguales a $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ (cuando se opera en la zona U.V. del espectro) y $2175 \times 10^{-3} \text{ M}$ (en el caso en que se opera en la zona visible). Cada una de las rectas de regresión definidas por los puntos experimentales correspondientes a los valores de $[L-H]$ antes indicados, han sido ajustadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados . Los coeficientes de correlación lineal toman para cada una de tales rectas, los valores de :

TABLA 4.13

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER Y APLICACION DEL CRITERIO DE RINGBOM A LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE L-H EN MEDIO ETANOLICO .

$[L-H] \times 10^5$ (mol.l ⁻¹)	$\lambda_1 = 226 \text{ nm}$			$\lambda_2 = 330 \text{ nm}$			$\lambda_3 = 593 \text{ nm}$		
	A x 1000	% T	100-% T	A x 1000	% T	100-% T	A x 1000	100-% T	% T
0'1	11	97'6	2'4	16	96'5	3'5	—	—	—
0'2	28	93'5	6'5	25	94'5	5'5	—	—	—
0'4	58	87'4	12'6	52	88'6	11'4	—	—	—
0'6	89	81'4	18'6	77	83'7	16'3	—	—	—
0'8	113	77'1	22'9	101	79'3	20'7	—	—	—
1'0	149	70'8	29'2	128	74'5	25'5	—	—	—
2'0	286	51'7	48'3	249	56'3	43'7	—	—	—
3'0	414	38'5	61'5	355	44'1	55'9	—	—	—
4'0	574	26'6	73'4	498	31'7	68'3	—	—	—
5'0	780	16'6	83'4	686	20'6	79'4	—	—	—
6'0	925	11'9	88'1	804	15'8	84'2	—	—	—
8'0	1202	6'4	93'6	1054	8'9	91'1	4	1'1	98'9
10'0	1530	3'0	97'0	1364	4'4	95'6	6	1'3	98'7
20'0	—	—	—	—	—	—	11	2'3	97'7
30'0	—	—	—	—	—	—	17	3'7	96'3
40'0	—	—	—	—	—	—	23	5'3	94'7
50'0	—	—	—	—	—	—	32	7'0	93'0
60'0	—	—	—	—	—	—	38	8'6	91'4
80'0	—	—	—	—	—	—	50	10'9	89'1
100'0	—	—	—	—	—	—	64	13'8	86'2
120'0	—	—	—	—	—	—	73	15'4	84'6
160'0	—	—	—	—	—	—	102	20'9	79'1
200'0	—	—	—	—	—	—	126	25'1	74'9
240'0	—	—	—	—	—	—	154	29'9	70'1
280'0	—	—	—	—	—	—	180	34'0	66'0
320'0	—	—	—	—	—	—	208	38'1	61'9
400'0	—	—	—	—	—	—	247	43'4	56'6

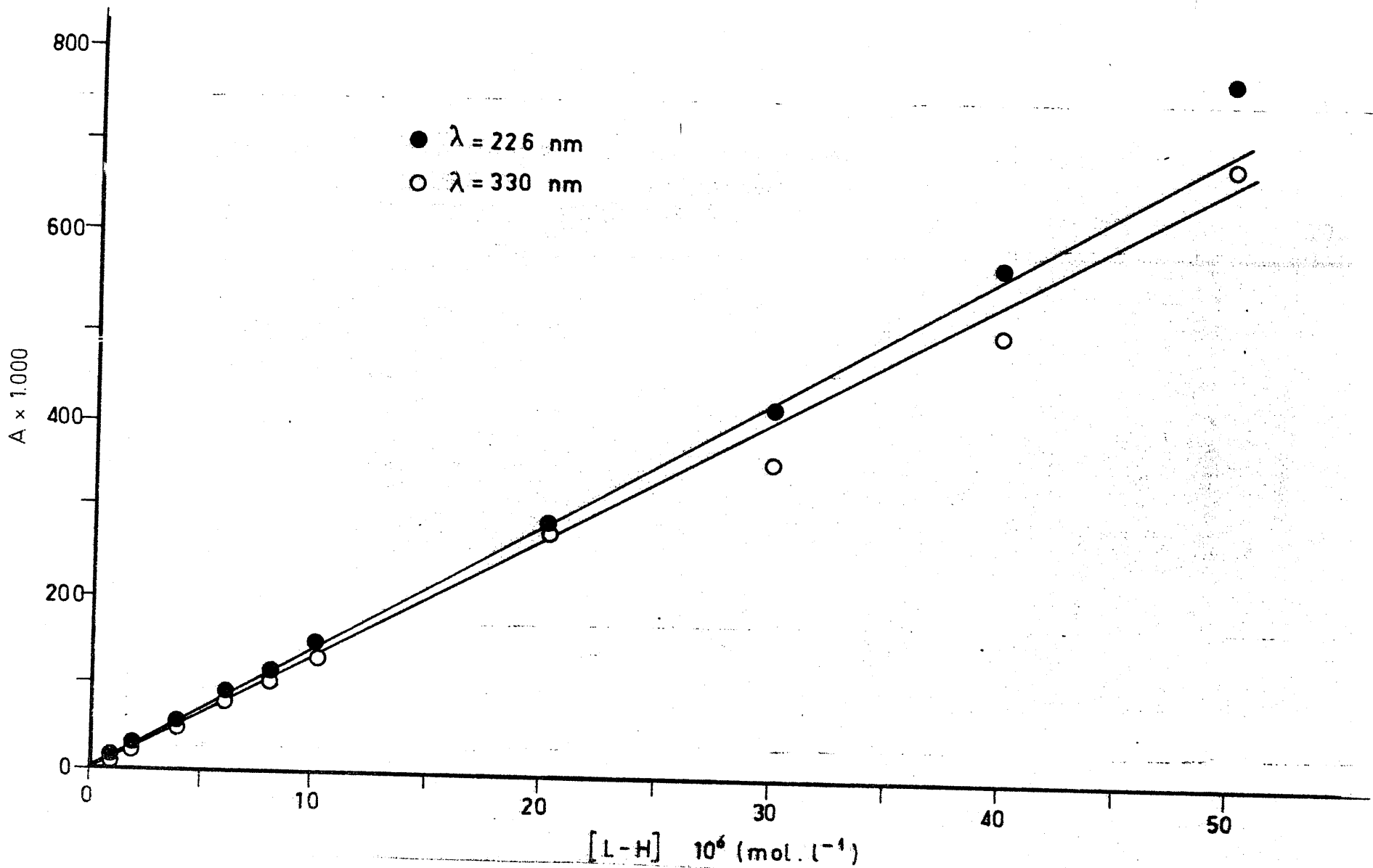


FIGURA 4.20. - Aplicación de la ley de Lambert-Beer a la determinación analítica, en medio etanol, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidin-2-one.

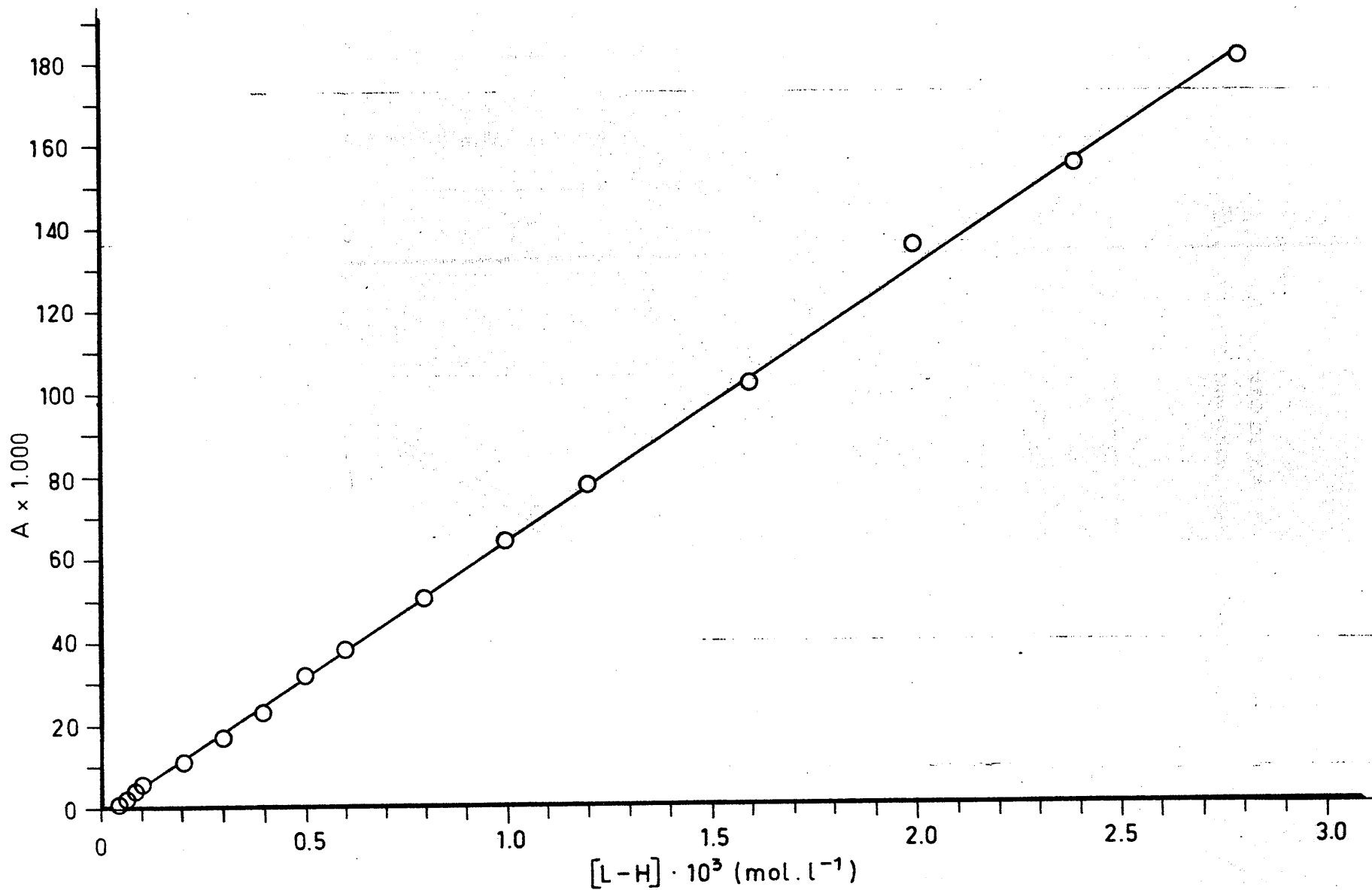


FIGURA 4.21.- Aplicación de la ley de Lambert-Beer a la determinación analítica, en medio etanol, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

$$r_{226 \text{ nm}} = 0.9997$$

$$r_{330 \text{ nm}} = 0.9998$$

$$r_{593 \text{ nm}} = 0.9998$$

A partir de la pendiente de cada una de las rectas antes indicadas, se ha calculado los coeficientes de absorción molar, encontrando para los mismos, los valores siguientes:

$$K_{226} = 14.407 \quad \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

$$K_{330} = 12.567 \quad \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

$$K_{593} = 63.6 \quad \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

A la vista de estos valores de K se observa que la sensibilidad del método analítico, es máxima a 226 nm y mínima, en la zona del visible, a 593 nm.

La aplicación del criterio de Ringbom (61) a los datos de la Tabla 4.13, ha permitido obtener las gráficas que aparecen en la Figura 4.22. A la vista de dicha figura se observa que los intervalos de mínimo error a cada una de las longitudes de onda de trabajo, son los comprendidos entre 2.0×10^{-5} M y 6.0×10^{-5} M, cuando se opera a $\lambda = 226$ nm, y entre 2.5×10^{-5} y 7.0×10^{-5} , cuando se trabaja a 330 nm. Si se opera a $\lambda = 593$ nm

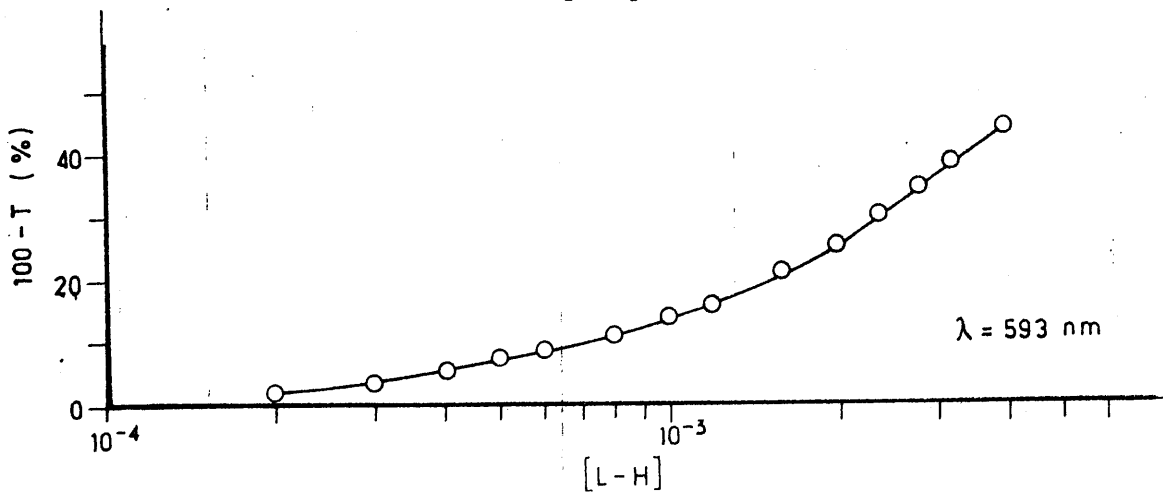
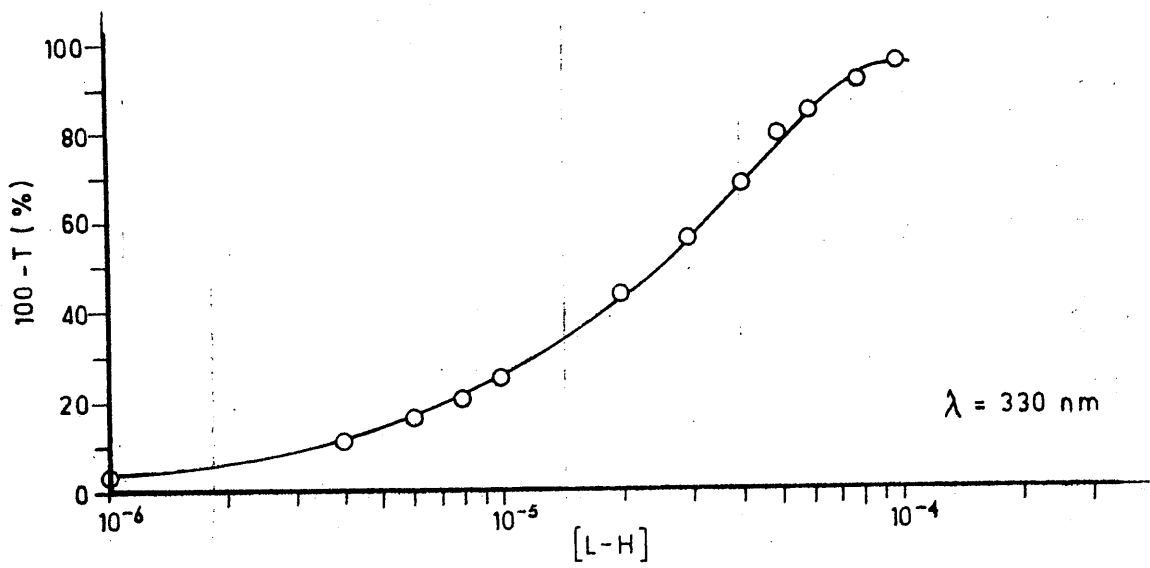
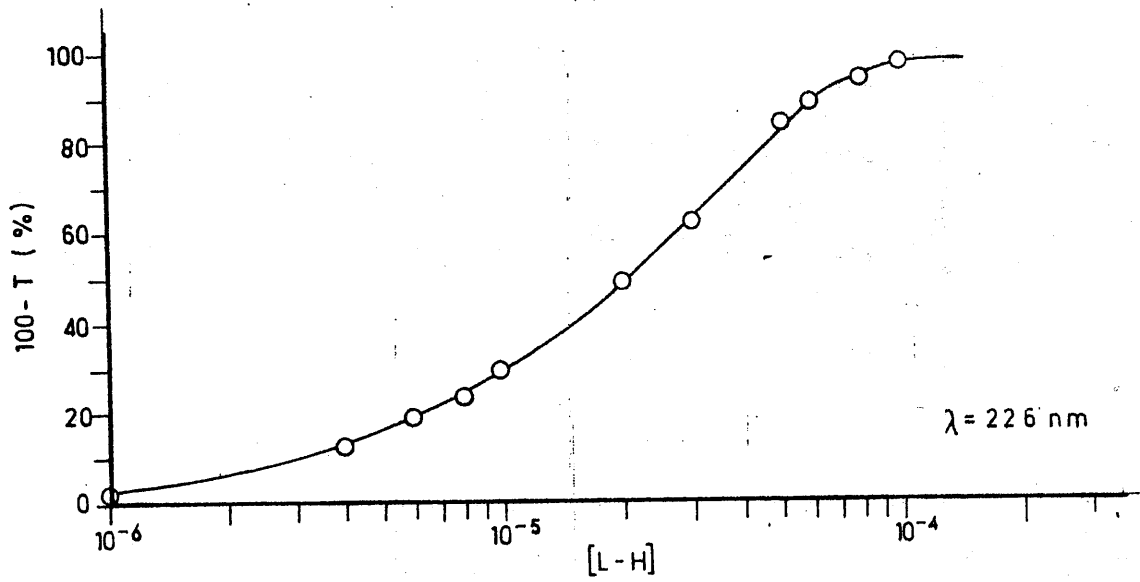


FIGURA 4.22. - Aplicación del criterio de Ringbon a la determinación del intervalo de óptima aplicabilidad del método analítico propuesto para la determinación de L-H. (medio etanol)

dicho intervalo es el comprendido entre $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y un valor superior a $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (no definido en la Figura 4.22).

Las rectas de regresión definidas por las parejas de valores \underline{A} y $[L-H]$ correspondientes a los intervalos de óptima aplicabilidad, presentan para los coeficientes de correlación lineal los valores de:

$$r_{226} = 0.9998$$

$$r_{330} = 0.9998$$

$$r_{593} = 0.9998$$

Los coeficientes de absorción molar, calculados a partir de la pendiente de cada una de tales rectas son :

$$K_{226} = 15.067 \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

$$K_{330} = 13.121 \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

$$K_{593} = 63.4 \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

La comparación de estos últimos valores de \underline{K} con los obtenidos para el caso en que se opera en medio acuoso, lleva a la conclusión de que, en las condiciones experimentales de trabajo, el método espectrofotométrico propuesto resulta aproximadamente tres veces más sensible cuando se

TABLA 4.14

Reproducibilidad del metodo analitico propuesto para la determinación de L-H en medio etanolico ($\lambda = 593 \text{ nm}$)

$[L-H] \times 10^3$ (mol. l ⁻¹)	A x 1000										$\bar{A} \times 1000$	$S_A \times 10^3$	L.E.R (%)
0'50	32	30	29	33	31	32	30	33	29	31	31'7	1'66	1'18
0'60	36	36	38	36	37	39	35	37	37	38	36'9	1'19	7'2
0'80	49	50	50	51	49	49	49	52	49	50	49'1	1'08	4'9
1'00	64	64	64	61	63	64	63	62	64	65	63'4	1'17	4'1
1'20	73	74	69	71	73	74	73	72	72	72	75'3	1'49	4'5
1'60	100	102	102	103	100	99	104	102	103	102	101'7	1'56	3'4
2'00	125	123	127	126	124	127	126	125	125	124	125'2	1'31	2'3
2'40	154	153	153	151	155	152	154	154	155	155	153'6	1'34	1'9
2'80	179	181	183	181	180	179	183	181	182	183	179'2	1'61	1'7
3'20	206	206	208	210	209	206	208	207	209	206	207'5	1'35	1'4
4'00	247	246	247	249	250	246	245	247	249	247	247'3	1'36	1'4

opera en fase acuosa que cuando se opera en medio etanólico. No obstante, conviene tener en cuenta que el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina es más soluble en etanol que en agua, por lo que, en determinados casos puede resultar de utilidad operar en fase etanólica; ya que, en este caso pueden prepararse disoluciones más concentradas. Este es, precisamente, el caso del estudio cinético de algunas de las reacciones que se han llevado a cabo. Por ello, se ha dedicado especial atención al análisis de la reproducibilidad del método analítico propuesto, operando en medio etanólico; y en la región visible del espectro.

El estudio de la reproducibilidad del método analítico propuesto ha permitido obtener los datos que se indican en la Tabla 4.14.

A la vista de la Tabla 4.14 se observa que las medidas de A correspondientes a valores de $[L-H]$ comprendidos dentro del intervalo de óptima aplicabilidad, presentan en todos los casos un límite de error relativo inferior o igual al 2,3 %; siendo la desviación típica inferior o igual a $1,56 \times 10^{-3}$. En consecuencia, el método analítico propuesto puede considerarse como adecuado.

4.1.10.- Solubilidad

La solubilidad del monohidrato de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, ha sido determinada tanto en agua como en etanol, encontrando para la misma los valores que se indican a continuación.

4.1.10.1.- Medio acuoso

La solubilidad, \underline{S} , del monohidrato de L-H en agua toma los valores que se indican en la Tabla 4.15, para temperaturas comprendidas entre 20°C y 60°C.

La representación de los datos de la Tabla 4.15 en la forma $S = f(T)$, aparece en la Figura 4.23.

4.1.10.2.- Medio etanólico

Los valores obtenidos, para la solubilidad, \underline{S} , del monohidrato de L-H en etano, para temperaturas comprendidas entre 15 y 60°C se han indicado en la Tabla 4.16.

Los datos de la Tabla 4.16 han sido representados en la Figura 4.24.

4.2.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN LAS ZONAS DEL ULTRAVIOLETA Y DEL VISIBLE, DE LAS SALES INORGANICAS UTILIZADAS

Los espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible del espectro, de las sales inorgánicas de los iones M^{n+} , posibles formadores de complejos, se han obtenido tanto a partir de las correspondientes disoluciones acuosas, como de otras disoluciones etanólicas. Las curvas obtenidas aparecen representadas en las Figuras 4.25 a 4.43.

TABLA 4.15

SOLUBILIDAD DEL MONOHIDRATO DE L-H EN AGUA

T (°C)	$S \times 10^3$ (mol.l ⁻¹)
20	3'51
25	3'90
30	4'45
35	6'18
40	7'70
45	9'28
60	16'48

TABLA 4.16

SOLUBILIDAD DEL MONOHIDRATO DE L-H EN ETANOL

T (°C)	$S \times 10^3$ (mol.l ⁻¹)
15	4'90
20	6'51
25	7'41
30	10'20
35	12'10
40	16'50
45	20'60
50	20'64
55	15'80
60	14'60

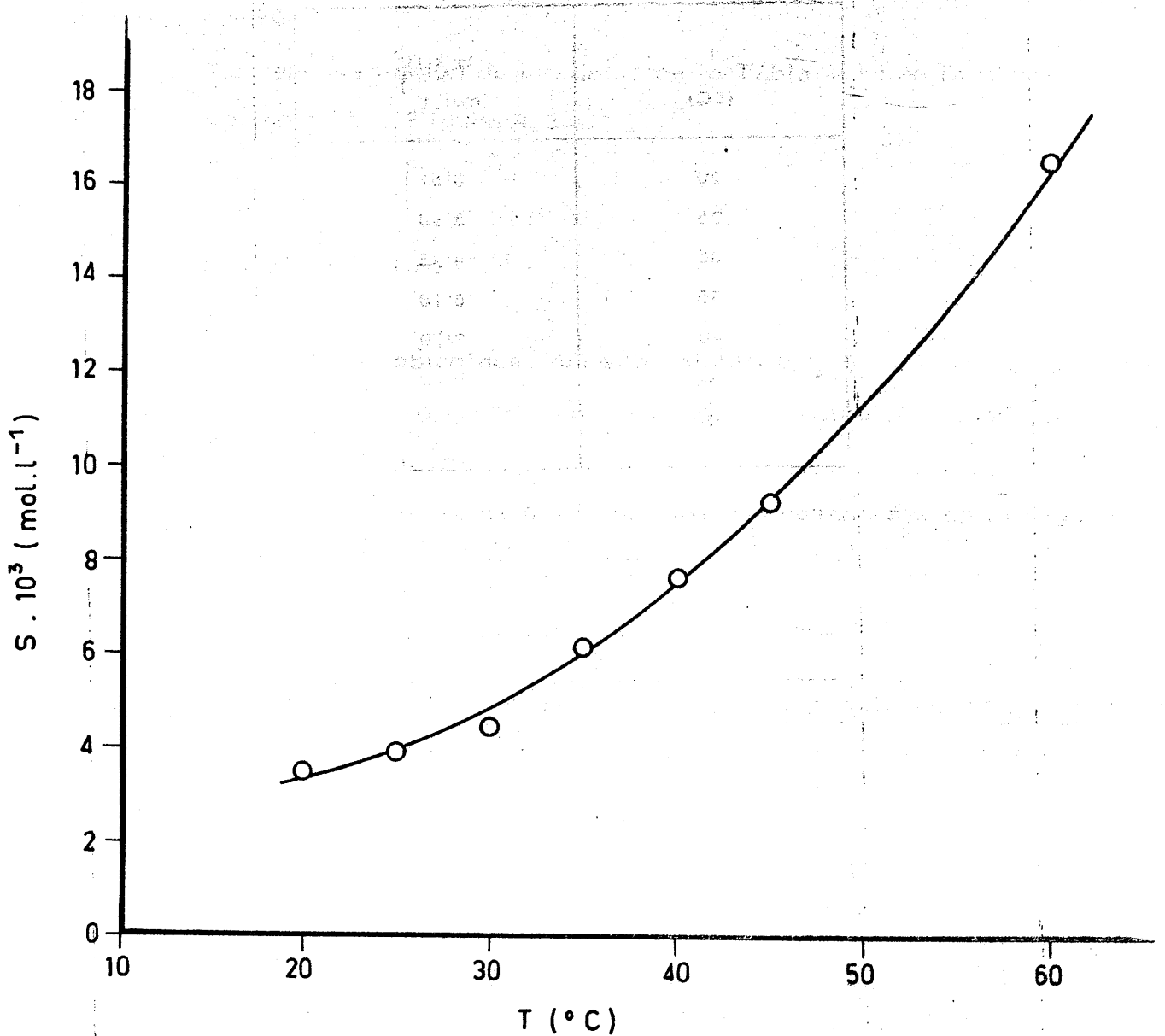


FIGURA 4, 23.- Variación de la solubilidad, en medio acuoso, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en función de la temperatura

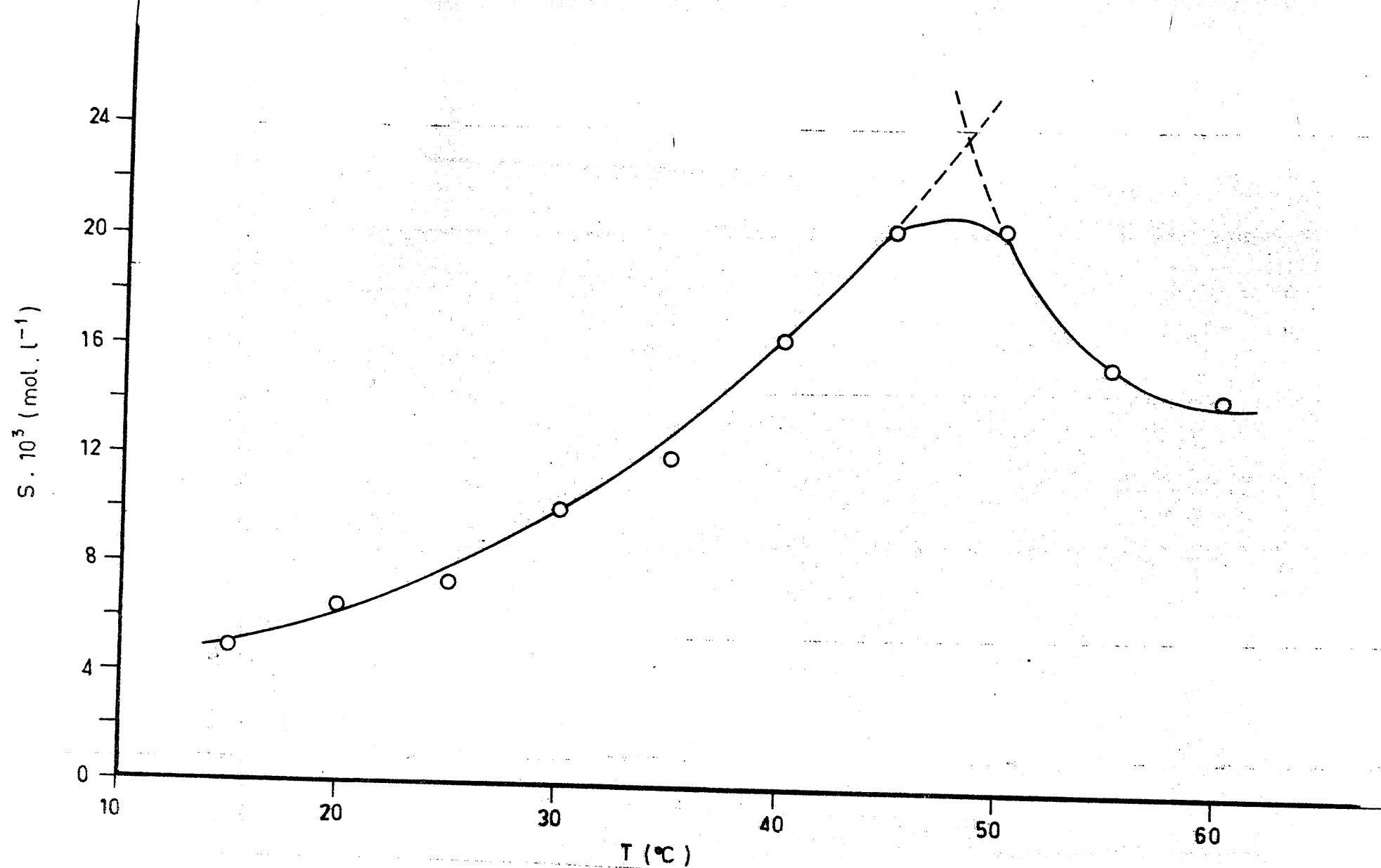


FIGURA 4.23.- Variación de la solubilidad, en medio etanol, del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en función de la temperatura.

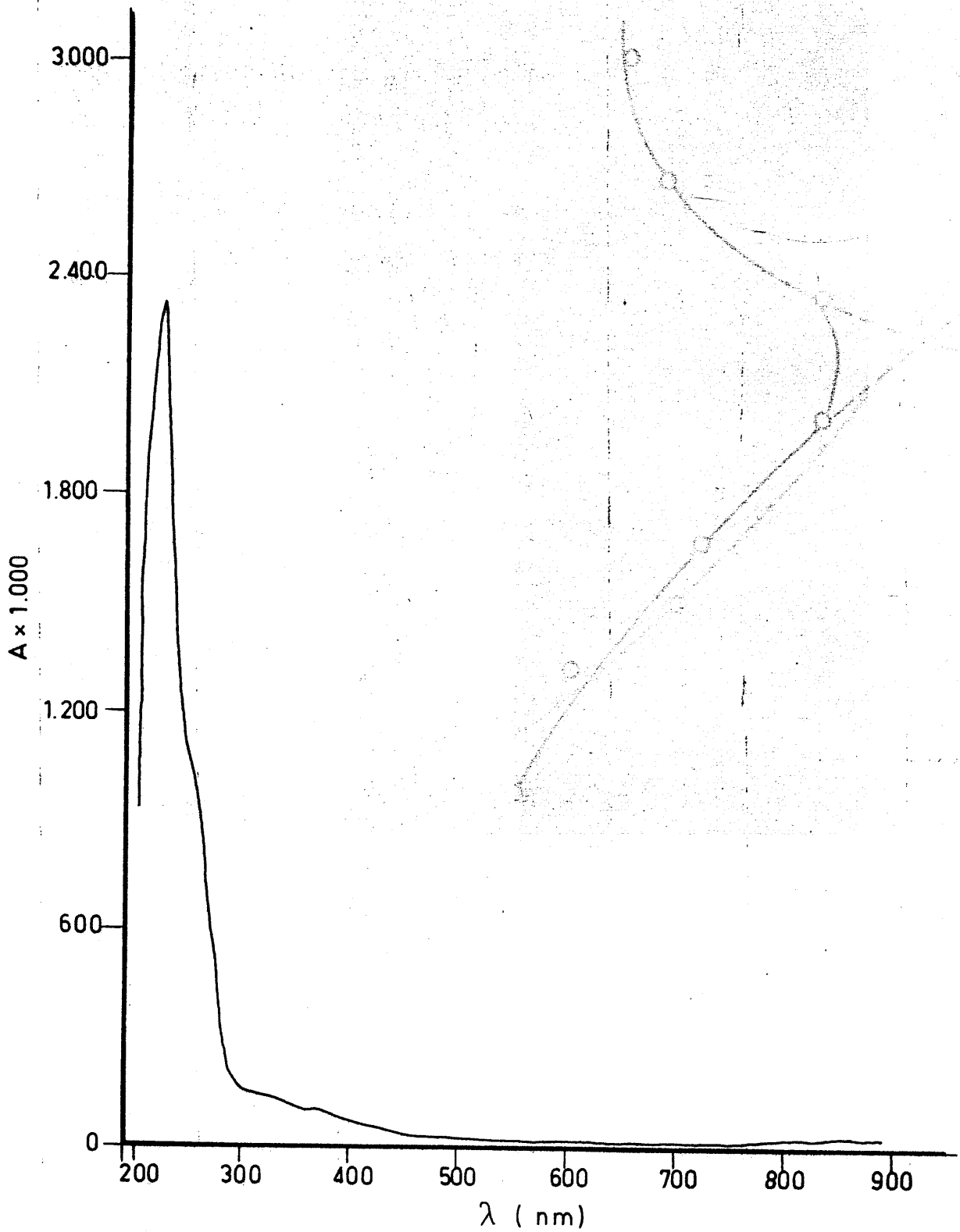


FIGURA 4.25. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de SO_4Fe

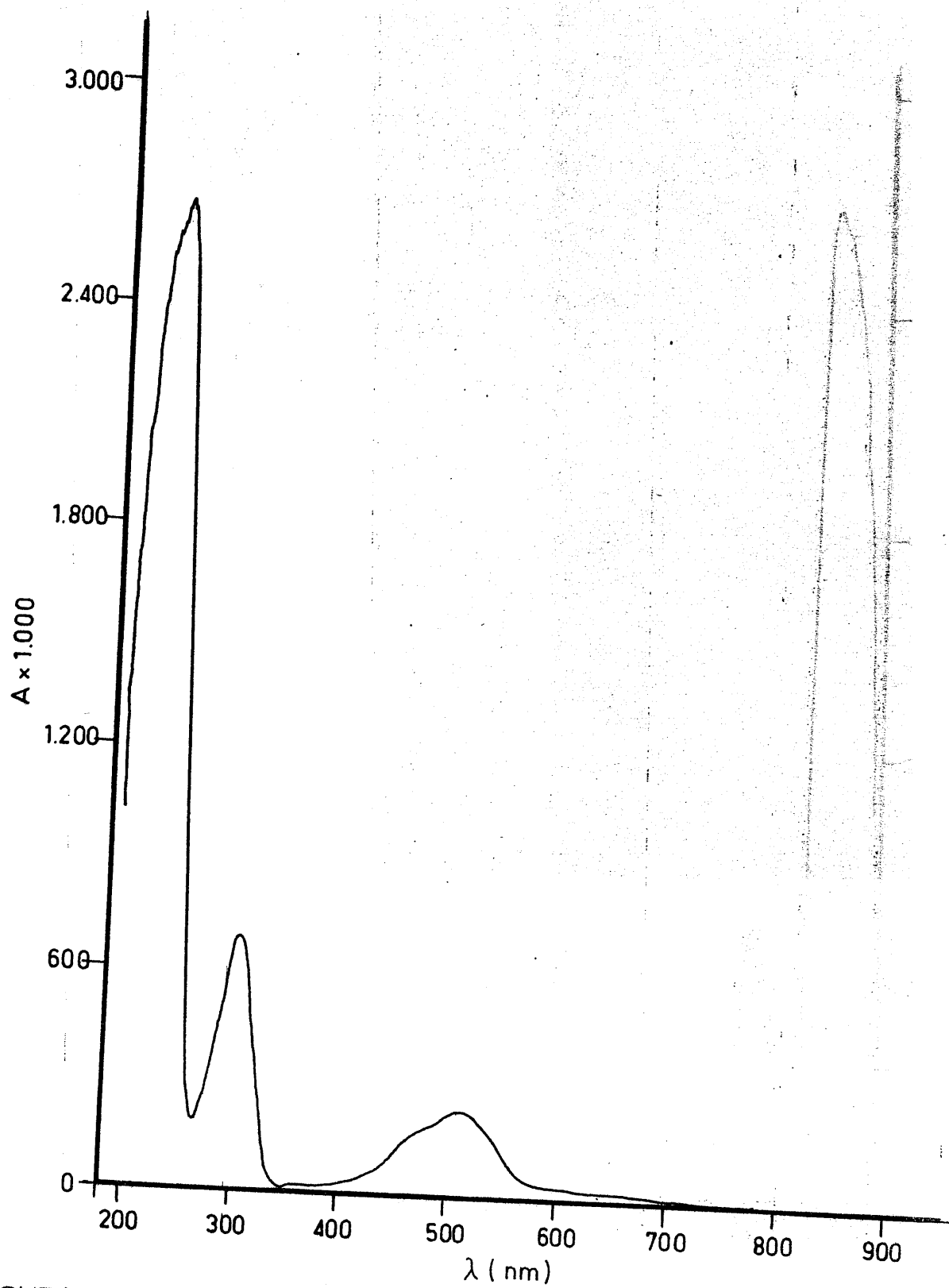


FIGURA 4.26. - Curva espectral, en las zonas u. v. y visible, de una disolución acuosa $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$

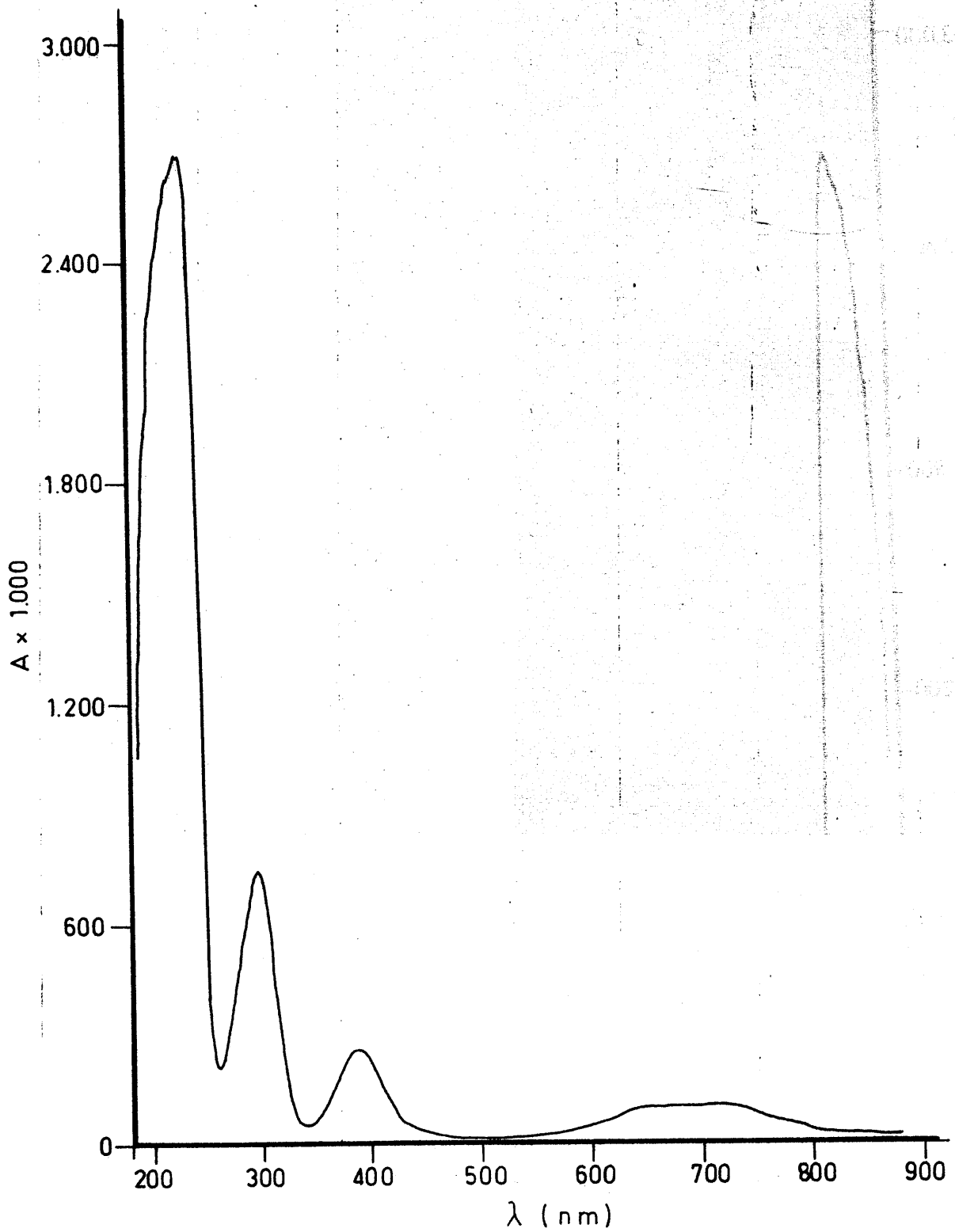


FIGURA 4.27.- Curva espectral en las zonas u.v. y visible de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$

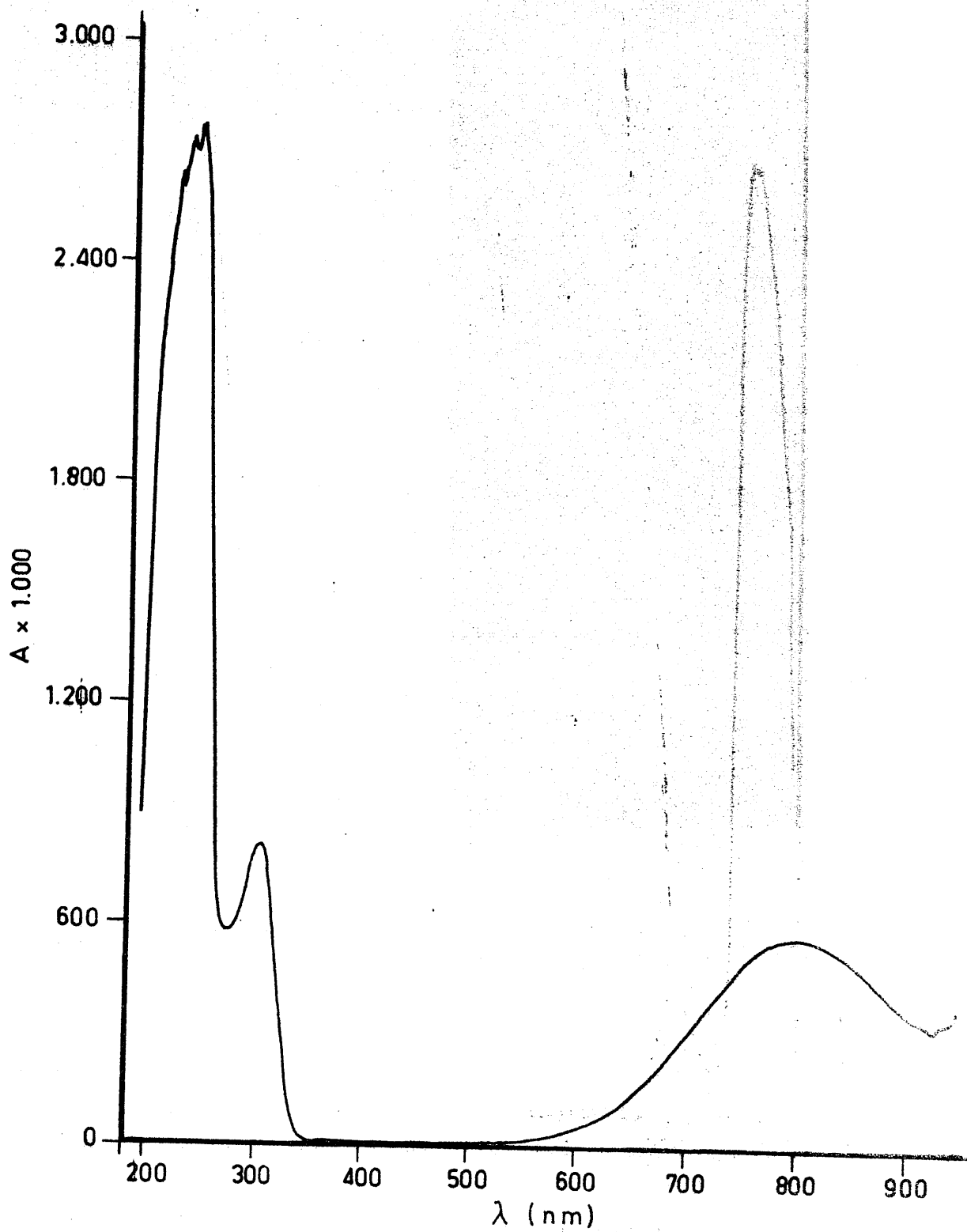


FIGURA 4.32. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$

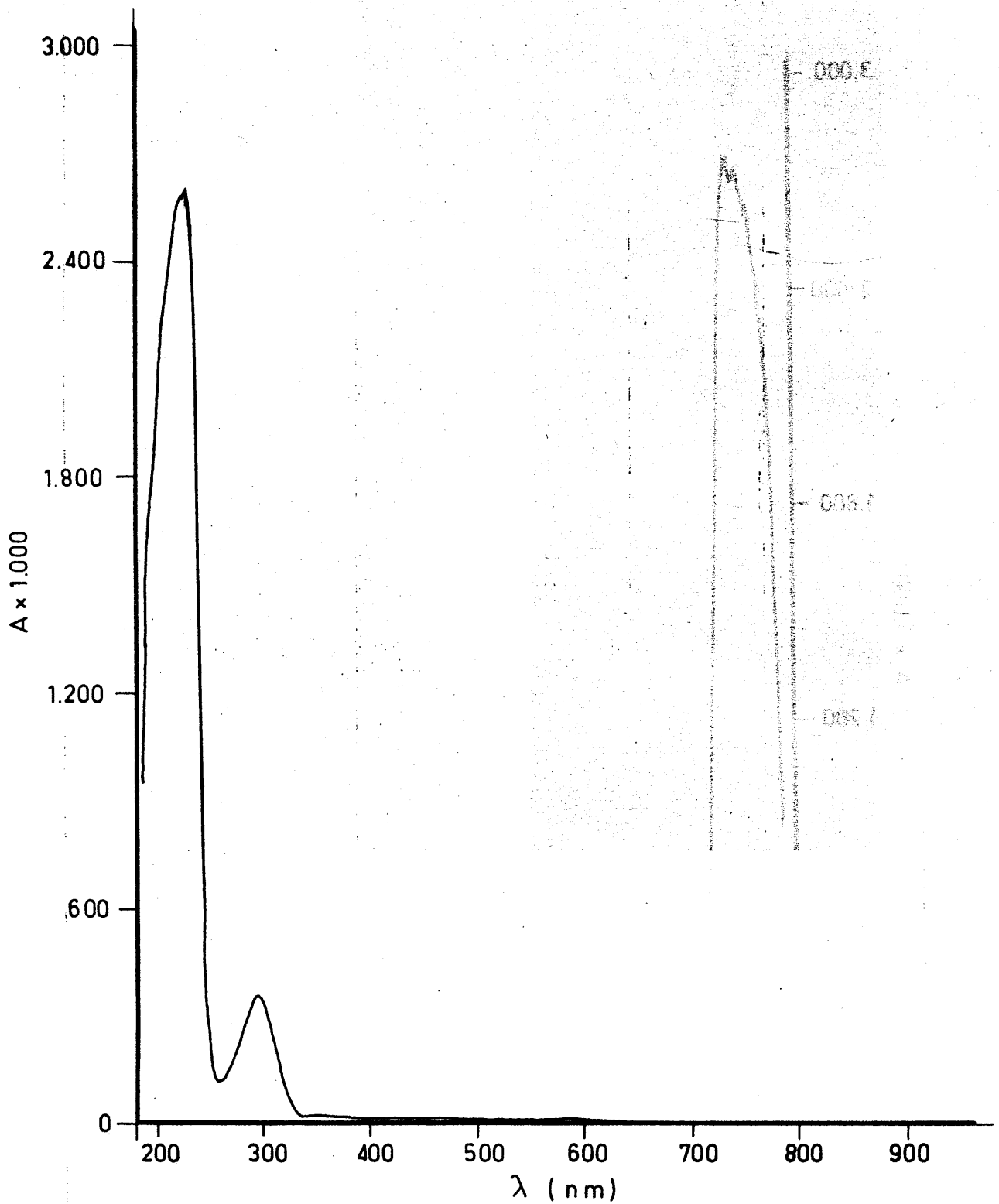


FIGURA 4.29.- Curva espectral, en las zonas del u.v. y visible de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$

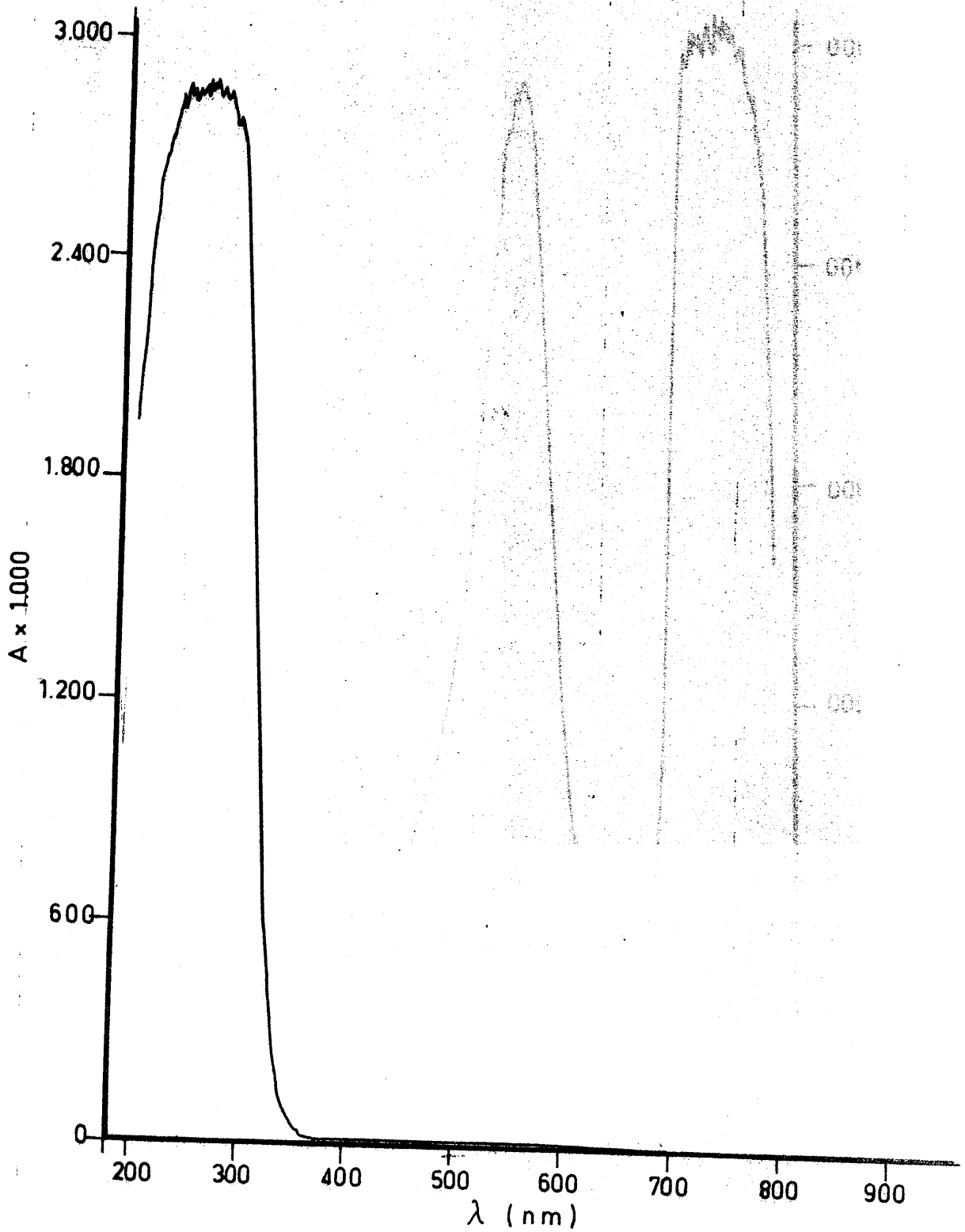


FIGURA 4.30. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de Cl_3Ti

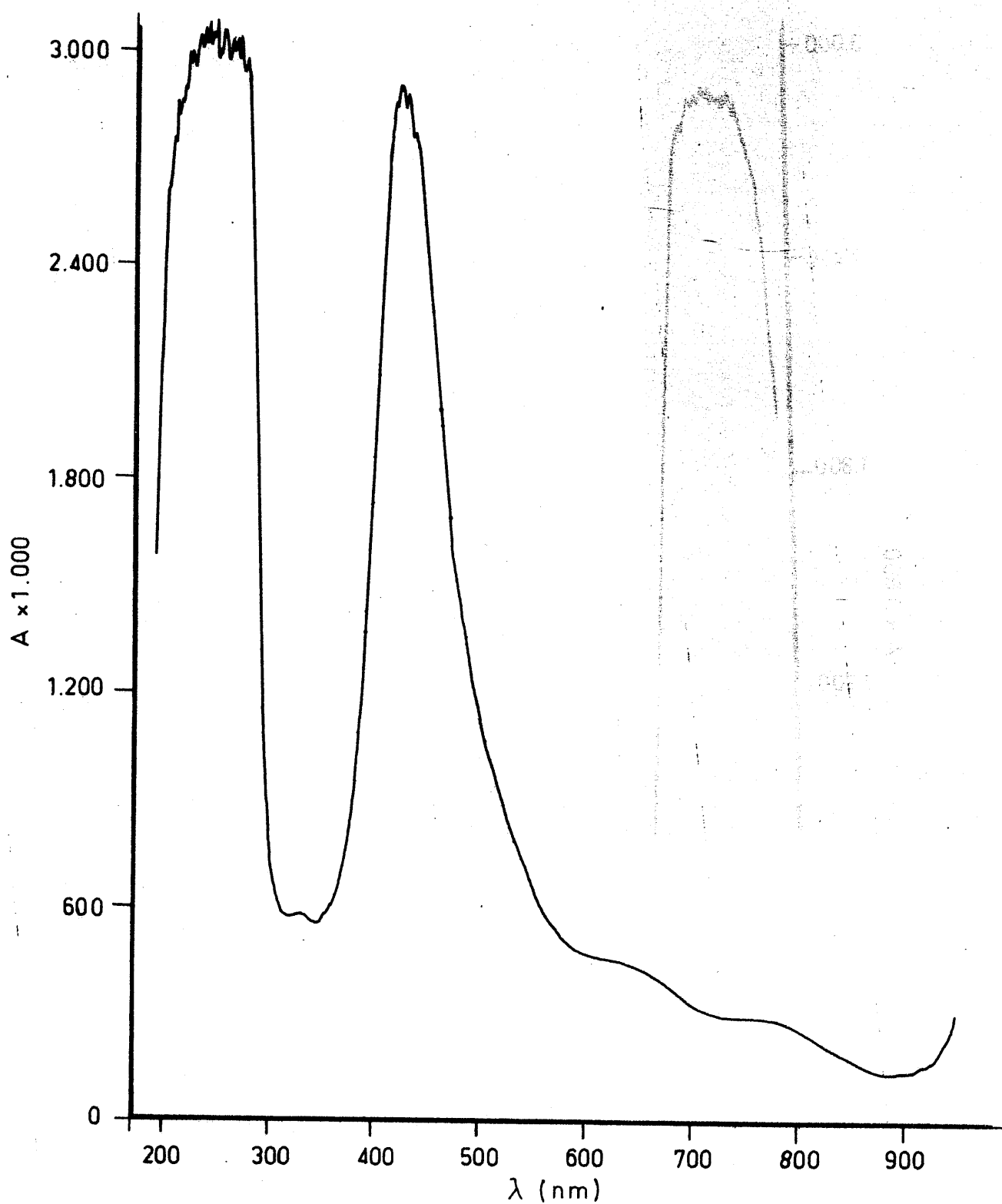


FIGURA 4.31.- Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de Cl_3V

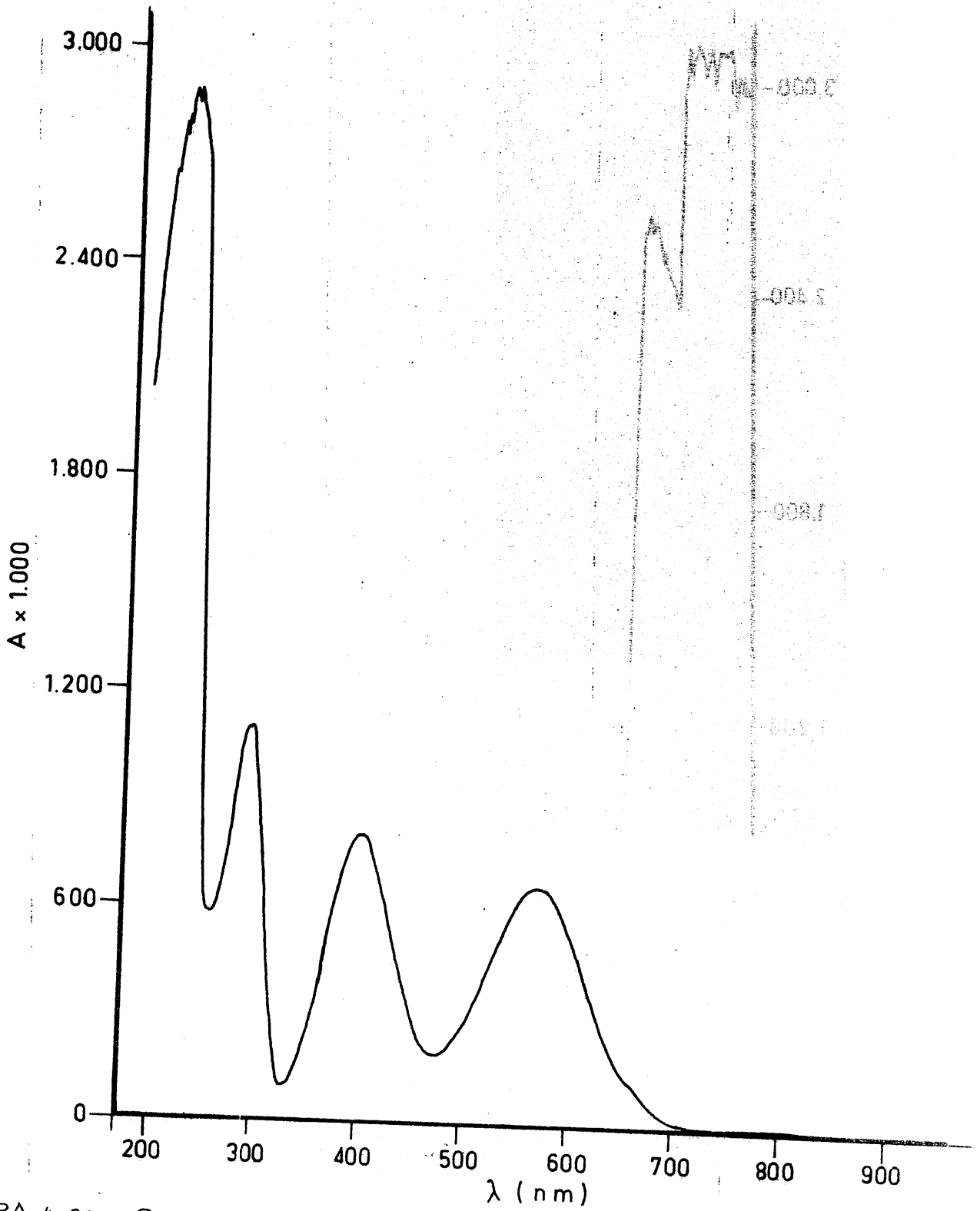


FIGURA 4.32. - Curva espectral, en las zonas del u.v. y visible de una disolución acuosa $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$

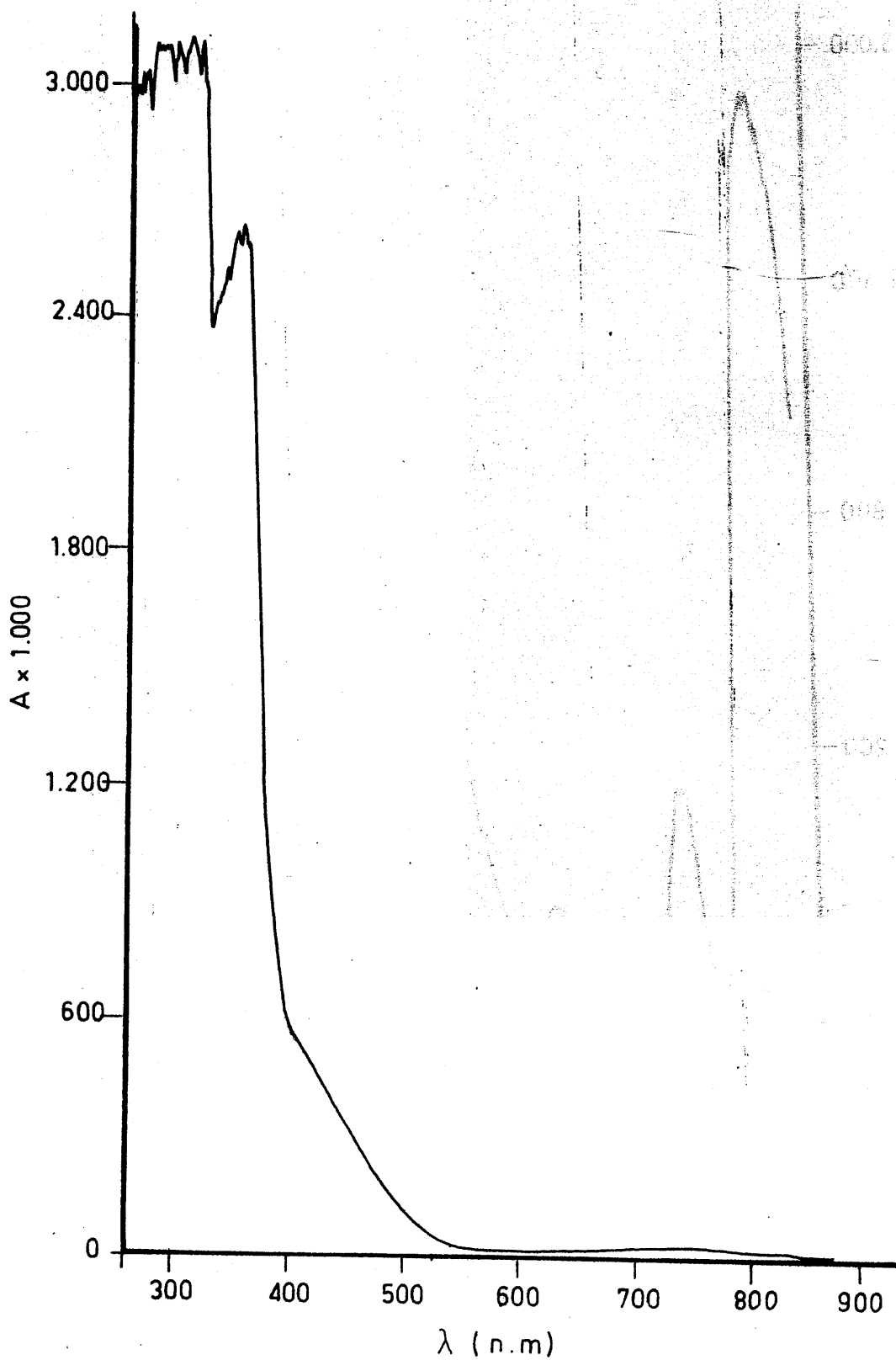


FIGURA 4.33. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$

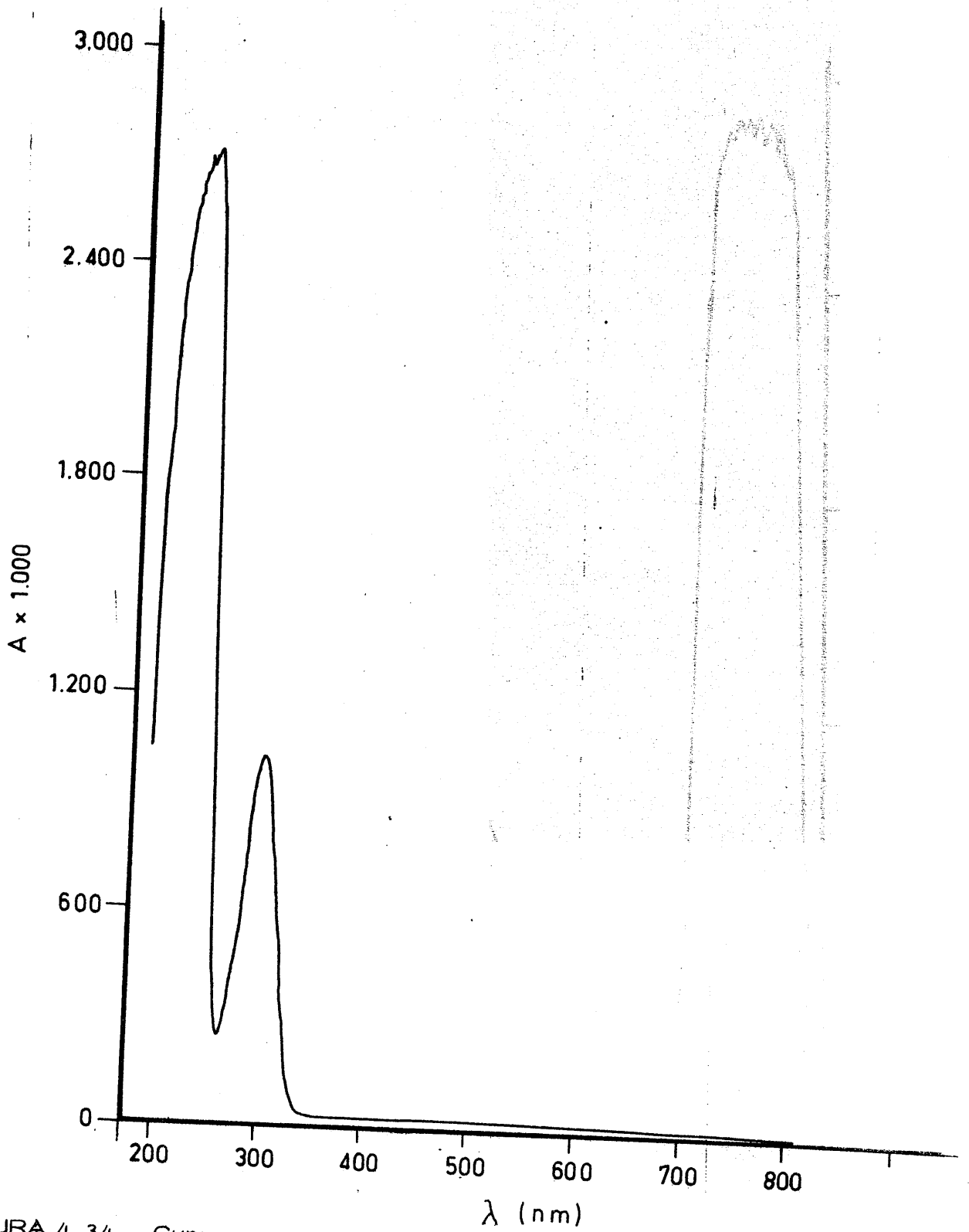


FIGURA 4.34. - Curva espectral, en las zonas u. v. y visible, de una disolución acuosa 5×10^{-2} M de $(NO_3)_3Ga$

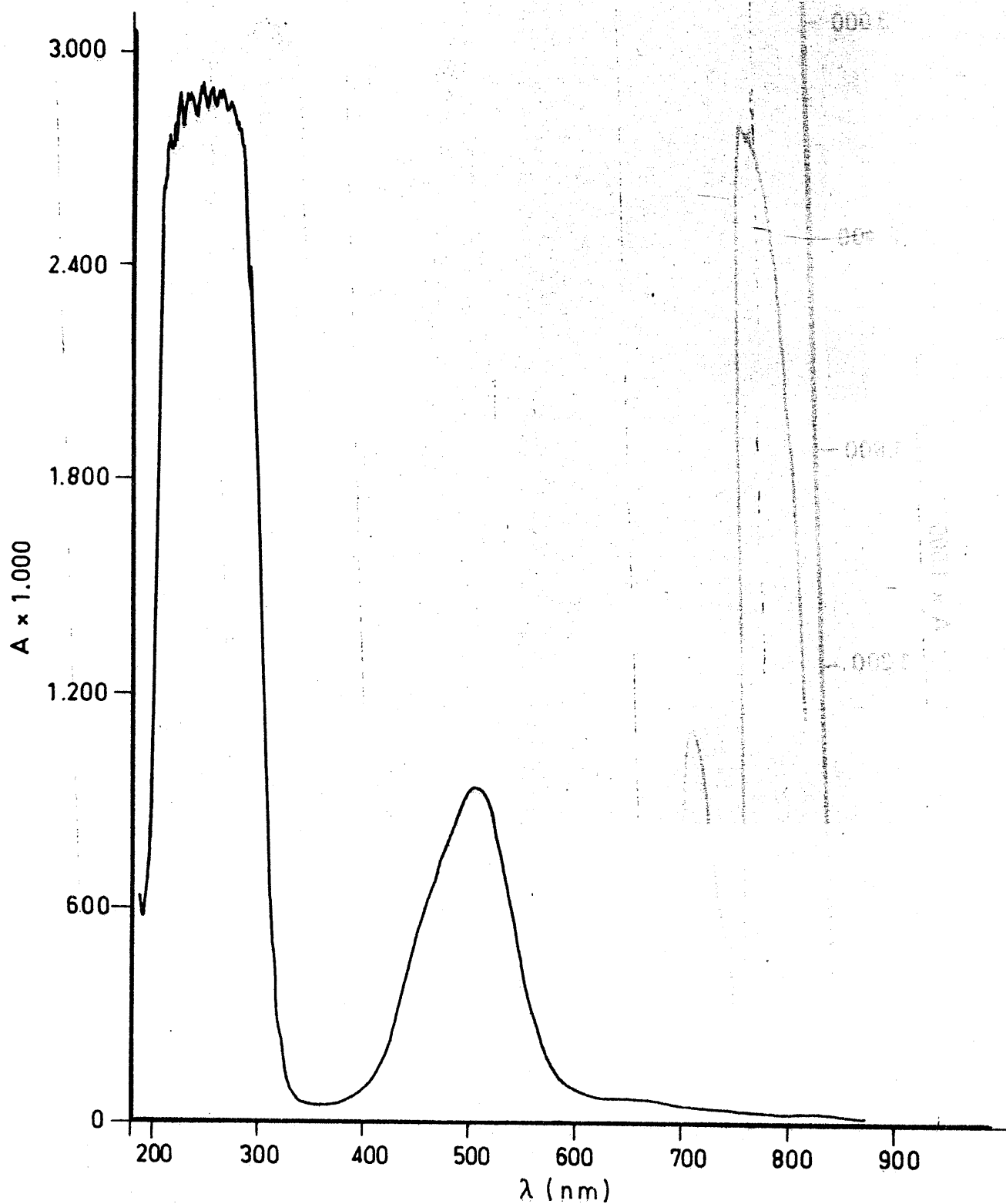


FIGURA 4.35. - Curva espectral, en las zonas del u.v. y visible, de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ 5×10^{-2} M (medio etanol)

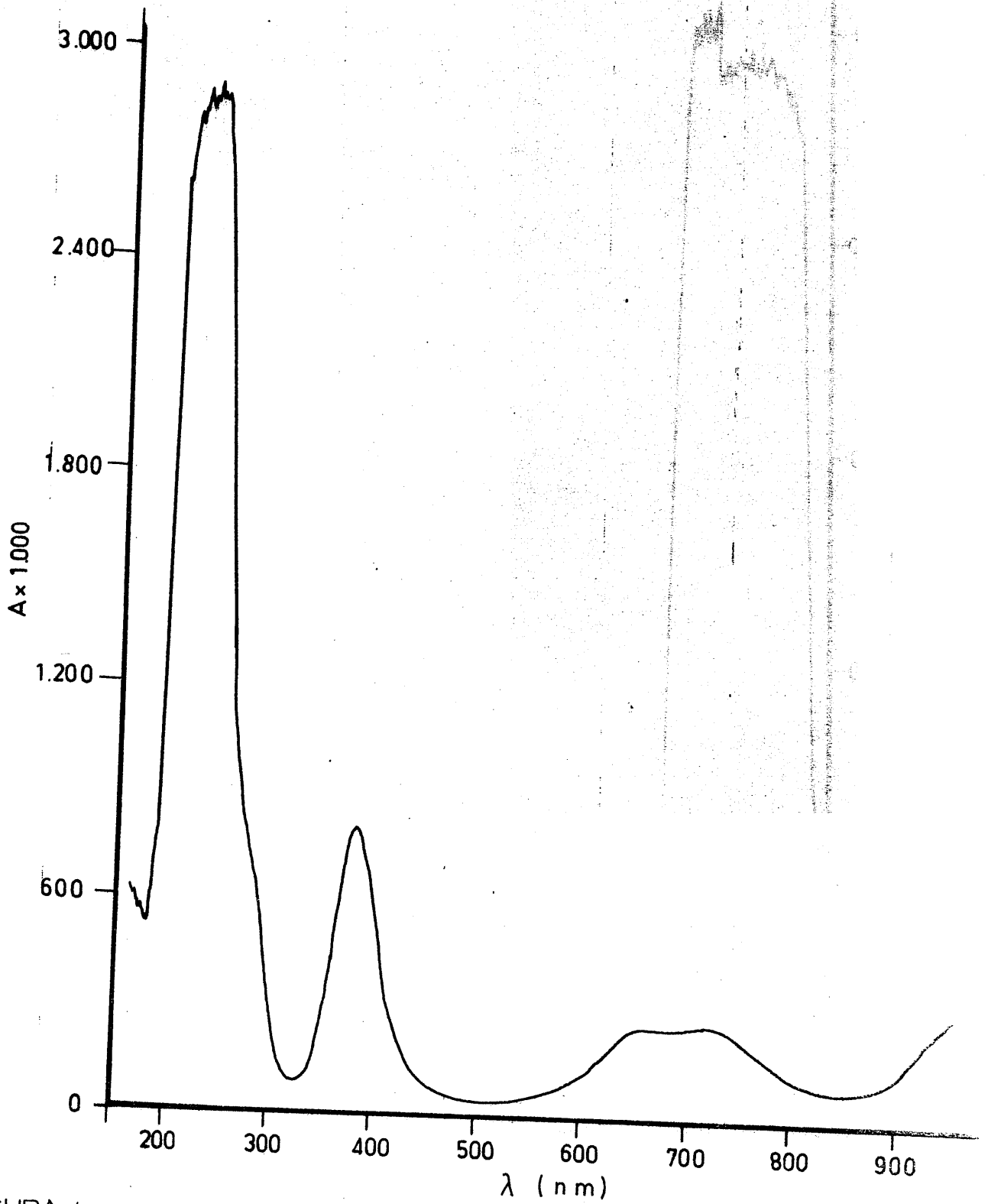


FIGURA 4.36. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ 5×10^{-2} M. (medio etanol)

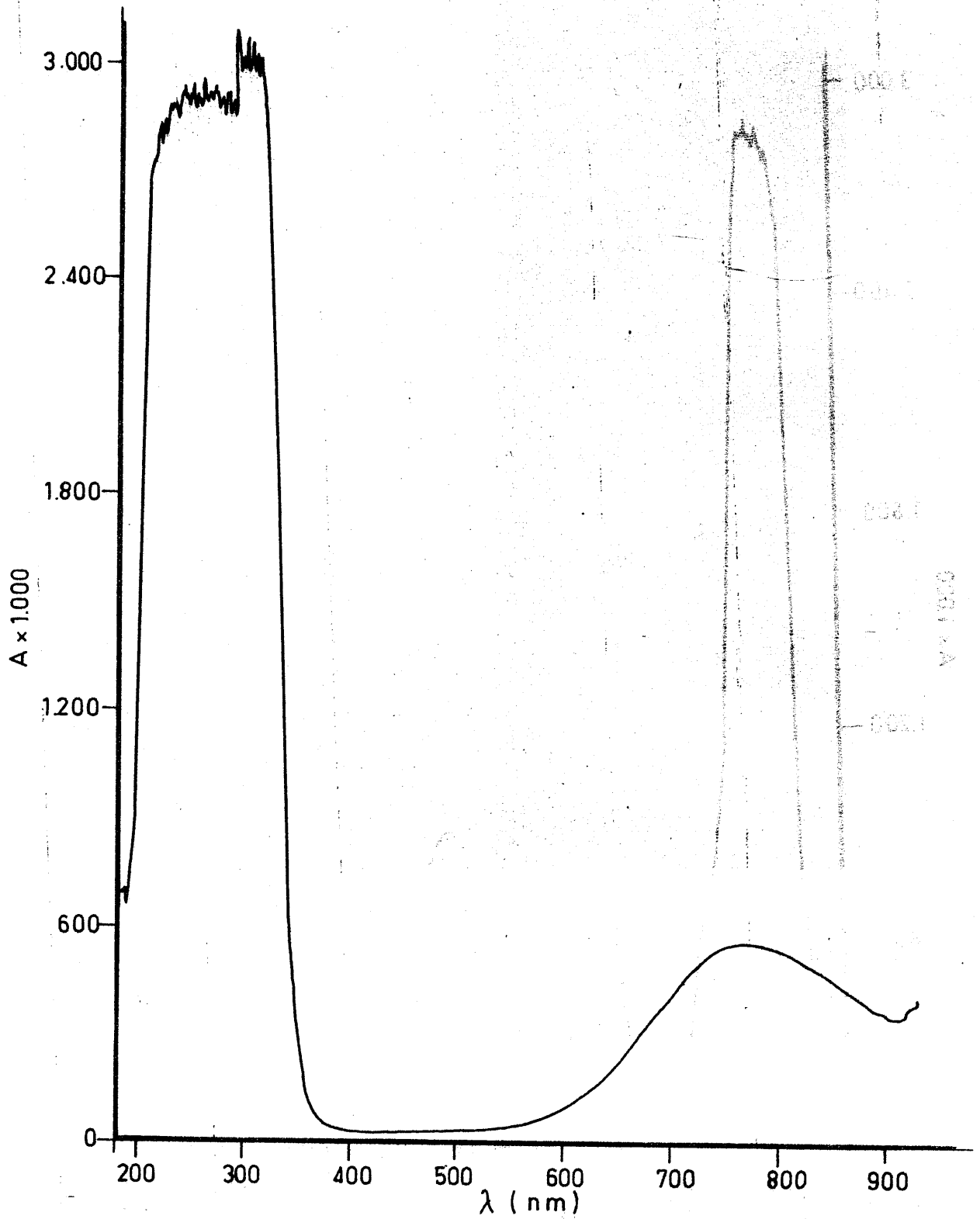


FIGURA 4. 37.- Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ 5×10^{-2} M. (medio etanol)

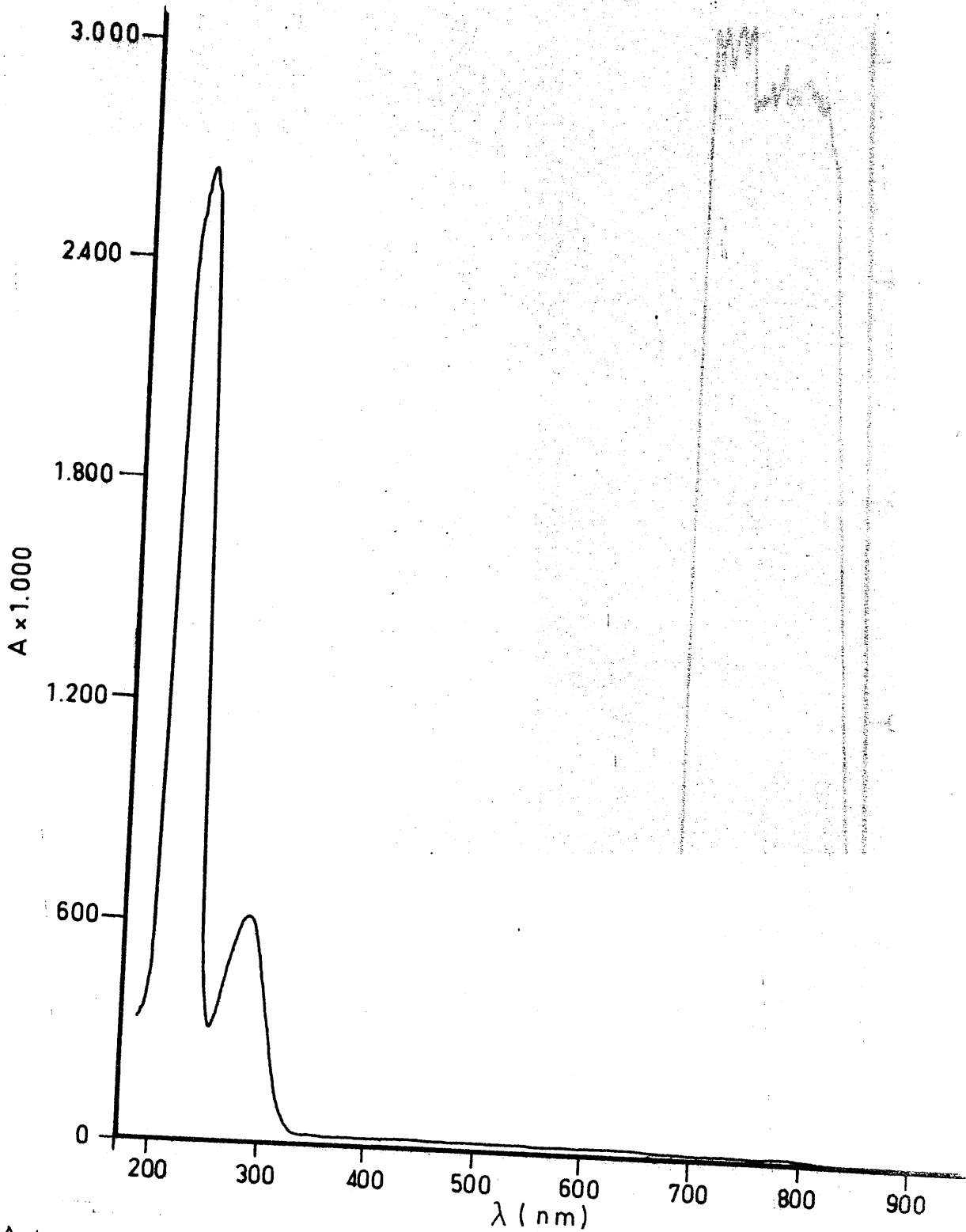


FIGURA 4.38. - Curva espectral, en las zonas del u.v. y visible, de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 5×10^{-2} M. (medio etanol)

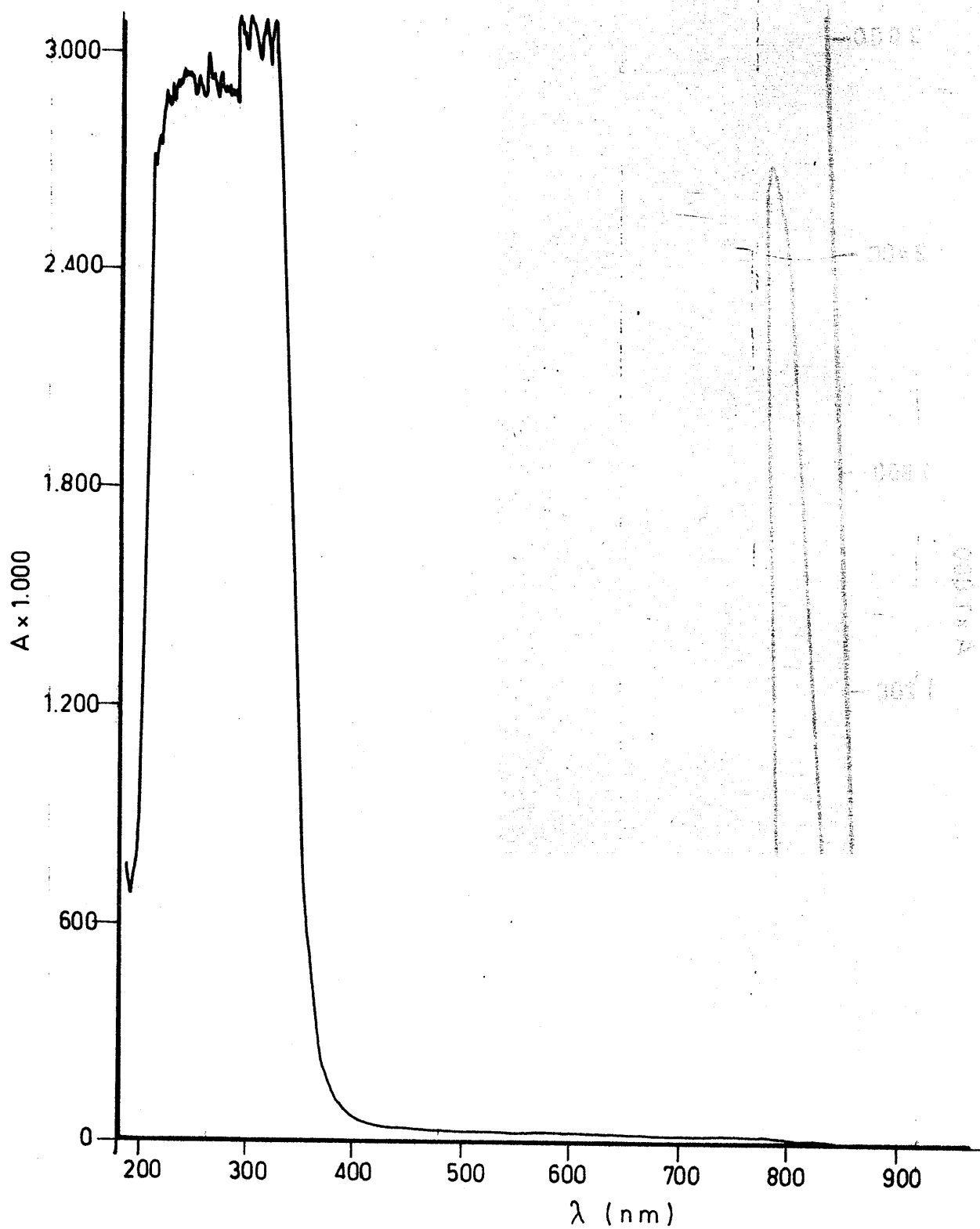


FIGURA 4.39. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución de Cl_3Ti 5×10^{-2} M. (medio etanólico)

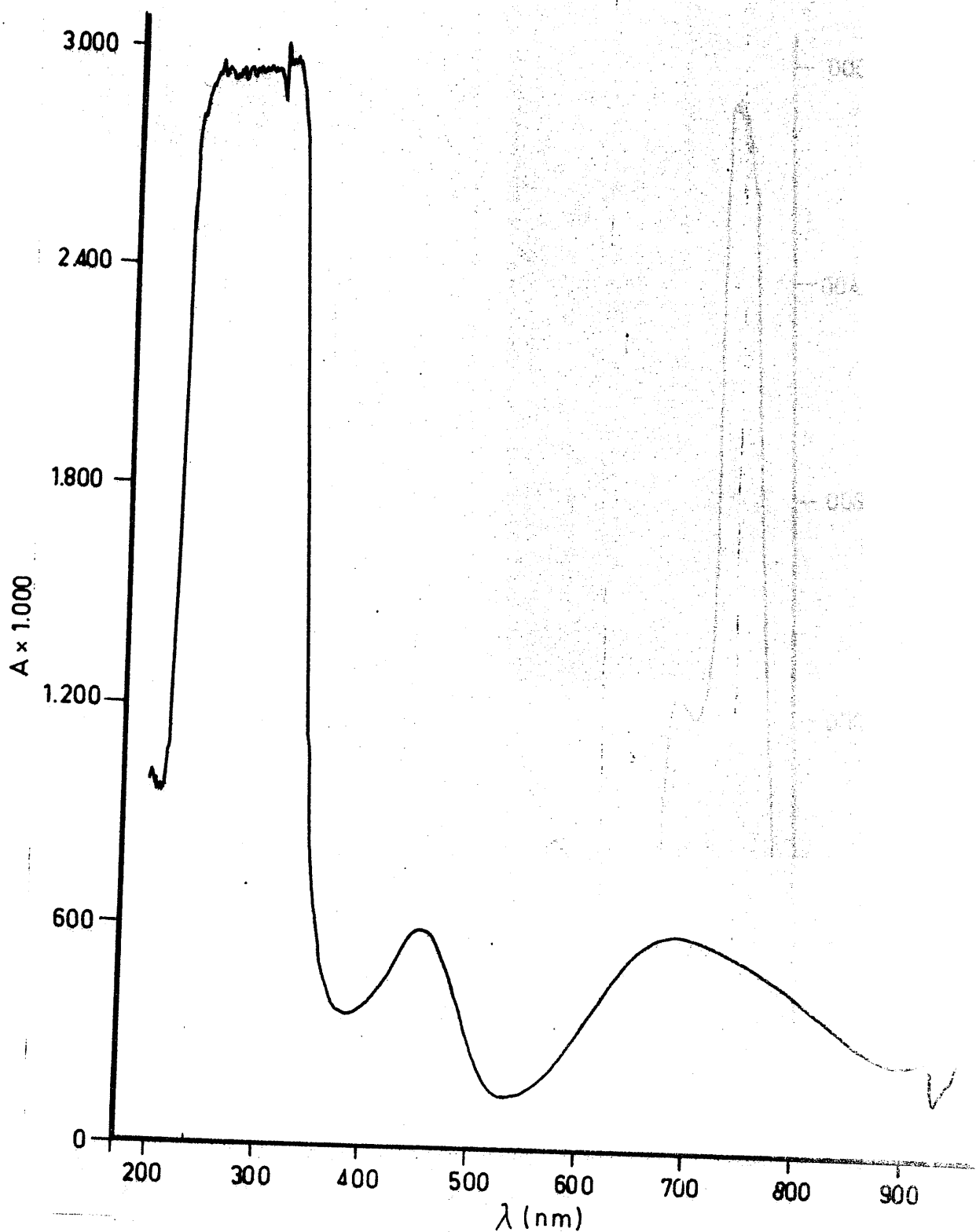


FIGURA 4.40. - Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución de Cl_3V 5×10^{-2} M. (medio etanol)



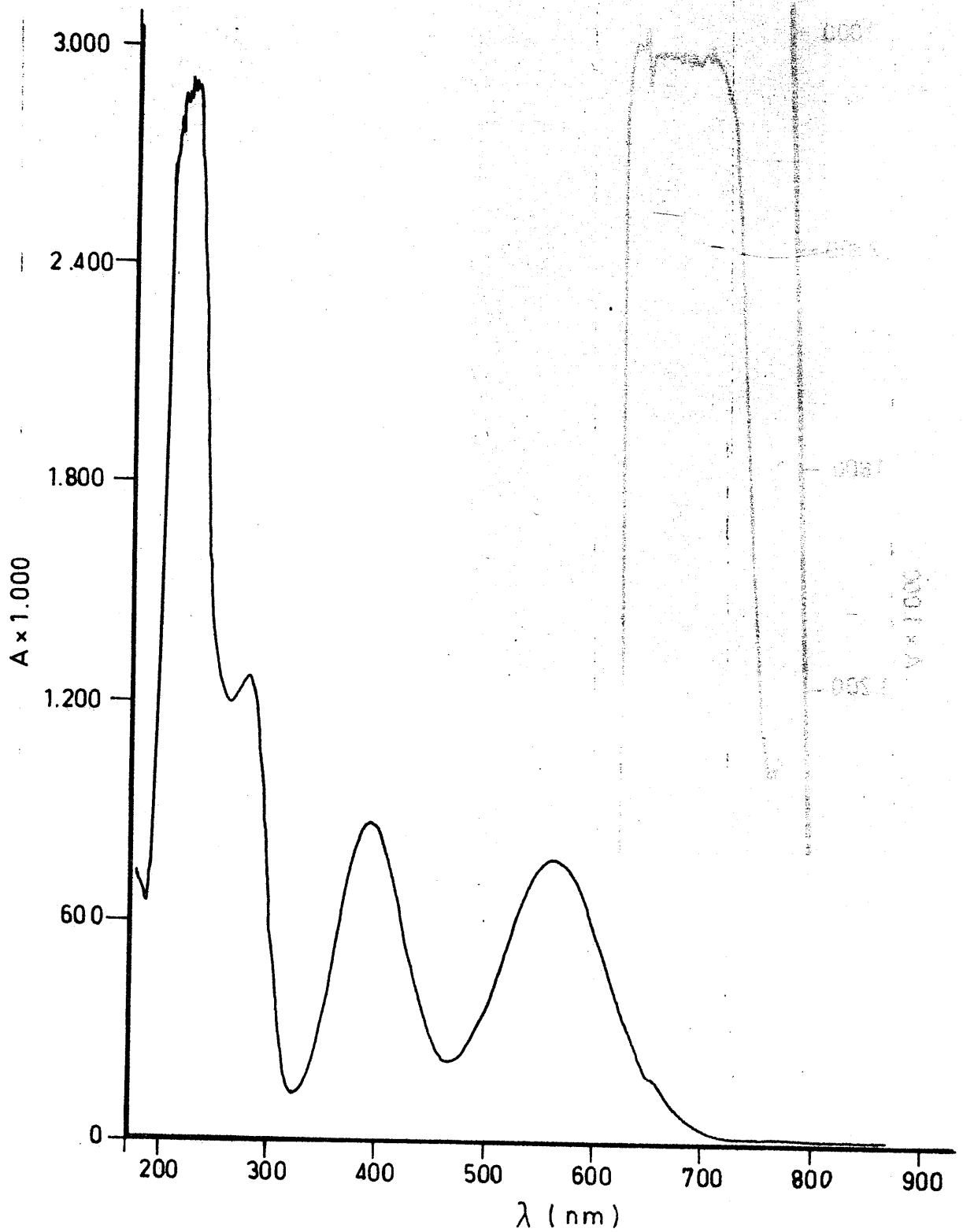


FIGURA 4.41.- Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. (medio etanol)

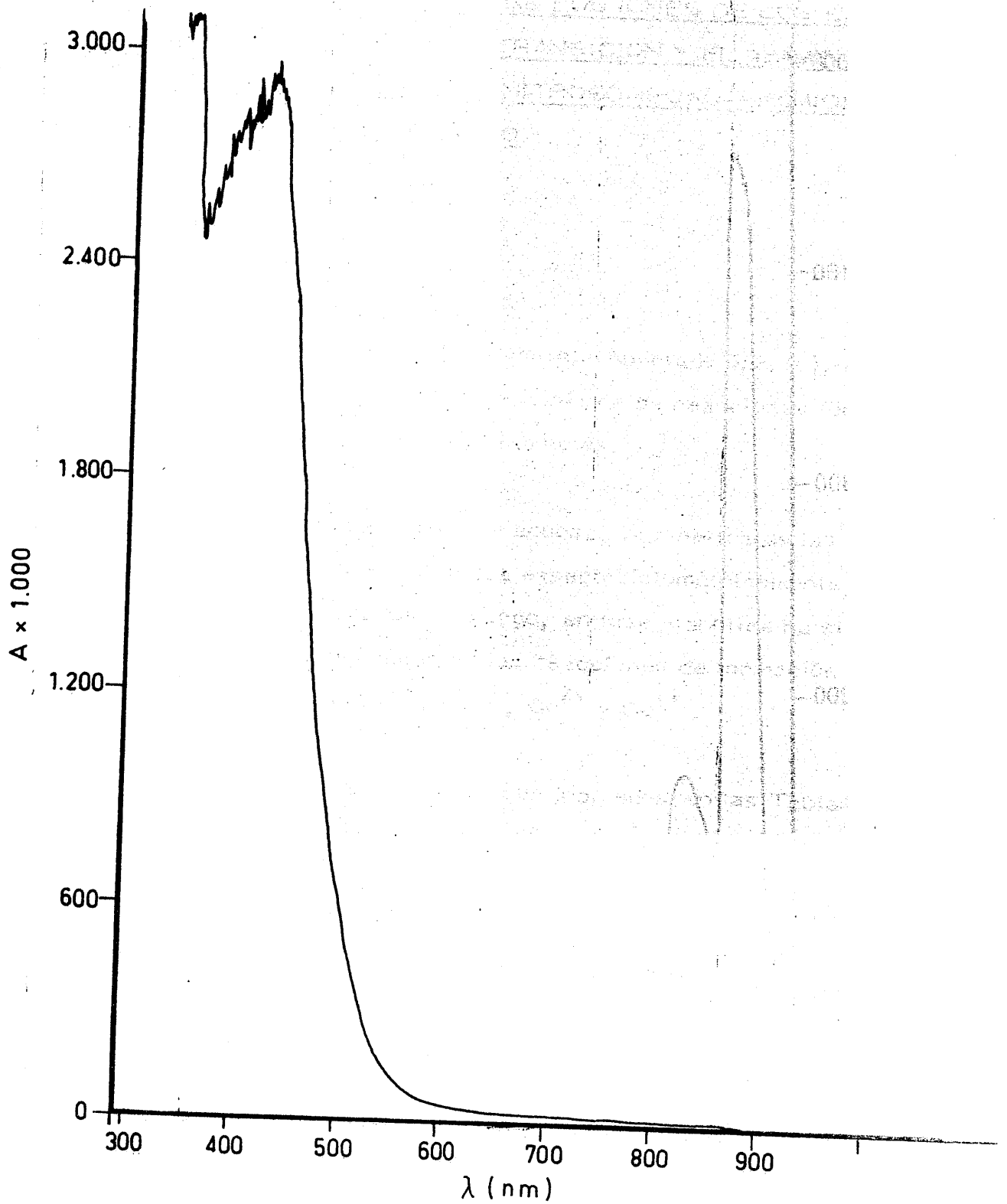


FIGURA 4.42. - Curva espectral, en las zonas del u.v. y visible, de una disolución 5×10^{-2} M de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$. (medio etanol)

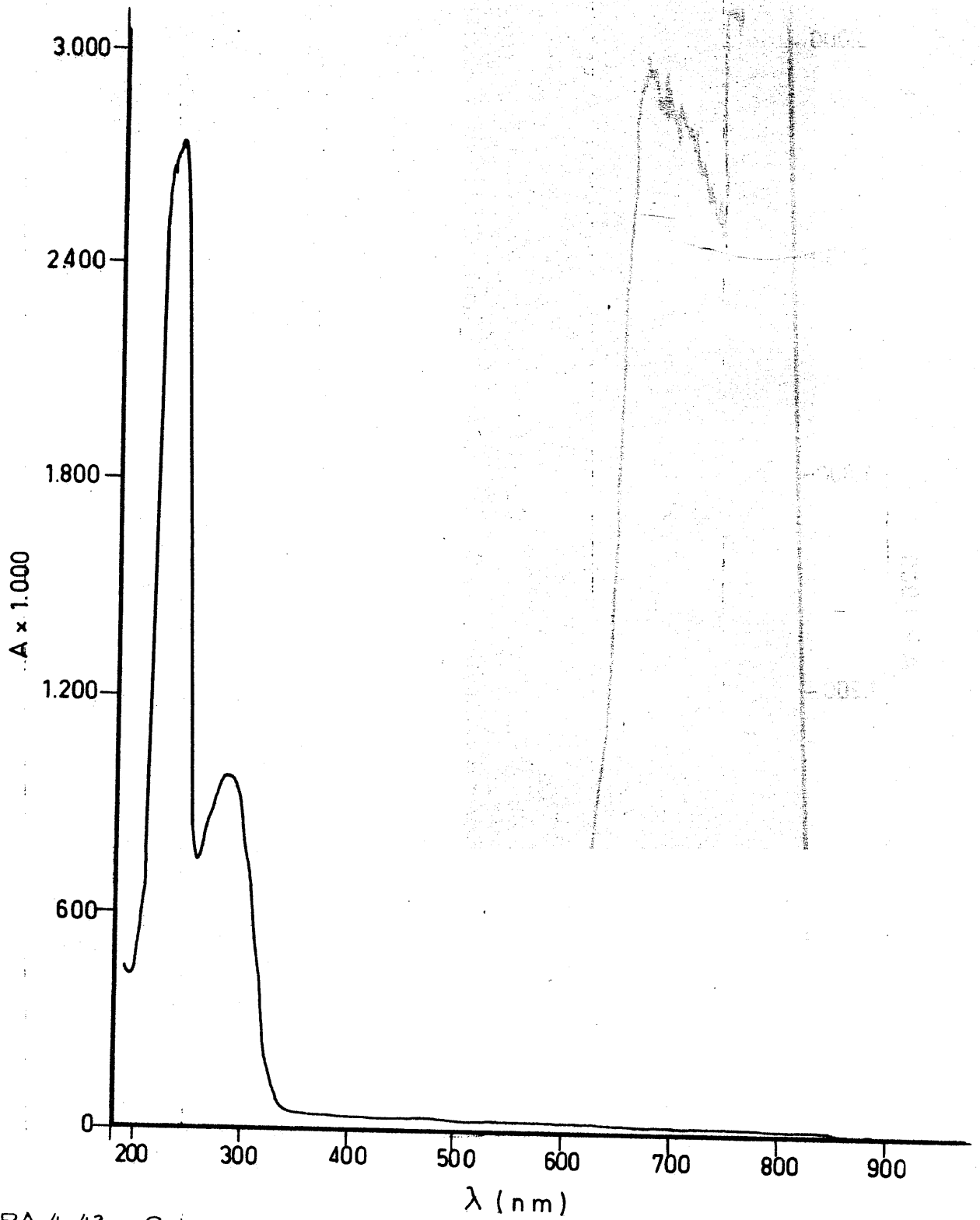


FIGURA 4.43.- Curva espectral, en las zonas u.v. y visible, de una disolución 5×10^{-2} M de $(\text{NO}_3)_3\text{Ga}$. (medio etanol)

4.3.- ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL 4,AMINO-1,6, DIHIDRO-1, METIL-2, METOXI-5, NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA EN MEDIOS ACUOSO Y ETANOLICO

4.3.1.- Estudio cinético

Como ya se ha indicado anteriormente (Apartado 3.2.1.), los medios de que disponemos, sólo permiten estudiar la cinética de reacciones lentas, cuyo tiempo de equilibrio sea del orden de minutos.

Cuando se ha trabajado en fase acuosa, la cinética de las reacciones estudiadas no ha podido ser seguida espectrofotométricamente, por tratarse de reacciones rápidas. Sin embargo, en fase etanólica ha sido posible seguir, a temperatura ambiente, las reacciones de formación de especies complejas de los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} y Cu^{2+} .

Los resultados obtenidos aparecen indicados en las Tablas 4.17 a 4.20, y representados en las Figuras 4.44 a 4.48.

4.3.2.- Estequiometría de las especies complejas formadas en disolución

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.2.2, se han utilizado métodos conductimétricos, potenciométricos y espectrofotométricos, para la

TABLA 4.17

Estudio Cinético del sistema Cr^{3+} / L-H en medio etanólico ($\lambda = 429 \text{ nm}$)

$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$ t(seg)	A x 1000																								
	20"	25"	30"	35"	40"	45"	60"	75"	90"	120"	3'	4'	5'	6'	7'	8'	10'	12'	15'	20'	25'	30'	35'		
10/2	-	-	21	20	21	21	22	23	23	24	25	26	27	27	28	28	29	29	30	31	31	31	31	-	
10/4	-	-	40	41	42	43	46	48	50	52	54	56	58	59	60	60	61	62	63	64	64	65	65	-	
10/6	53	-	55	55	56	57	60	62	64	67	71	75	77	78	79	80	81	82	83	84	85	85	85	-	
10/8	-	-	68	70	73	73	76	79	82	86	91	95	98	101	104	105	107	108	110	112	113	114	114	-	
10/10	79	84	86	89	92	95	99	102	105	110	116	120	123	125	-	128	130	-	134	137	140	141	141	-	

TABLA 4.17 (Continuación)

Estudio Cinético del sistema L-H / Cr³⁺ en medio etanólico ($\lambda = 429 \text{ nm}$)

$\frac{[L-H]}{[Cr^{3+}]}$ t(seg)	A x 1000																											
	15"	20"	25"	30"	35"	40"	45"	60"	75"	90"	120"	3'	4'	5'	6'	7'	8'	10'	13'	15'	18'	20'	23'	25'	30'	35'	40'	
10/2	13	15	16	17	17	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	26	27	28	28	29	29	29	29	29	29	29	-	-
10/4	20	21	22	22	23	23	24	25	26	27	28	30	31	32	33	34	34	35	-	36	-	36	-	37	37	37	-	-
10/6	38	40	41	42	44	45	46	48	50	52	54	58	61	63	65	66	67	69	71	73	-	75	-	77	-	81	81	
10/8	44	45	48	50	52	54	55	58	60	62	64	69	72	74	76	78	80	82	-	84	-	85	-	86	86	86	-	-
10/10	74	79	84	86	89	92	95	99	102	105	110	116	120	123	125	-	128	130	-	134	-	137	-	140	141	141	142	-

TABLA 4.18

Estudio Cinético del sistema Co^{2+} / L-H en medio etanólico ($\lambda = 529 \text{ nm}$)

$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$ \br/> t(seg)	A x 1000														
	25"	30"	35"	40"	45"	60"	2'	3'	5'	8'	10'	15'	20'	25'	30'
10/2	24	25	25	26	26	27	27	27	27	27	27	27	-	-	-
10/4	32	33	34	34	34	35	35	36	36	36	36	36	-	-	-
10/6	43	44	45	46	46	47	48	49	50	51	51	51	51	-	-
10/8	-	56	57	57	58	59	60	62	63	64	65	65	66	66	66

144

IVERNY 713 (0: 11170104)

TABLA 4.18 (Continuación)

Estudio Cinético del sistema L-H / Co^{2+} en medio etanólico ($\lambda = 529 \text{ nm}$)

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Co}^{2+}]}$ \t (seg)	A x 1000																							
	15"	20"	25"	30"	35"	40"	45"	60"	2'	3'	4'	5'	7'	10'	12'	15'	18'	20'	25'	30'	35'	40'	45'	
10/2	-	32	32	32	33	33	33	33	34	35	36	37	38	40	42	44	45	46	48	49	50	51	52	
10/4	42	43	42	43	43	44	44	44	46	48	49	50	52	55	56	58	59	60	62	63	63	64	-	
10/6	47	48	48	49	49	50	50	51	53	55	57	59	60	62	63	64	65	66	67	67	67	-	-	
10/8	51	52	52	53	53	53	54	54	57	59	60	61	63	65	66	66	66	66	67	67	-	-	-	
10/10	52	53	54	54	54	55	55	56	58	60	62	63	64	-	65	66	66	67	67	-	-	-	-	

TABLA 4.19

Estudio Cinético del sistema $\text{Cu}^{++} / \text{L-H}$ en medio etanólico ($\lambda = 659 \text{ nm}$)

$\frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{L-H}]}$ t(seg)	A x 1000															
	20"	25"	30"	35"	40"	45"	60"	90"	2'	3'	5'	8'	10'	15'	20'	
10/2	12	13	13	13	13	13	13	14	14	15	15	15	15	15	-	
10/4	19	20	20	21	21	22	22	23	24	24	25	26	26	27	27	
10/6	25	25	26	26	27	28	30	31	32	33	34	35	35	36	37	
10/8	33	34	36	37	37	38	39	40	40	41	42	43	44	46	46	
10/10	35	36	37	38	38	39	40	40	41	42	43	-	45	46	46	

TABLA 4.19 (Continuación)

Estudio Cinético del sistema L-H/ Cu²⁺ en medio etanólico

($\lambda = 659\text{nm}$)

$\frac{[L-H]}{[Cu^{2+}]}$ t(seg)	A x 1000																					
	15''	20''	25''	30''	35''	40''	45''	60''	90''	2'	3'	5'	8'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	45'	
10/2	17	17	18	19	21	21	21	20	21	21	22	23	23	24	25	-	-	-	-	-	-	
10/4	35	36	37	38	39	40	40	41	43	44	45	46	47	48	50	51	53	54	54	-	55	
10/6	33	34	35	36	37	38	38	39	41	41	42	43	45	45	46	47	47	47	47	-	47	
10/8	32	33	34	35	36	37	38	38	39	40	40	42	43	45	45	45	45	-	-	-	-	
10/10	34	35	36	37	38	38	39	40	40	41	42	43	-	45	46	46	46	46	-	-	-	

147

TABLA 4.20

Estudio Cinético del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ en medio etanólico ($\lambda = 695\text{nm}$)

$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$ t (seg)	A x 1000																			
	20"	25"	30"	35"	40"	45"	60"	90"	2'	3'	5'	8'	10'	15'	20'	25'	30'	40'	50'	
10/2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	-	-	-	
10/4	10	11	10	11	11	11	11	11	11	11	12	12	13	13	14	15	-	-	-	
10/6	11	12	12	12	13	13	13	14	15	17	21	25	28	32	38	40	44	49	53	
10/8	13	14	14	14	14	14	14	15	16	18	21	24	25	29	32	34	35	-	-	
10/10	11	13	15	16	16	17	18	21	25	29	36	48	63	71	106	118	130	149	164	

TABLA 4.20 (Continuación)

Estudio Cinético del sistema L-H / Fe³⁺ en medio etanólico (λ = 695 nm)

$\frac{[L-H]}{[Fe^{3+}]}$ t(seg)	A × 1000																											
	15"	20"	25"	30"	35"	40"	45"	60"	90"	2'	3'	5'	8'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	50'	60'	70'	80'	100'			
10/2	9	10	11	12	13	13	14	15	19	21	25	31	38	41	49	55	61	66	-	-	-	-	-	-	-	-		
10/4	12	14	16	18	18	20	21	23	28	31	37	47	59	65	78	89	99	107	114	120	132	142	150	-	-	-		
10/6	10	11	11	12	12	12	13	14	-	17	20	25	33	35	42	47	-	57	61	64	70	76	80	-	-	-		
10/8	14	16	17	18	19	20	21	23	27	31	38	49	63	-	88	102	114	124	134	141	155	166	172	182	195	-		
10/10	11	13	15	16	16	17	18	21	25	29	36	48	63	71	94	106	118	130	140	149	164	176	187	196	210	-		

101

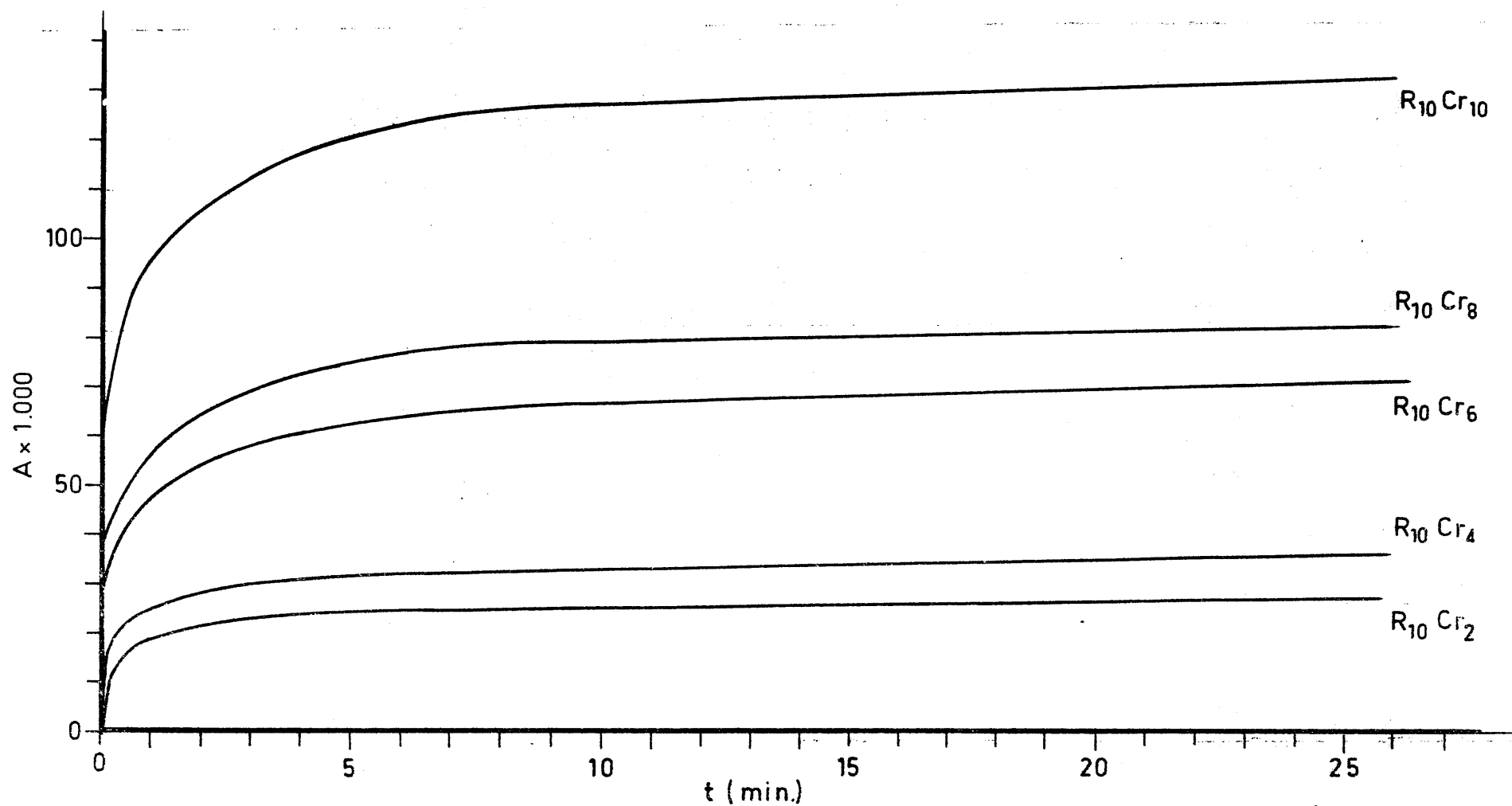


FIGURA 4.44. - Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ en medio etanol; $[\text{L-H}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Cr}^{3+}]$ variable

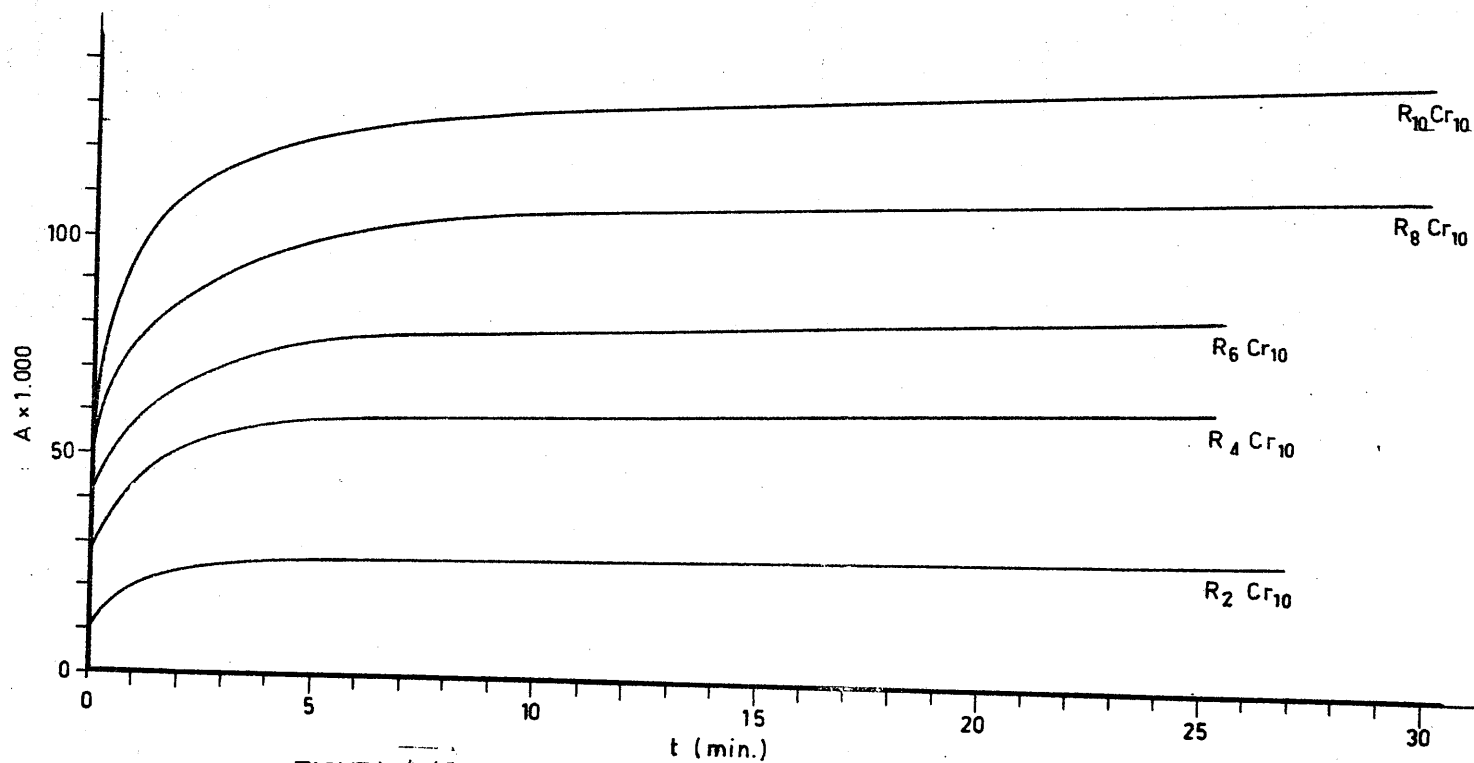


FIGURA 4.45 - Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ en medio etanol; $[\text{Cr}^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{L-H}]$ variable

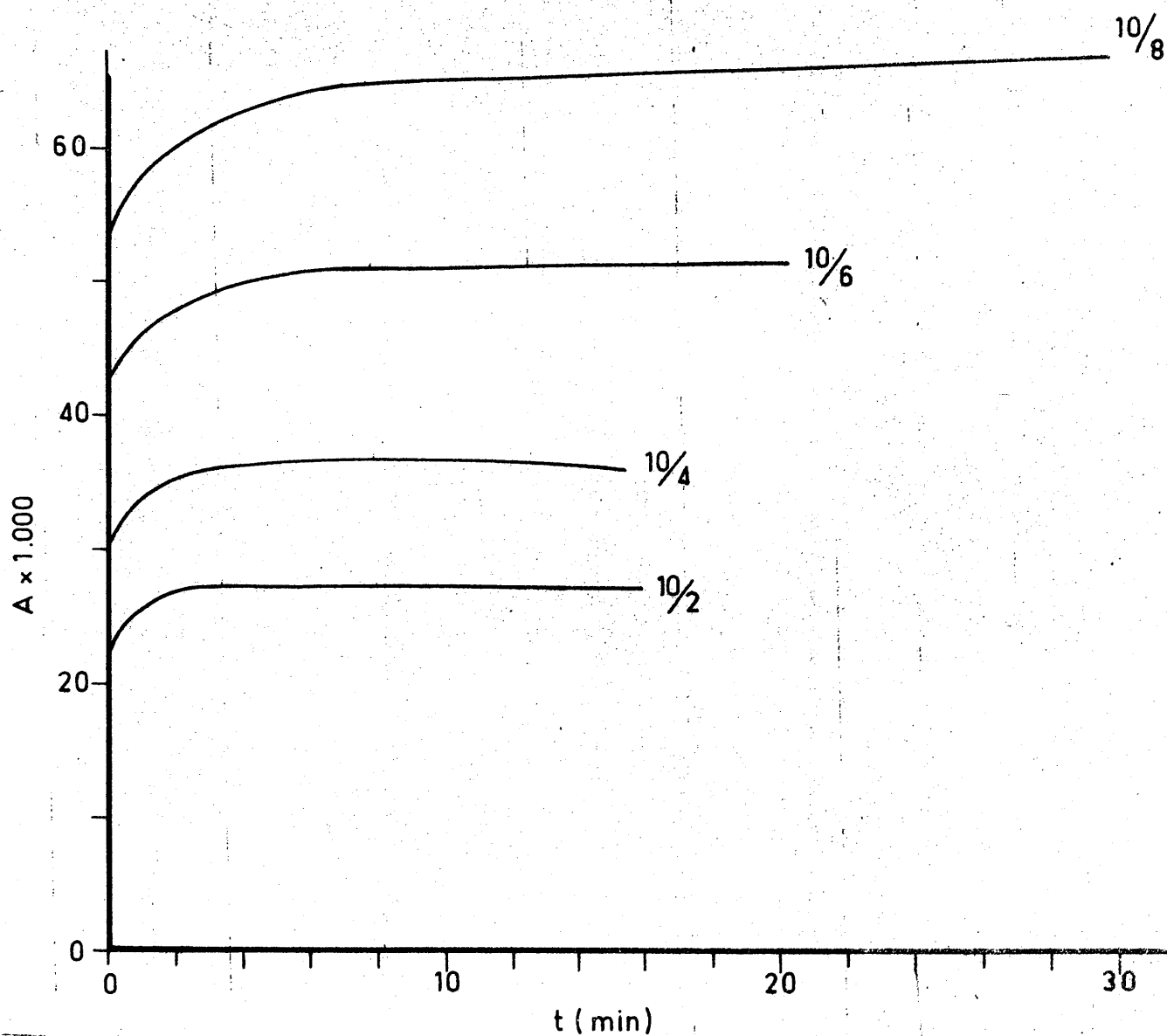


FIGURA 4.46.- Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con $(NO_3)_2Co$ en medio etanol; $[L-H]_0 = 5 \times 10^{-4} M$; $[Co^{2+}]$ variable

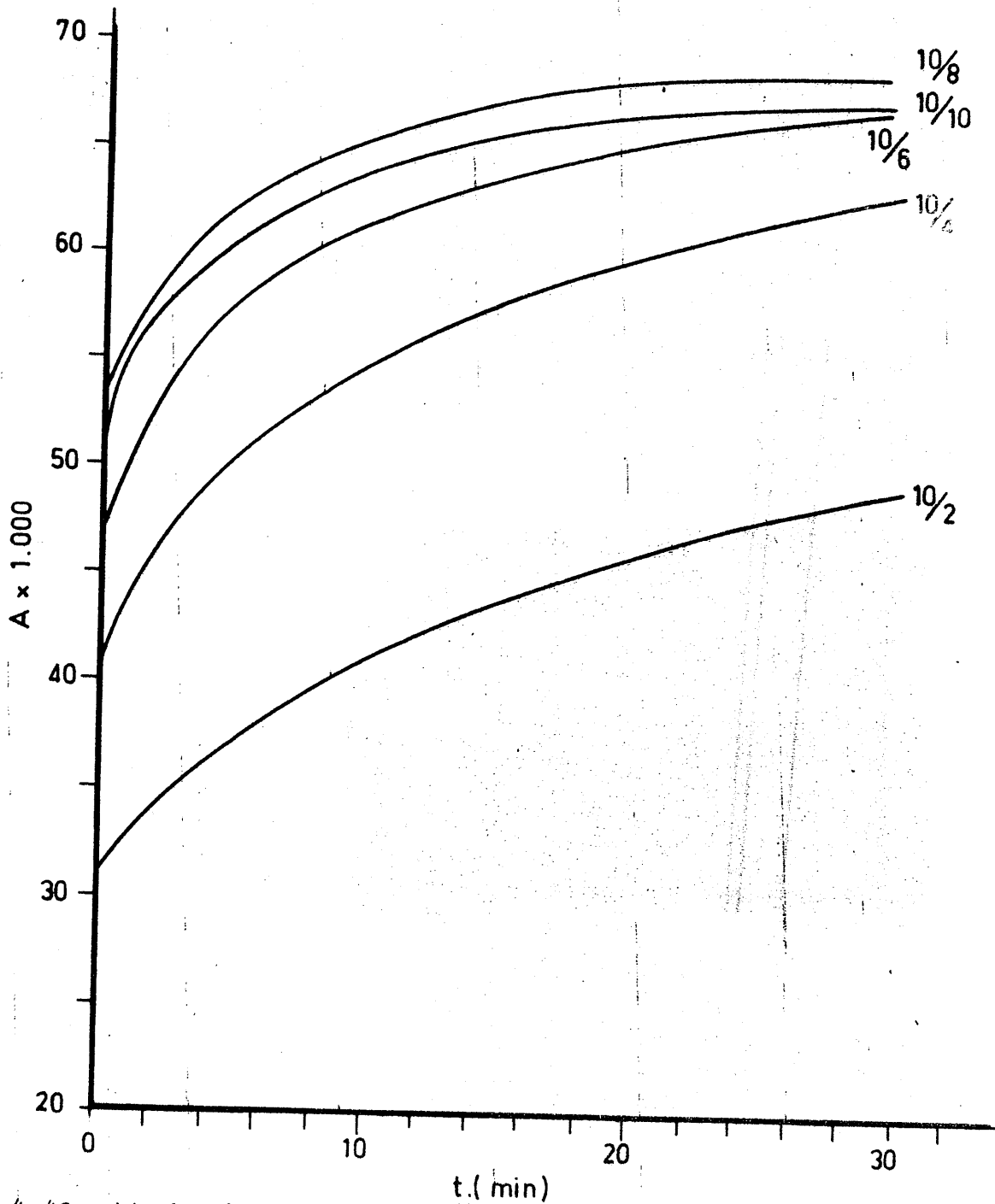


FIGURA 4.46.- Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ en medio etanol $[\text{Co}^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{L-H}]$ variable

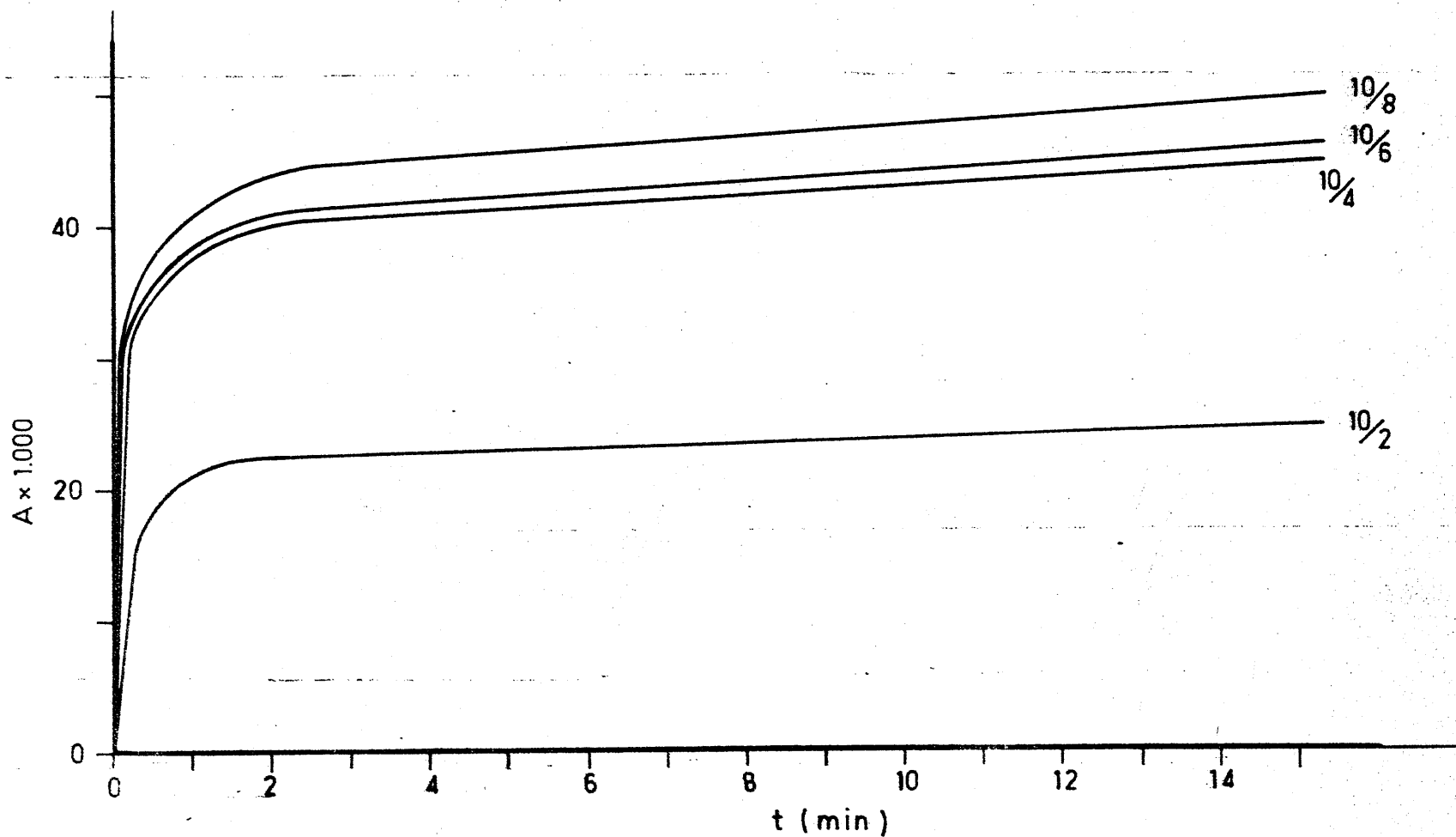


FIGURA 4.47.- Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción entre L-H y el $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, en medio etanol;
 $[\text{L-H}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = \text{variable}$

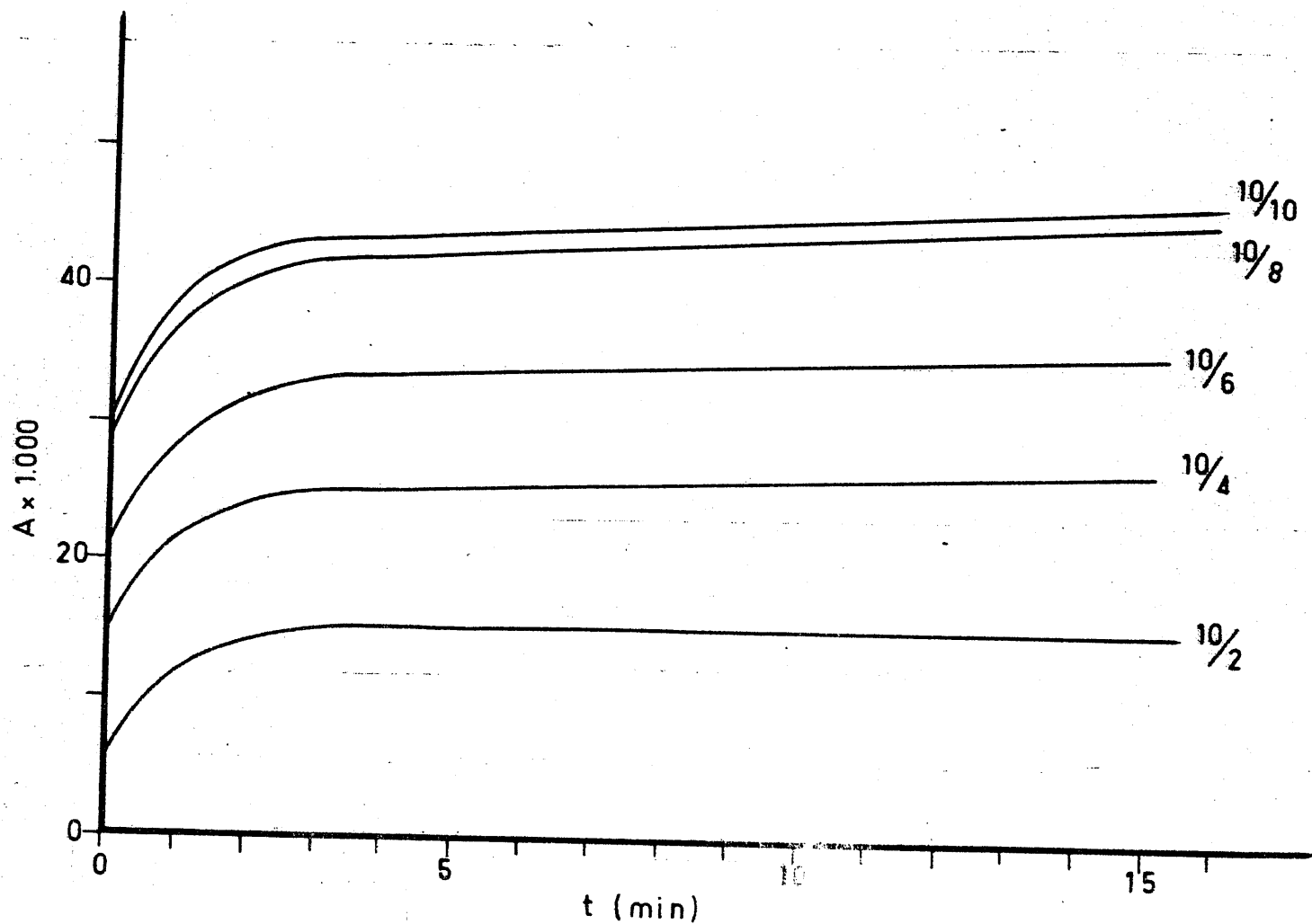


FIGURA 4.46: - Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción entre L-H y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, en medio etanol, $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{L-H}]$ variable

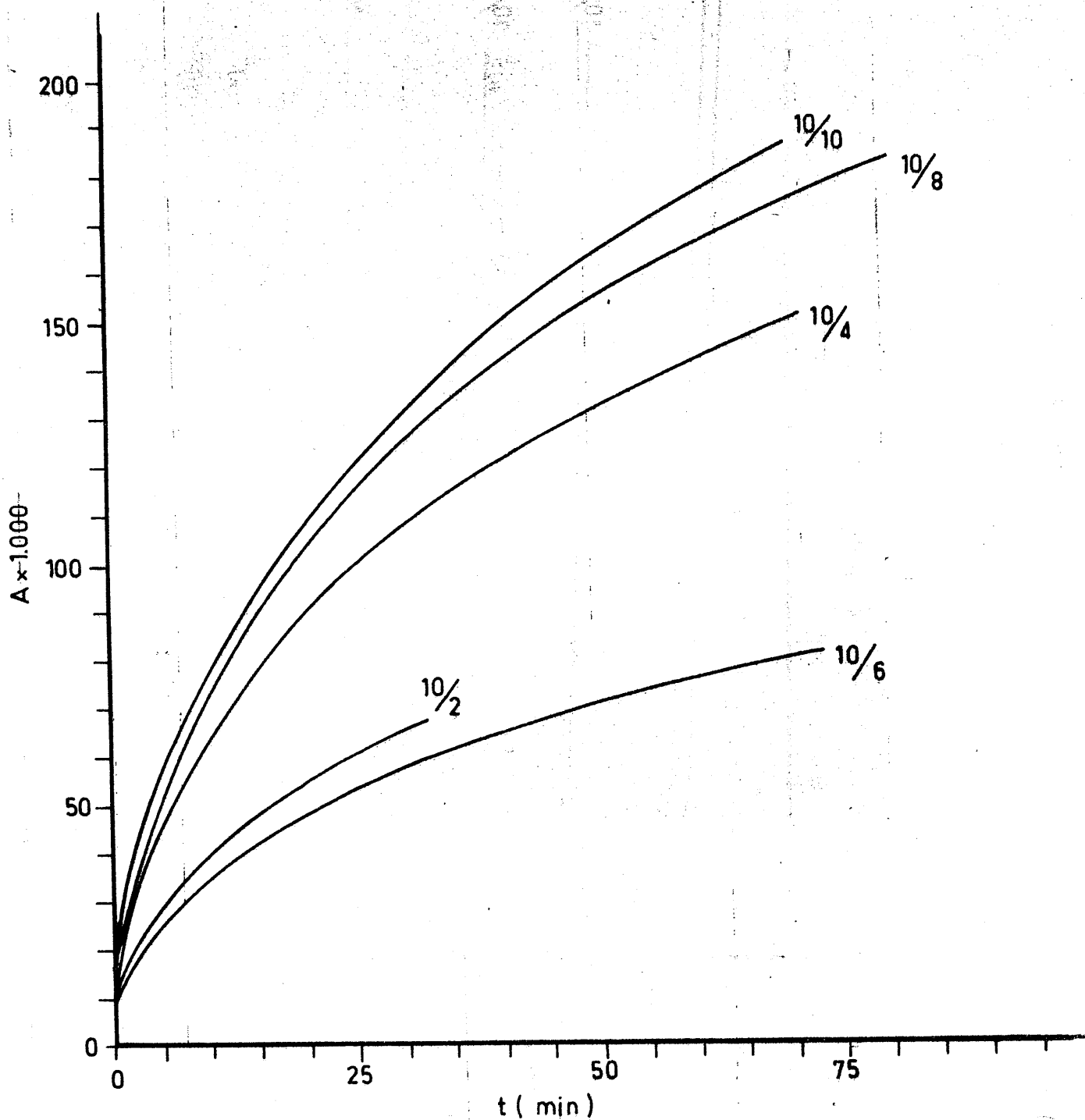


FIGURA 4.48. - Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción entre L-H y el $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$, en medio etanol, $[\text{L-H}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}]$ variable

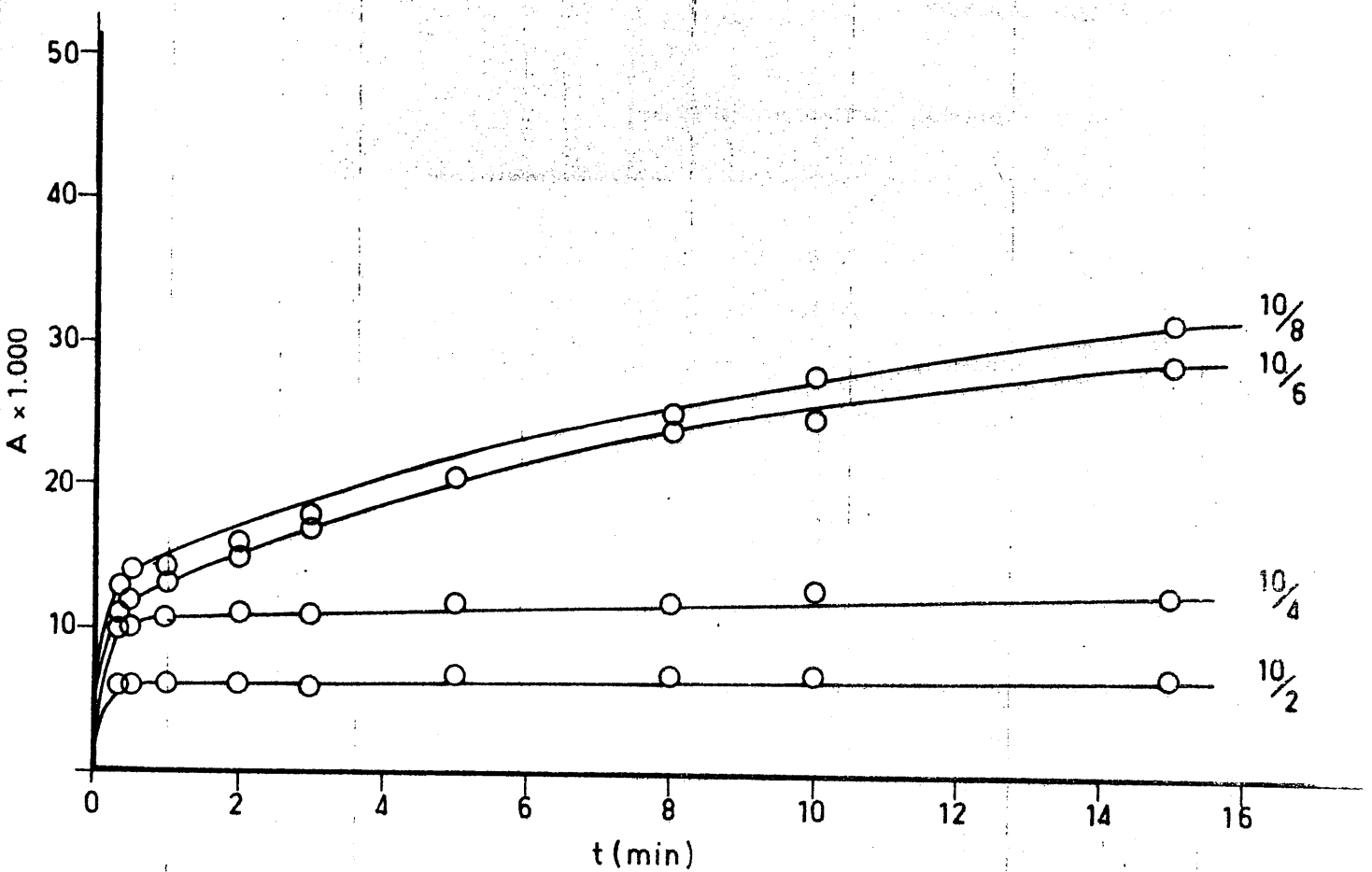


FIGURA 4.48.- Variación de la absorbancia en función del tiempo, en la reacción entre L-H y el $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$, en medio etanol, $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{L-H}]$ variable

determinación de la relación estequiométrica $[M^{n+}] / [L]$ de las especies complejas formadas al reaccionar, en medio acuoso o etanólico, los cationes M^{n+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina. De los resultados obtenidos se da cuenta en el presente apartado.

4.3.2.1.- Medio acuoso

A.- Métodos conductimétricos

A.1.- Curvas de valoración conductimétrica

Las curvas obtenidas al seguir conductimétricamente la valoración de disoluciones acuosas $10^{-3} M$ en L-H, que eran a su vez de igual concentración en M^{n+} , aparecen representadas en las Figuras 4.49 y 4.50 en las que en abscisas se ha representado el valor de la relación (moles de OH^- añadidos / moles de L-H presentes), la cual se ha designado, como es habitual, por a . En la primera de ellas se han representado las curvas correspondientes a los sistemas $M^{2+} / L-H$, mientras que en la segunda aparecen la de los sistemas $M^{3+} / L-H$.

A.2.- Método de Job

La aplicación del método de Job (63) a los datos conductimétricos ha permitido obtener resultados coherentes

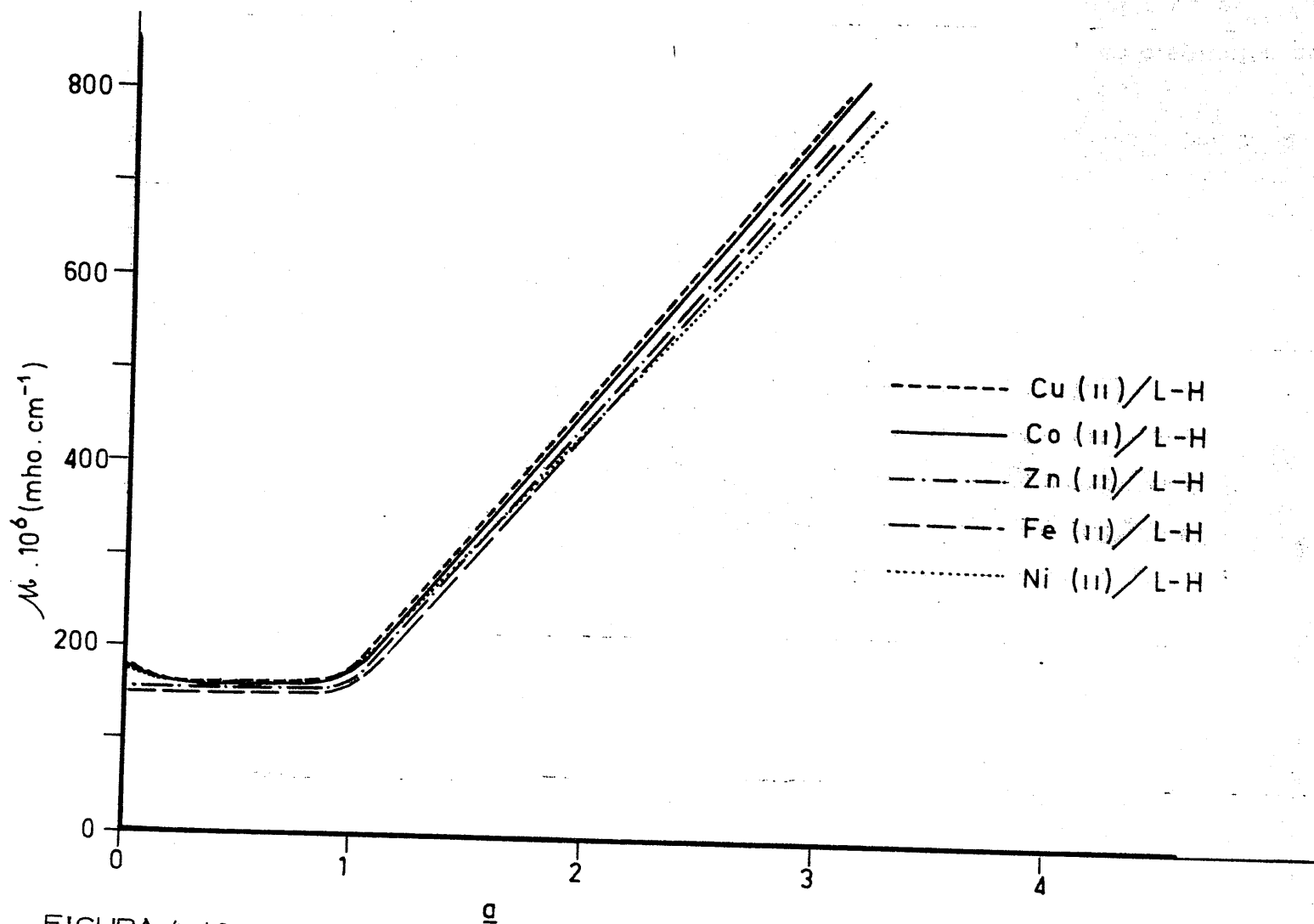


FIGURA 4.49.- Curvas conductimétricas de valoración de L-H, en disolución acuosa, en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $M^{2+} / L-H$ igual a 1/1

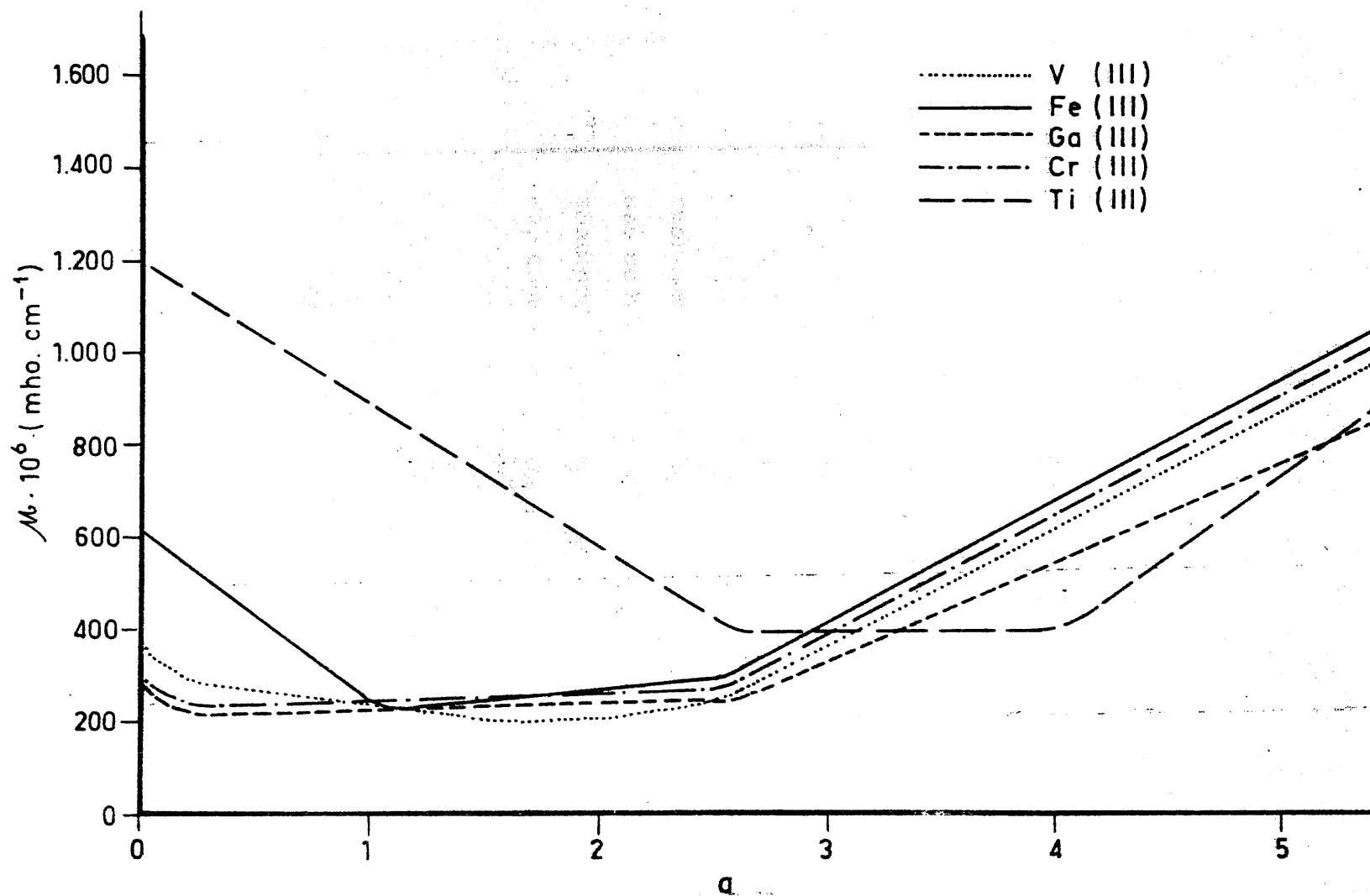


FIGURA 4.50, - Curvas conductimétricas de valoración de L-H, en disolución acuosa, en presencia de iones M^{3+} , en relación estequiométrica $M^{3+} / L-H$ igual a 1/1

Únicamente en dos casos; los de los iones Ti^{3+} y Cu^{2+} .

Los resultados obtenidos, que aparecen en las Tablas 4.21 y 4.22, han sido representados en las Figuras 4.51 y 4.52

B.- Curvas de valoración potenciométrica

La valoración de L-H en disolución acuosa, se ha efectuado en presencia de los iones metálicos M^{n+} , en relación estequiométrica $[M^{n+}]/[L-H]$ igual a 1/1 y a 1/2.

B.1.- Disoluciones con $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$

La valoración de las disoluciones conteniendo M^{n+} y ligando en relación estequiométrica igual a 1/1, ha permitido obtener las curvas que aparecen representadas en la Figura 4.53, en la que se observa la variación del pH con a, para cada uno de los sistemas estudiados.

B.2.- Disoluciones con $[M^{n+}]/[L-H] = 1/2$

La valoración de las disoluciones acuosas con $[M^{n+}]/[L-H] = 1/2$ ha suministrado las curvas de la Figura 4.54

C.- Métodos espectrofotométricos

Como se ha indicado antes, los métodos espectrofotométricos utilizados para la detección de las especies complejas formadas en medio acuoso, han sido los de Job (63), Yoe-Jones (67) y Harvey-Manning (68).

Previamente a la utilización de estos métodos, se procedió a determinar las longitudes de onda de trabajo así

TABLA 4.21

APLICACION DEL METODO DE JOB A LOS DATOS CONDUCTIMETRICOS
DEL SISTEMA $Ti^{3+} / L-H$

$\frac{[L-H]}{[L-H] + [Ti^{3+}]}$	$\mu \times 10^6$ mho . cm ²
0'0	0'00
0'1	- 2'24
0'2	- 5'39
0'3	- 7'43
0'4	- 9'55
0'5	-13'55
0'6	-13'61
0'7	-12'58
0'8	- 8'52
0'9	- 6'00
1'0	0'00

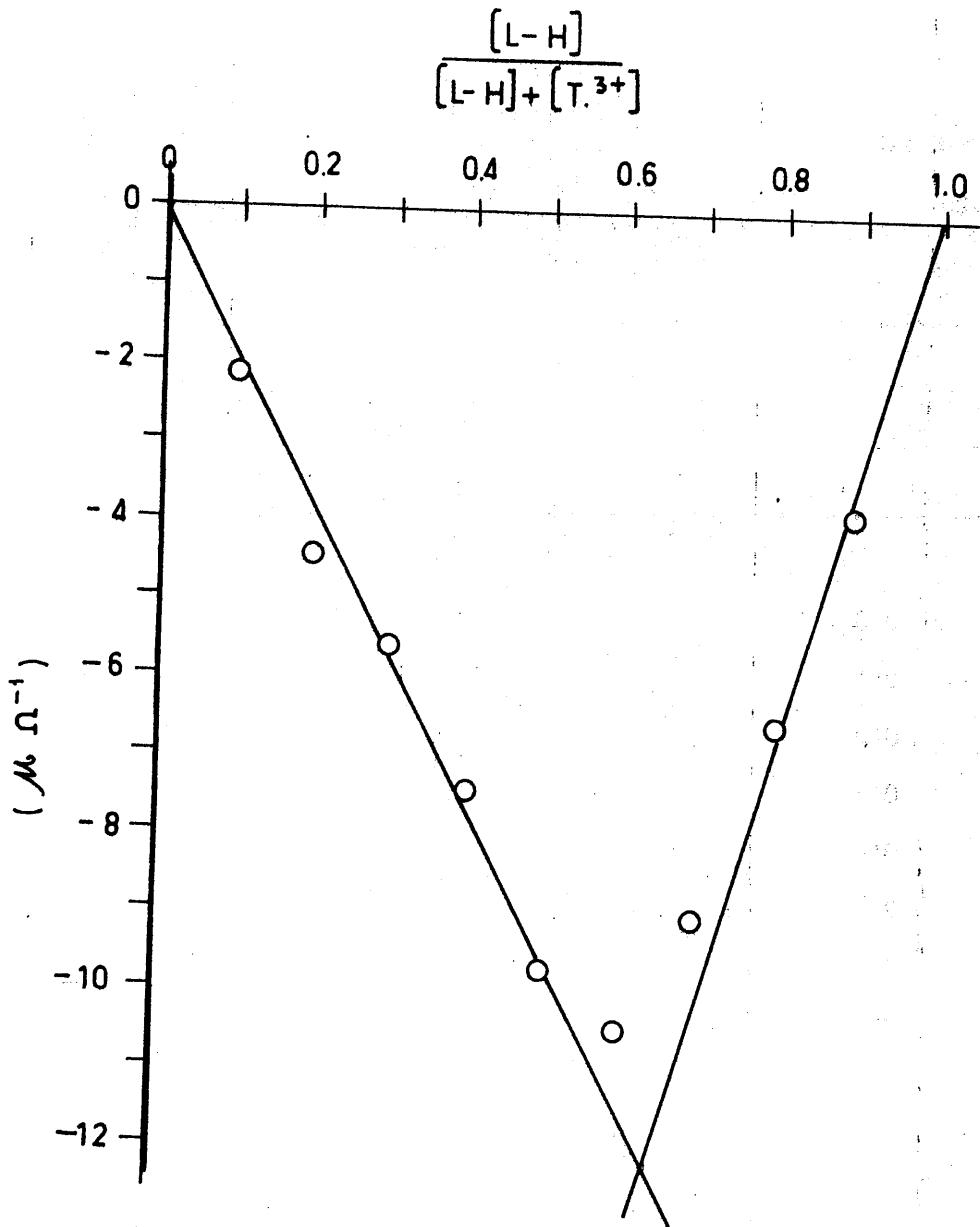


FIGURA 4.51.- Aplicación del método de Job, a los datos conductimétricos obtenidos en el sistema acuoso $Ti^{3+}/L-H$

TABLA 4.22

APLICACION DEL METODO DE JOB A LOS DATOS CONDUCTIMETRICOS
DEL SISTEMA $\text{Cu}^{2+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Cu}^{2+}]}$	$\mu \times 10^6$ (neta) (mho. cm^2)
0'0	0'00
0'1	2'48
0'2	3'20
0'3	4'60
0'4	6'30
0'5	7'78
0'6	8'30
0'7	7'18
0'8	4'98
0'9	0'70
1'0	0

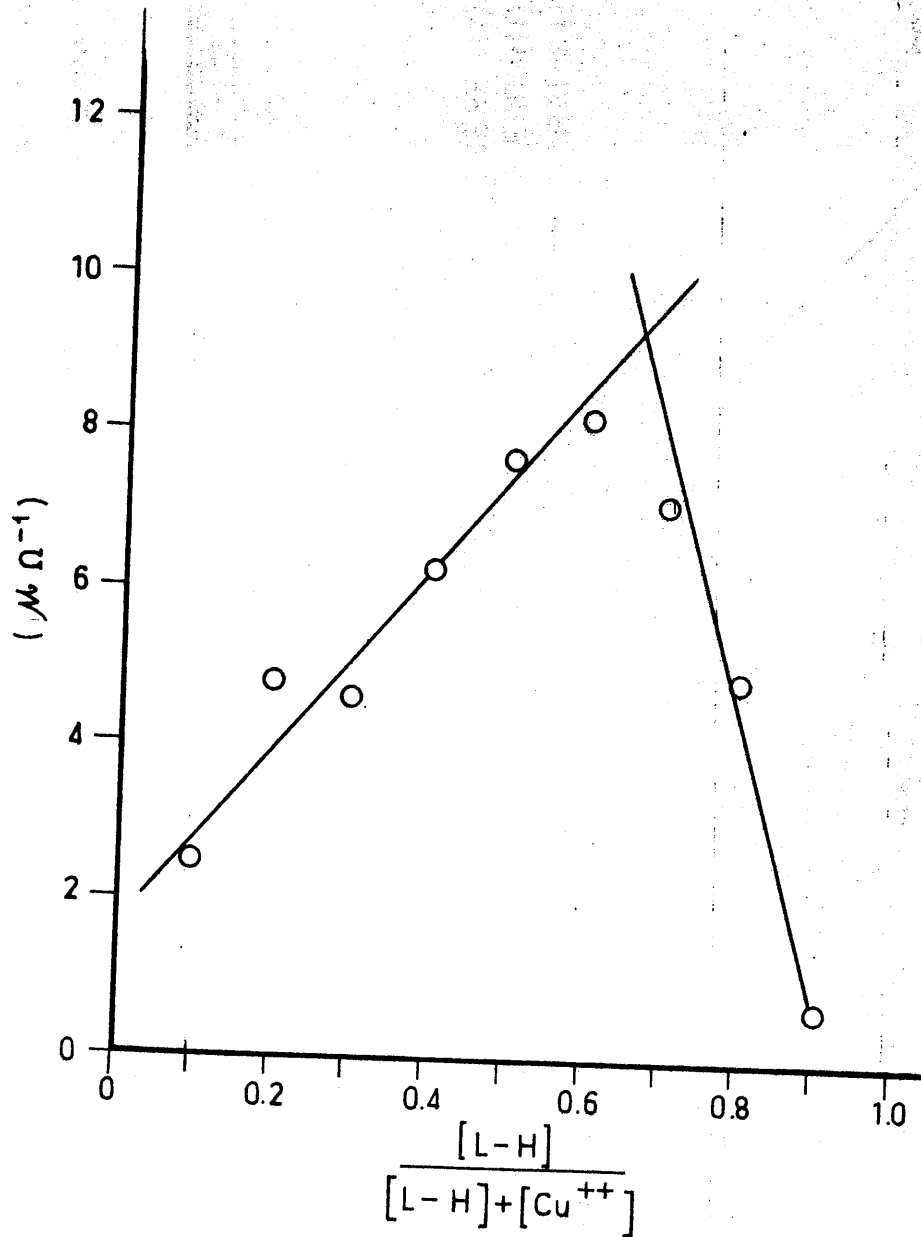


FIGURA 4.52.- Aplicación del método de Job, a los datos conductimétricos obtenidos en el sistema acuoso $Cu^{2+}/L-H$

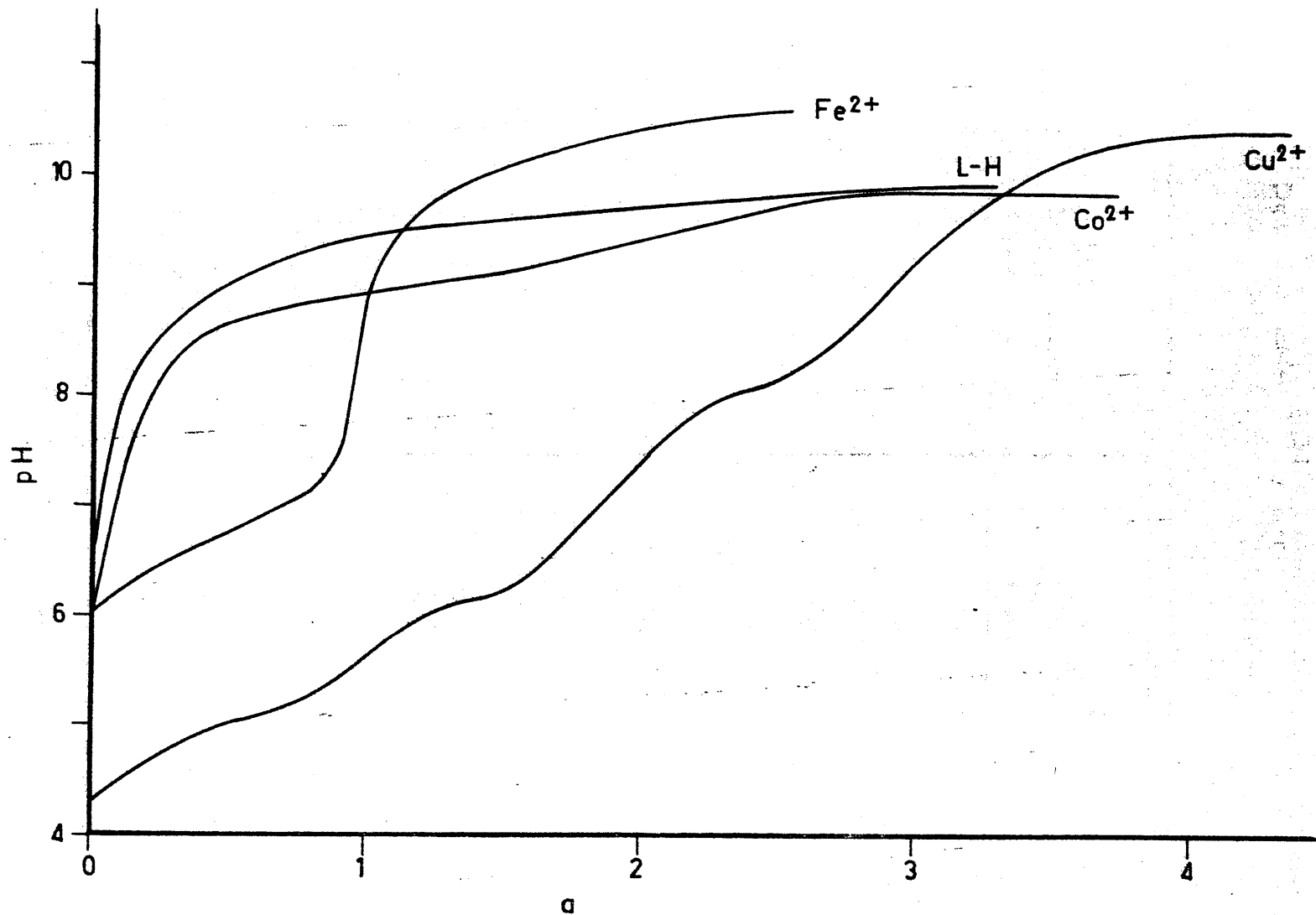


FIGURA 4.53. - Curvas potenciométricas de valoración de L-H, en disolución acuosa, en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $M^{2+} / L-H$ igual a 1/1

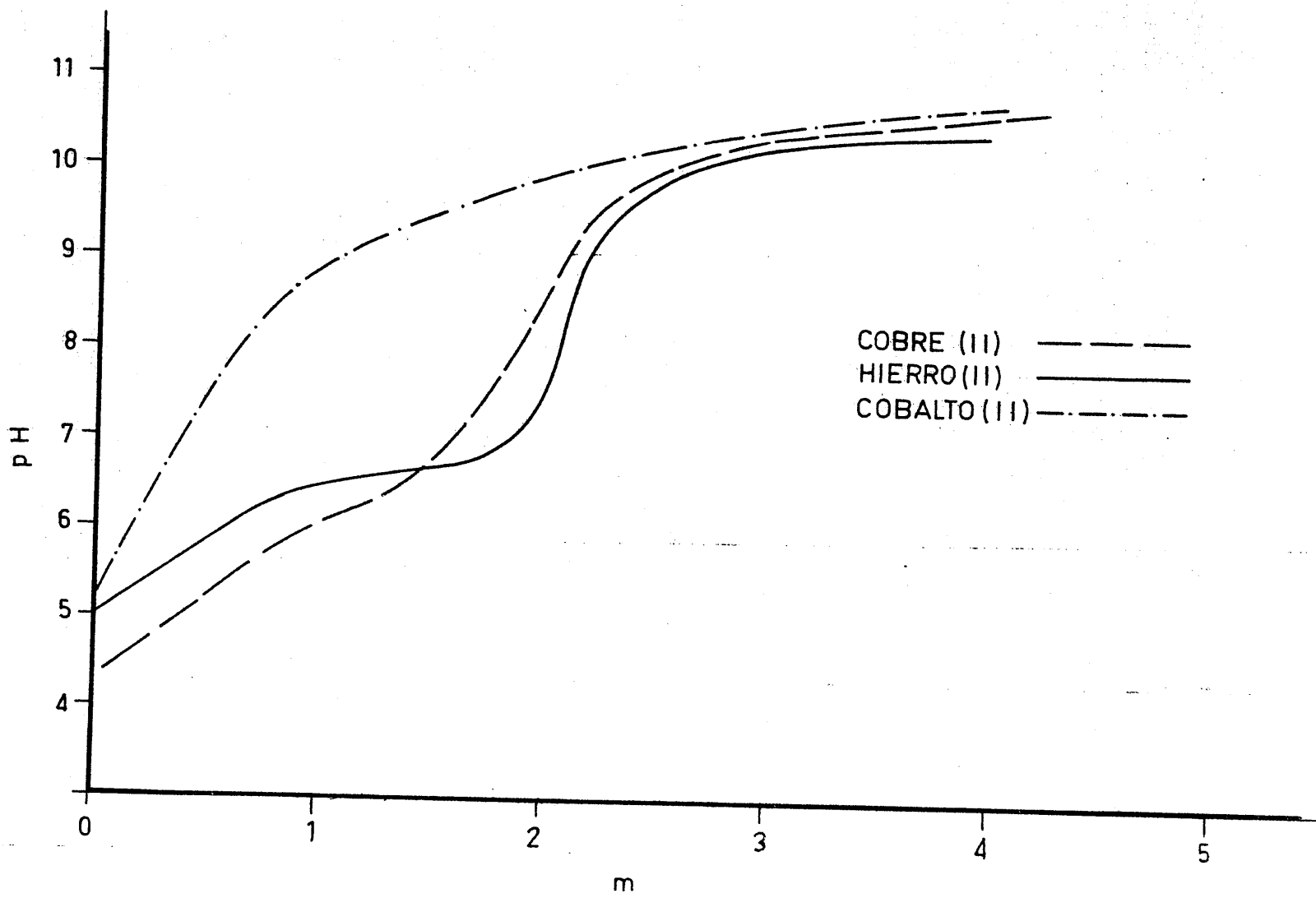


FIGURA 4.54. - Curvas potenciométricas de valoración de L-H, en disolución acuosa, en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $[M^{2+}]/[L-H] = 1/2$

como el pH más adecuado en cada caso . Para seleccionar las longitudes de onda de trabajo, se prepararon disoluciones acuosas 5×10^{-4} M en L-H , que contenían cationes M^{n+} en cantidad suficiente para que la relación molar $[M^{n+}]/[L-H]$ fuera 1/1, 1/2 y 1/3, en todos los casos, obteniendo así las Figuras 4.55 a 4.58 . Asimismo, para la selección del pH de trabajo se procedió en la forma habitual; a la longitud de onda elegida se midió la absorbancia, A, de una disolución acuosa con $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$, representando $A = f(\text{pH})$ (según puede observarse en las Figuras 4.59 a 4.62) , operando después a valores de pH comprendidos dentro del intervalo para el cual A se mantiene constante. En todos los casos, el intervalo de valores de pH para el cual A es constante resulta lo suficientemente amplio como para que no resulte necesario el control del pH del medio. Por otra parte, se ha podido observar que los agentes tamponantes interfieren, en general, en forma muy notable, tanto sobre el proceso de formación de complejos como en la medida de la absorbancia. Por ello, en general (con la única excepción del Cu^{2+}), no se ha tamponado el medio de reacción .

C.1.- Método de Job

La utilización del método de Job, ha permitido obtener resultados coherentes únicamente para los cationes Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Ti^{3+} . Dichos resultados aparecen indicados en las Tablas 4.23 a 4.26 .

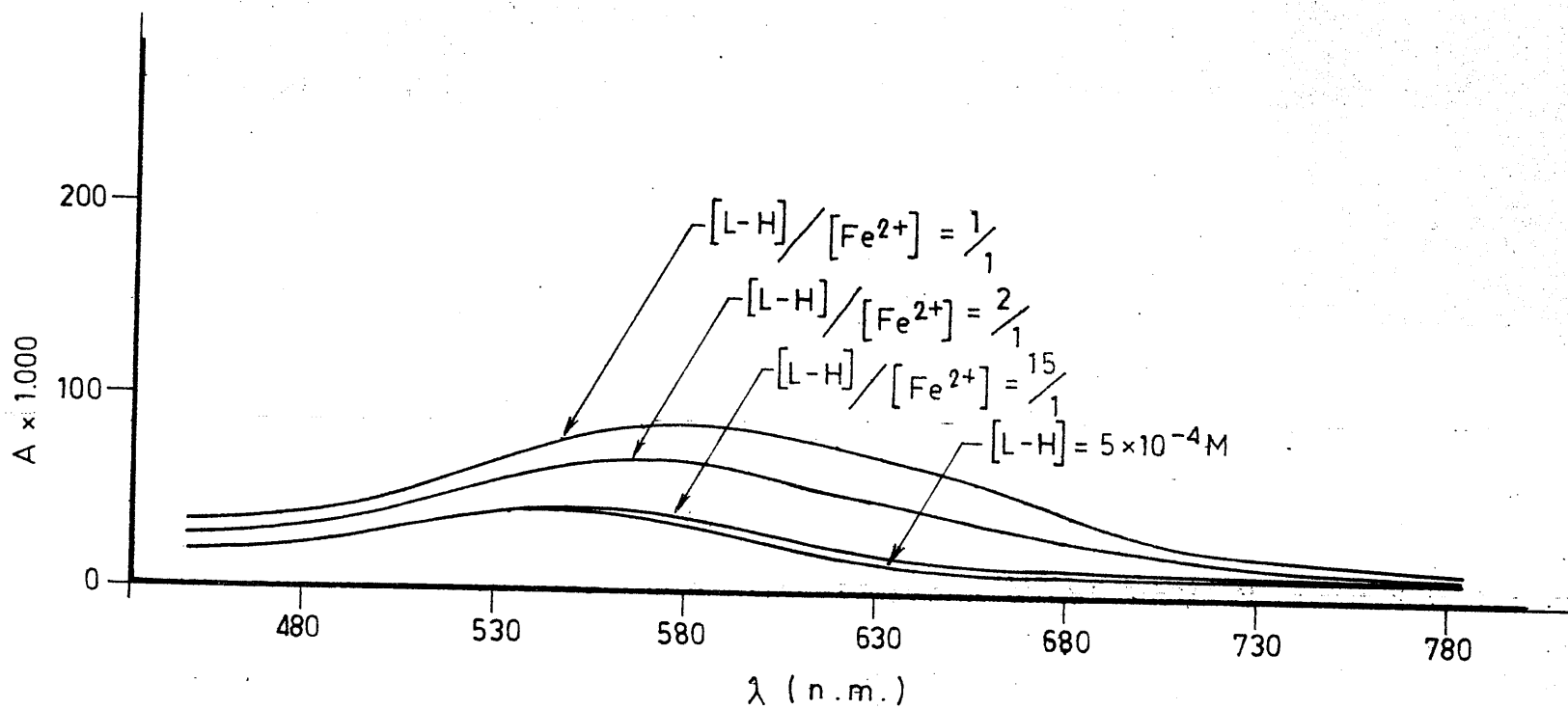


FIGURA 4.55.- Curva espectral en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Fe²⁺.

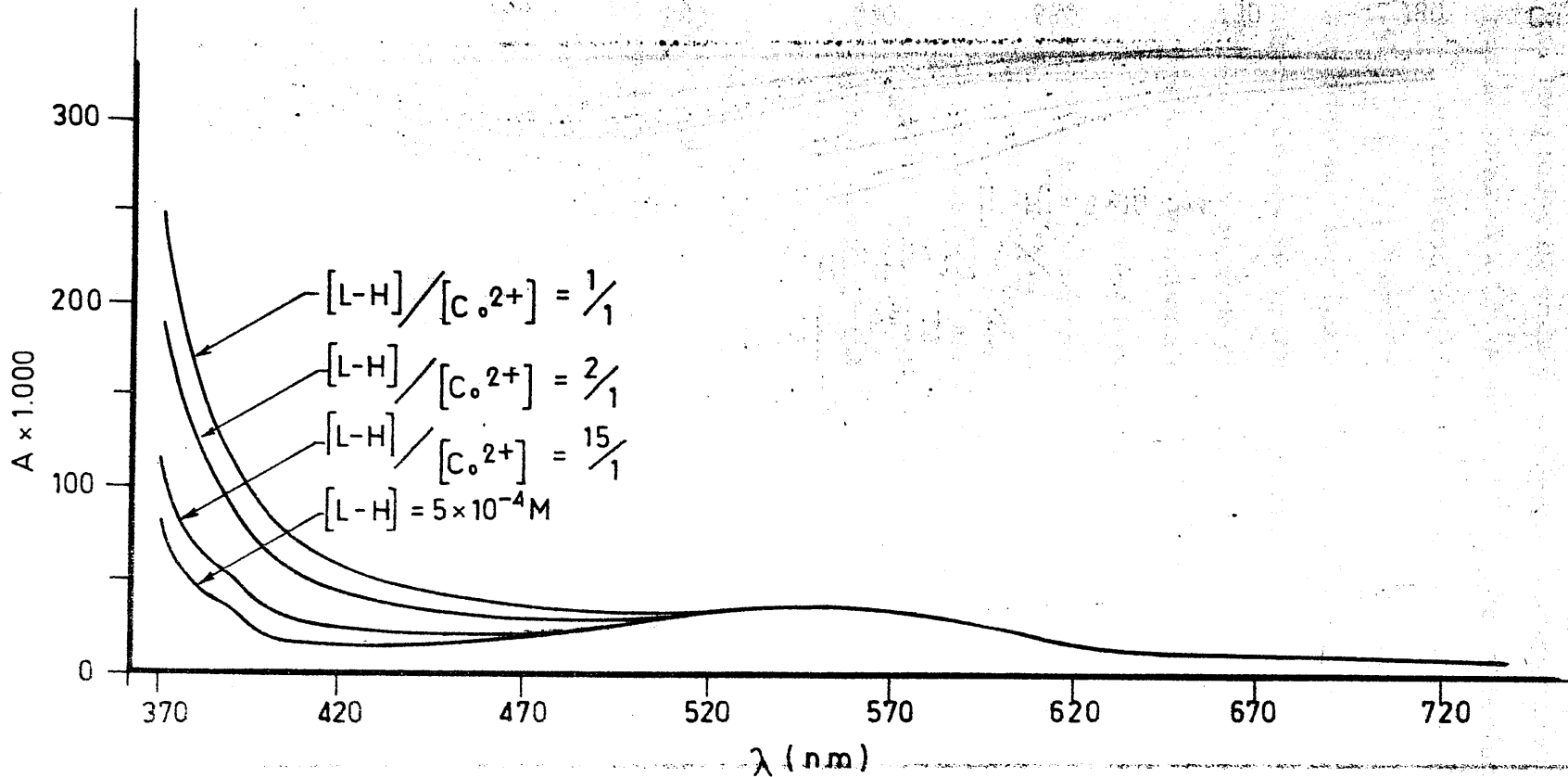


FIGURA 4.56. - Curva espectral, en la zona visible, de L-H y del sistema L-H/Co²⁺

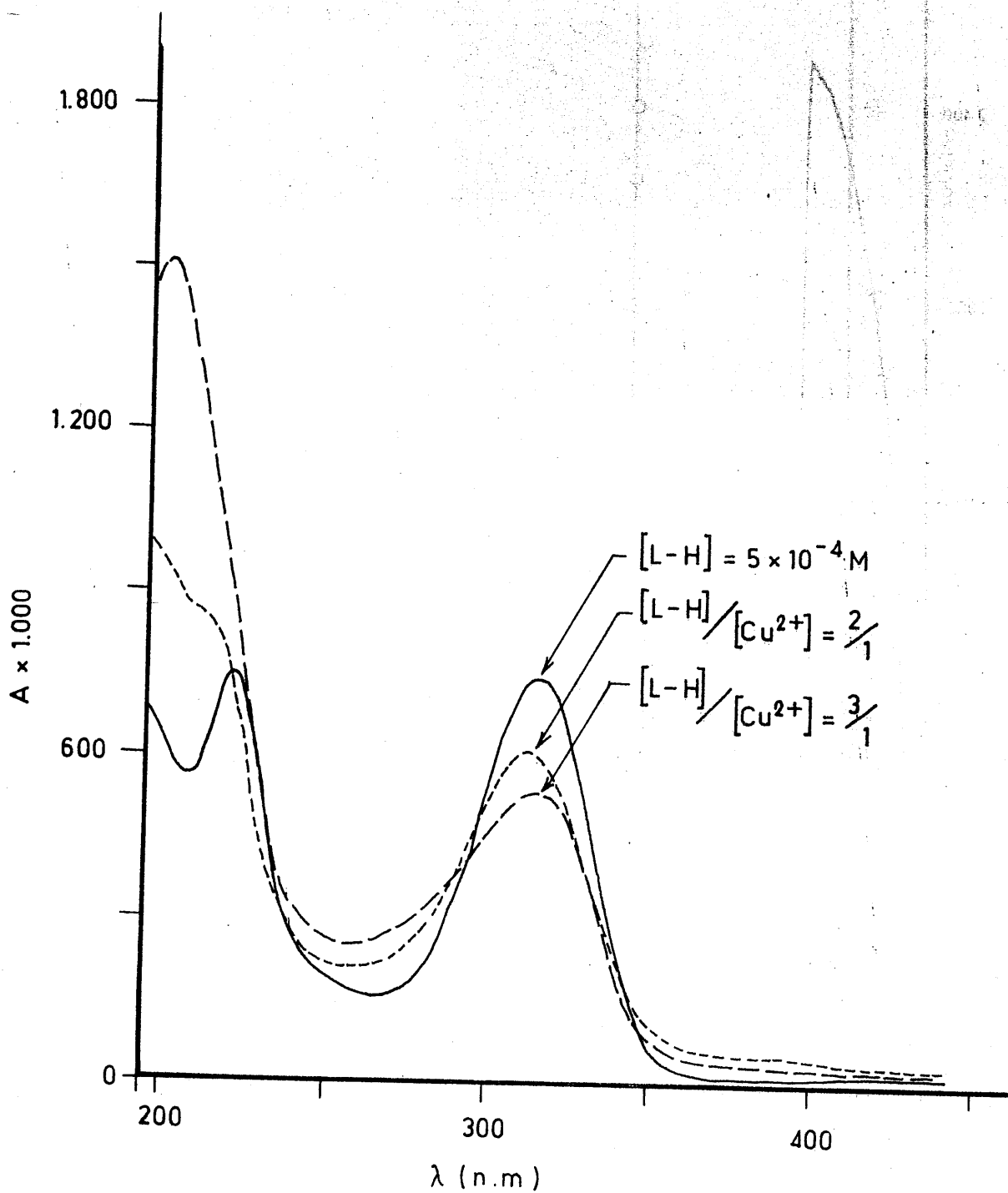


FIGURA 4.57.- Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Cu²⁺

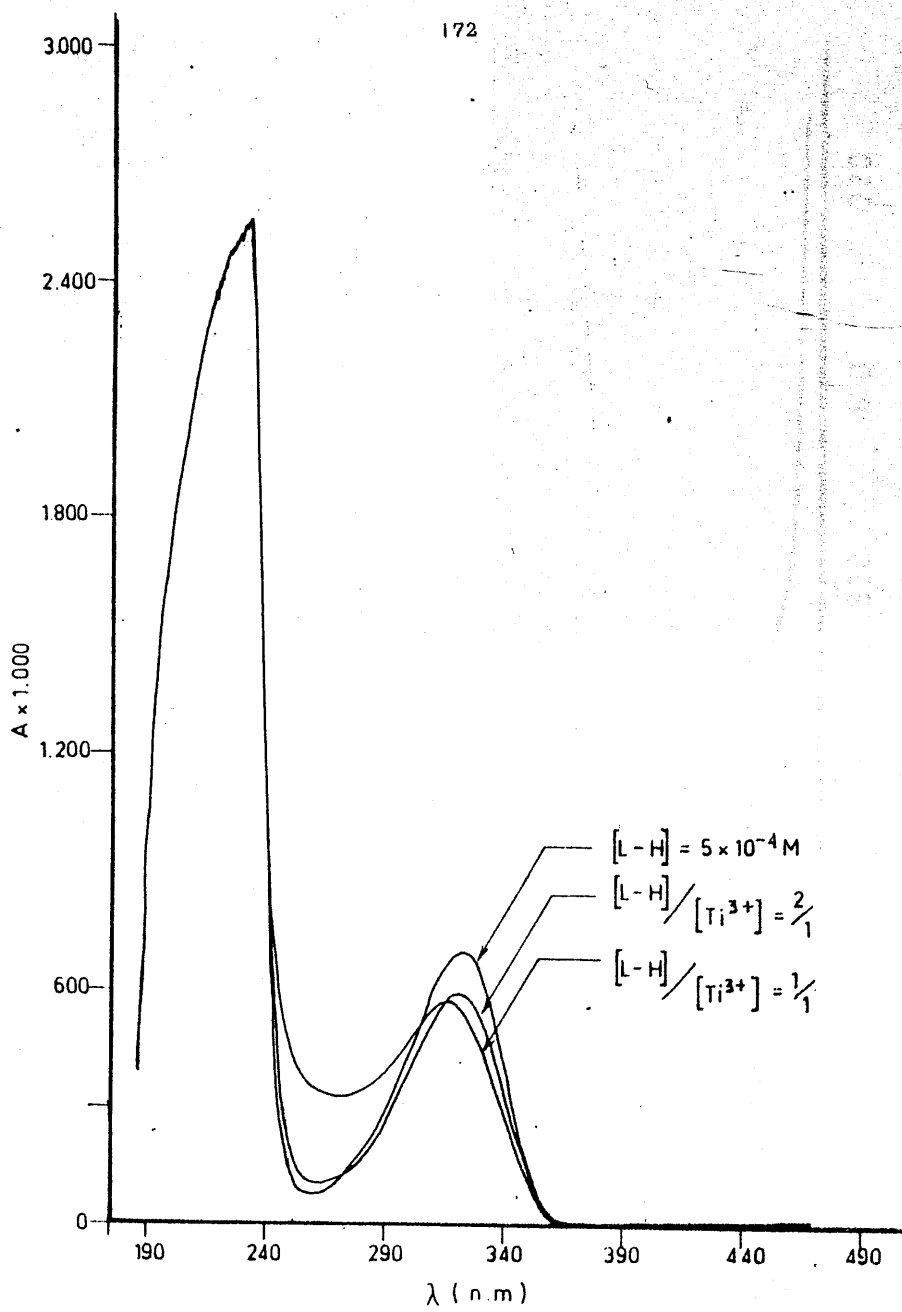


FIGURA 4.58. - Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Ti³⁺

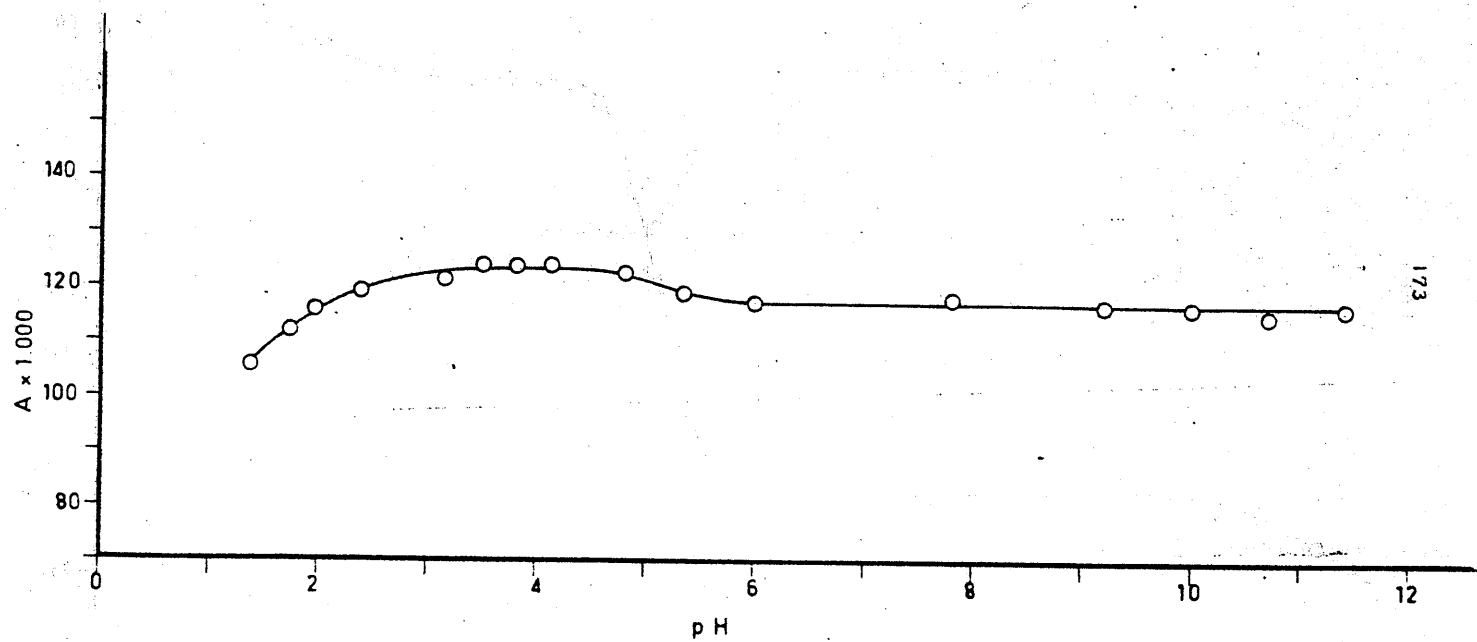


FIGURA 4.59.- Variación de la absorbancia del sistema $Ti^{3+}/L-H$, en disolución acuosa, en función del pH

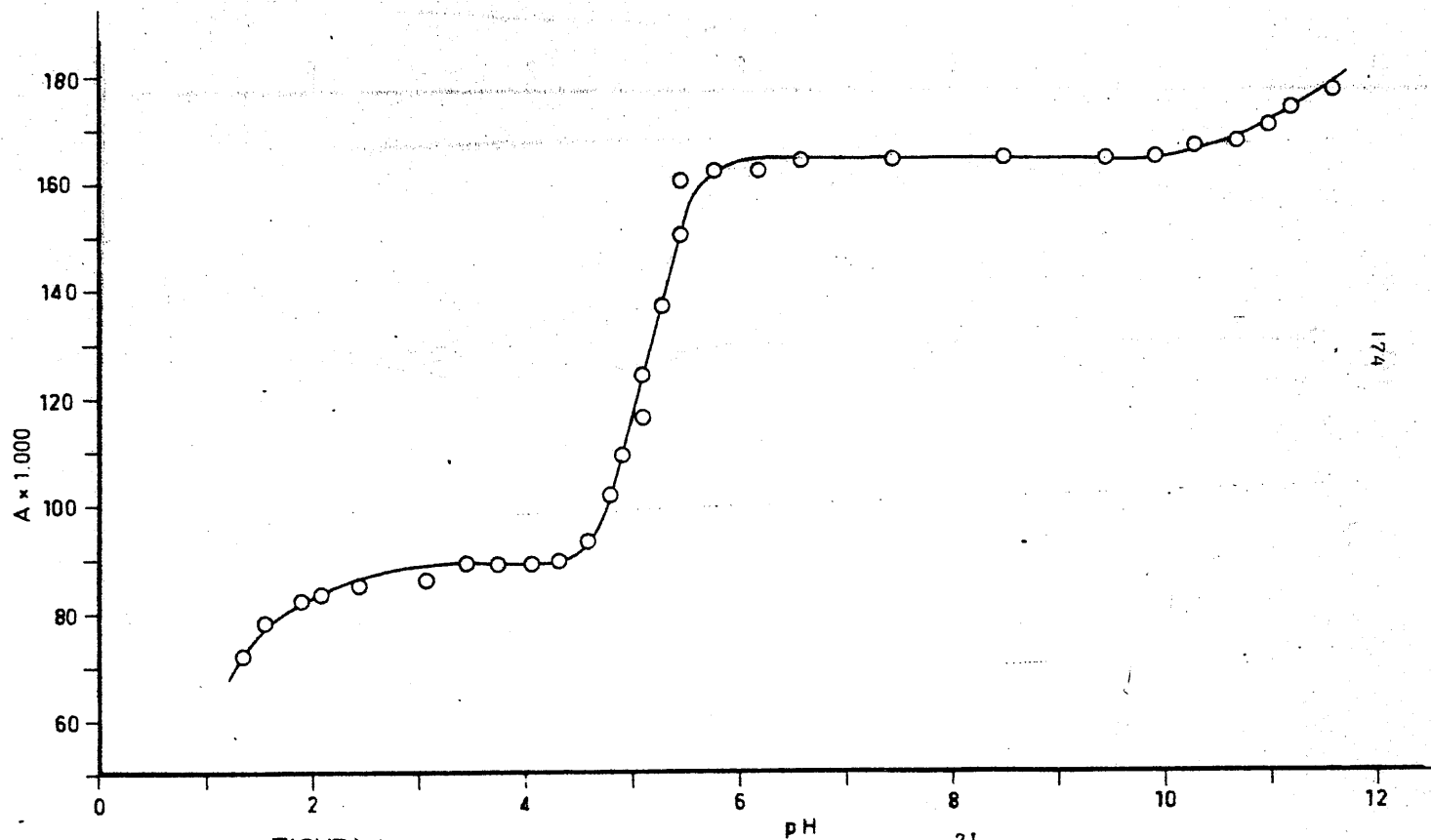


FIGURA 4.60.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, en función del pH

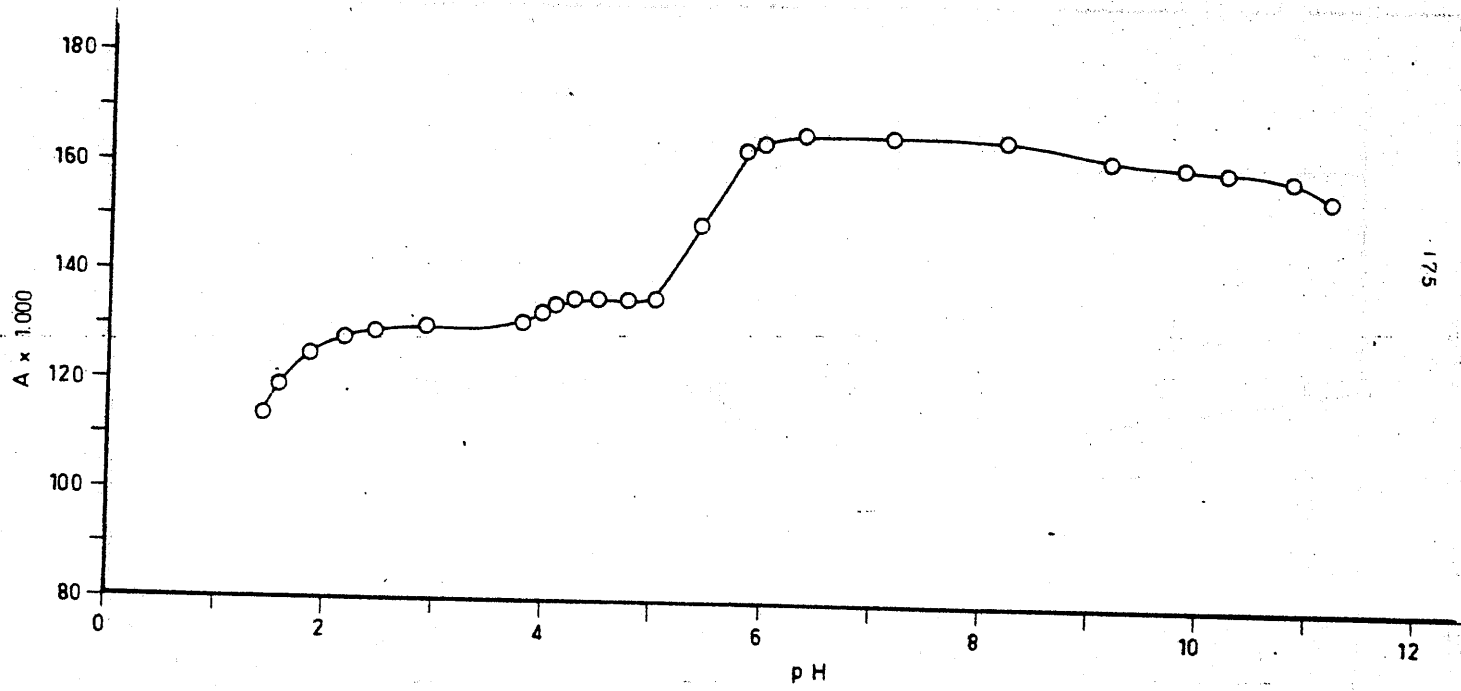


FIGURA 4.61.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, en función del pH

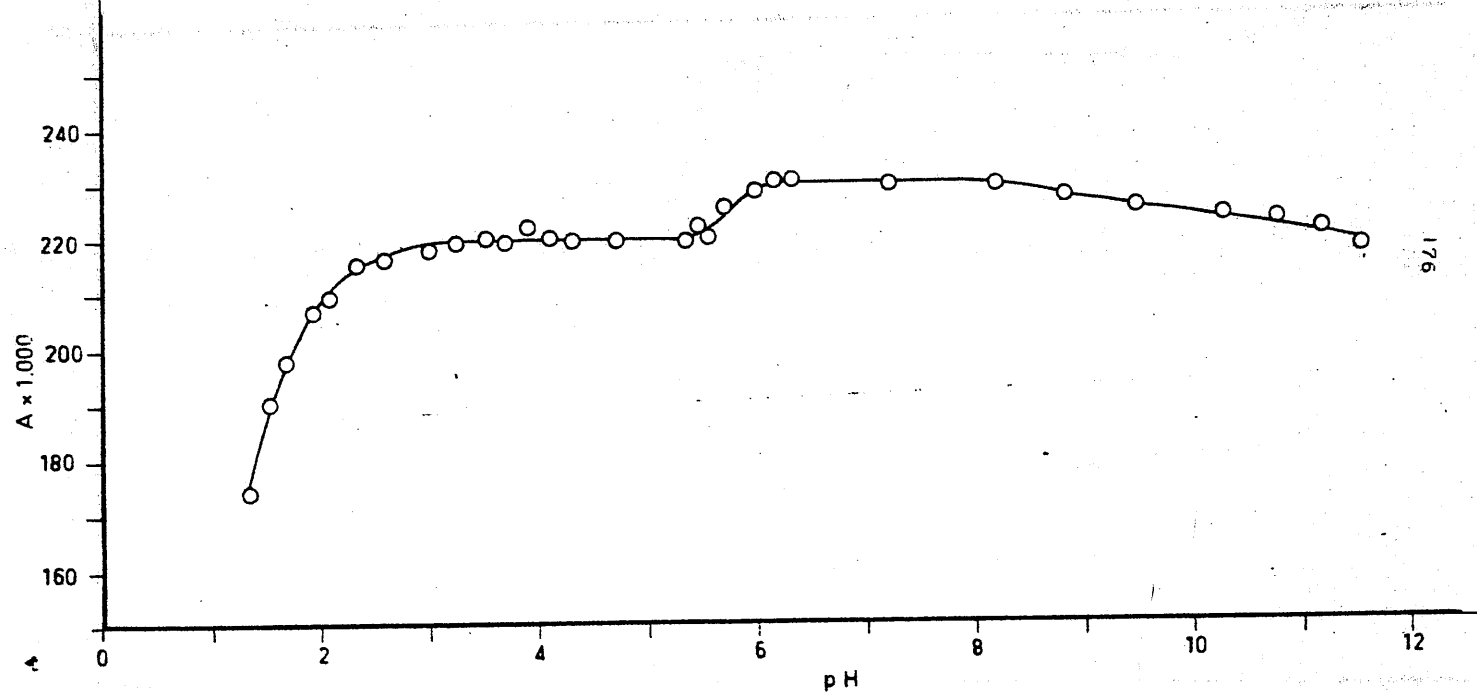


FIGURA 4.62.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, en función del pH

TABLA 4.23

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO $\text{Fe}^{2+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Fe}^{2+}]}$	A x 1000	
	$\lambda = 558 \text{ nm}$	$\lambda = 618 \text{ nm}$
0'0	0	0
0'1	58	70
0'2	143	215
0'3	312	482
0'4	554	847
0'5	794	1217
0'6	1020	1552
0'7	1194	1818
0'8	1194	1793
0'9	1012	1533
1'0	0	0

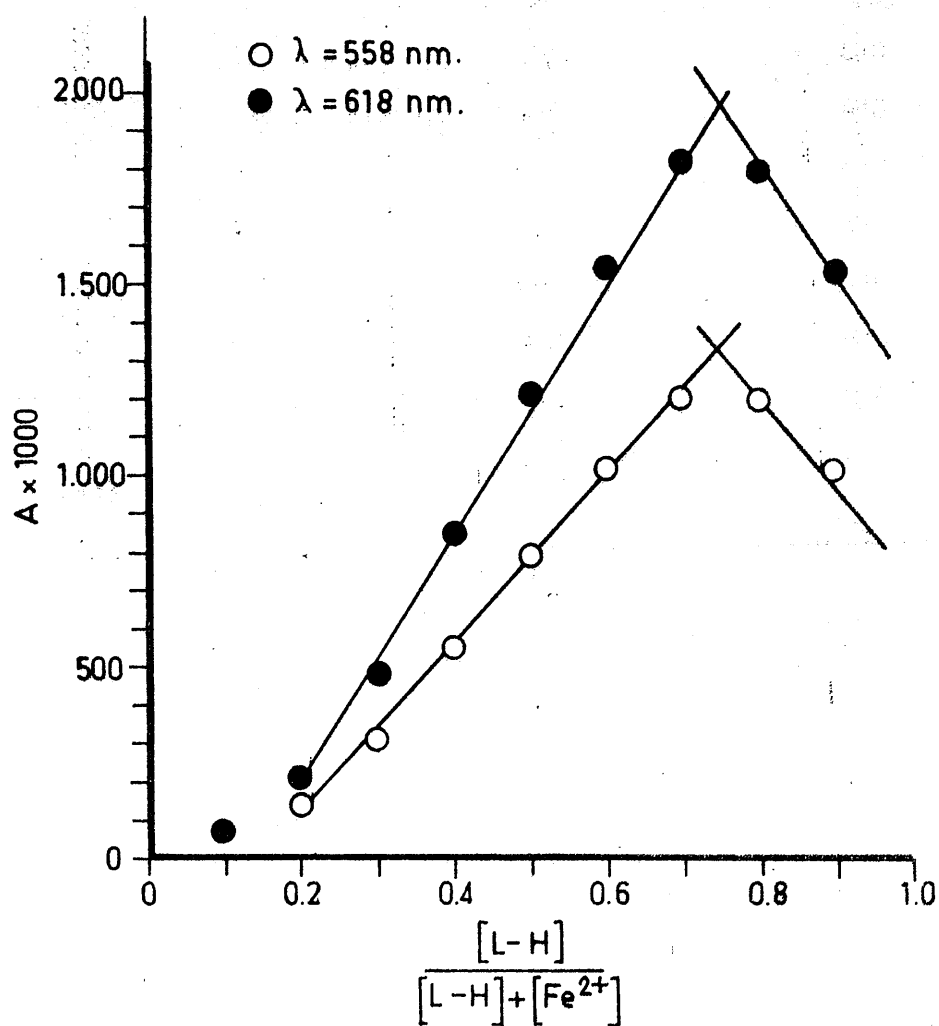


FIGURA 4.63 .- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Fe^{2+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa ($[L-H] + [Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.24

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LA ESTE-
QUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA
ACUOSO $\text{Co}^{2+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Co}^{2+}]}$	A x 1000			
	t = 7 horas		t = 120 horas	
	$\lambda = 363\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$	$\lambda = 363\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$
0'0	0	0	0	0
0'1	10	7	34	28
0'2	15	13	80	69
0'3	23	20	137	119
0'4	34	27	222	187
0'5	37	29	260	222
0'6	44	37	313	268
0'7	59	51	413	352
0'8	52	43	368	318
0'9	37	32	281	244
1'0	0	0	0	0

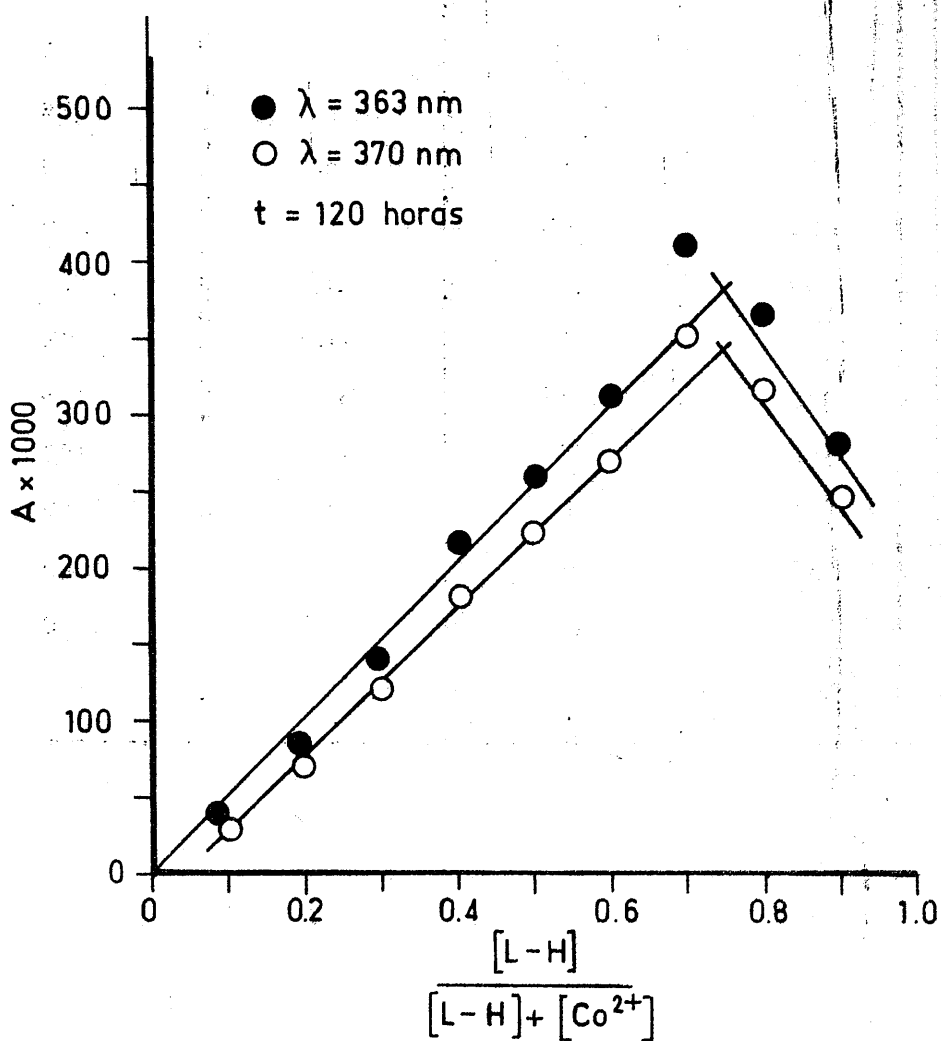


FIGURA 4.64.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Co^{2+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa ($[L-H] + [Co^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.25

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LA ESTE-
 QUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTE-
 MA ACUOSO $\text{Cu}^{2+} / \text{L-H}$ pH = 8.0

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Cu}^{2+}]}$	A x 1000
	pH = 8.0 $\lambda = 328\text{nm}$
0.0	0
0.1	-74
0.2	-152
0.3	-244
0.4	-336
0.5	-425
0.6	-381
0.7	-336
0.8	-238
0.9	-120
1.0	0

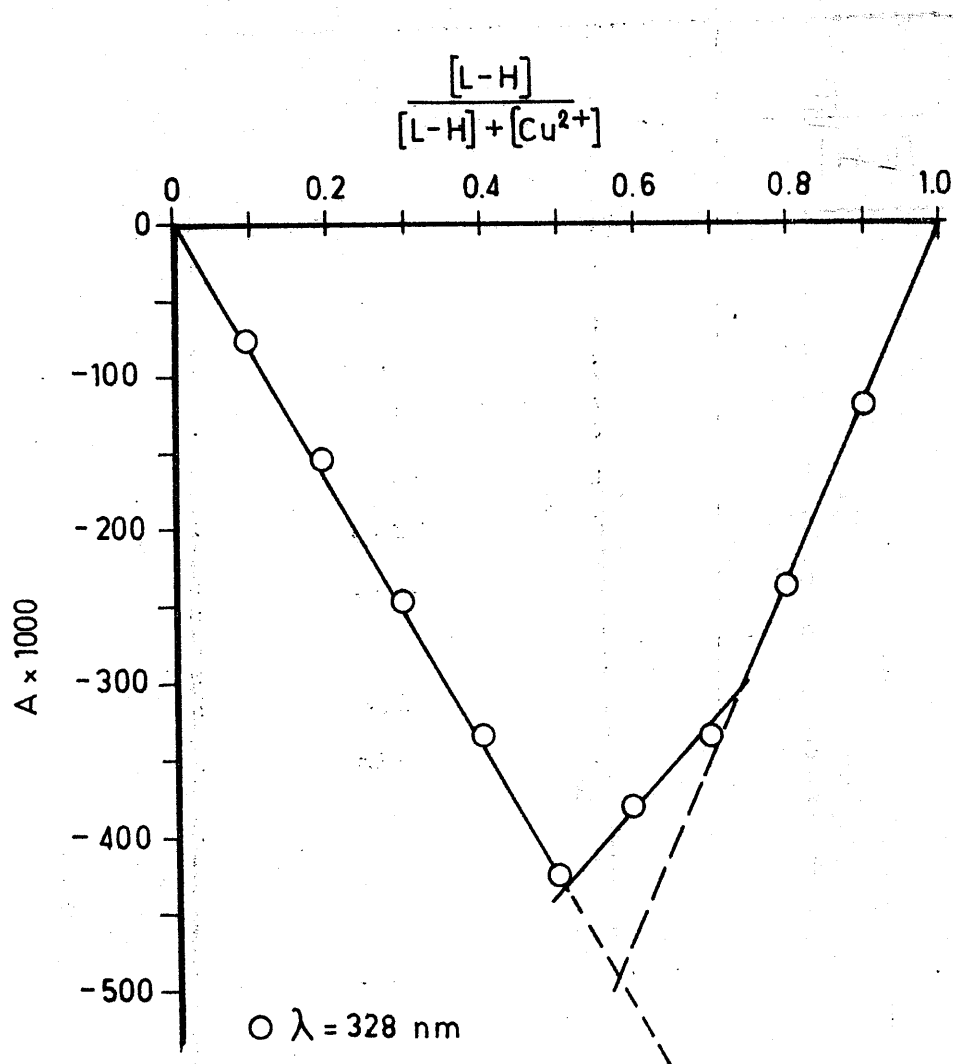


FIGURA 4.65.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cu^{2+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa ($[L-H] + [Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$)

TABLA 4.26

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIE COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO $Ti^{3+}/L-H$

$\frac{[L-H]}{[L-H]+[Ti^{3+}]}$	A x 1000					
	t = 0 horas		t = 17 horas		t = 40 horas	
	$\lambda = 558nm$	$\lambda = 588nm$	$\lambda = 558nm$	$\lambda = 588nm$	$\lambda = 558nm$	$\lambda = 588nm$
0'0	0	0	0	0	0	0
0'1	-16	-7	-20	-12	-20	-14
0'2	-30	-21	-44	-32	-50	-31
0'3	-40	-28	-63	-45	-69	-44
0'4	-43	-29	-78	-59	-92	-61
0'5	-49	-34	-90	-70	-109	-77
0'6	-54	-34	-101	-75	-126	-87
0'7	-50	-33	-96	-73	-124	-90
0'8	-43	-25	-87	-64	-116	-83
0'9	-37	-14	-69	-52	-89	-64
1'0	0	0	0	0	0	0

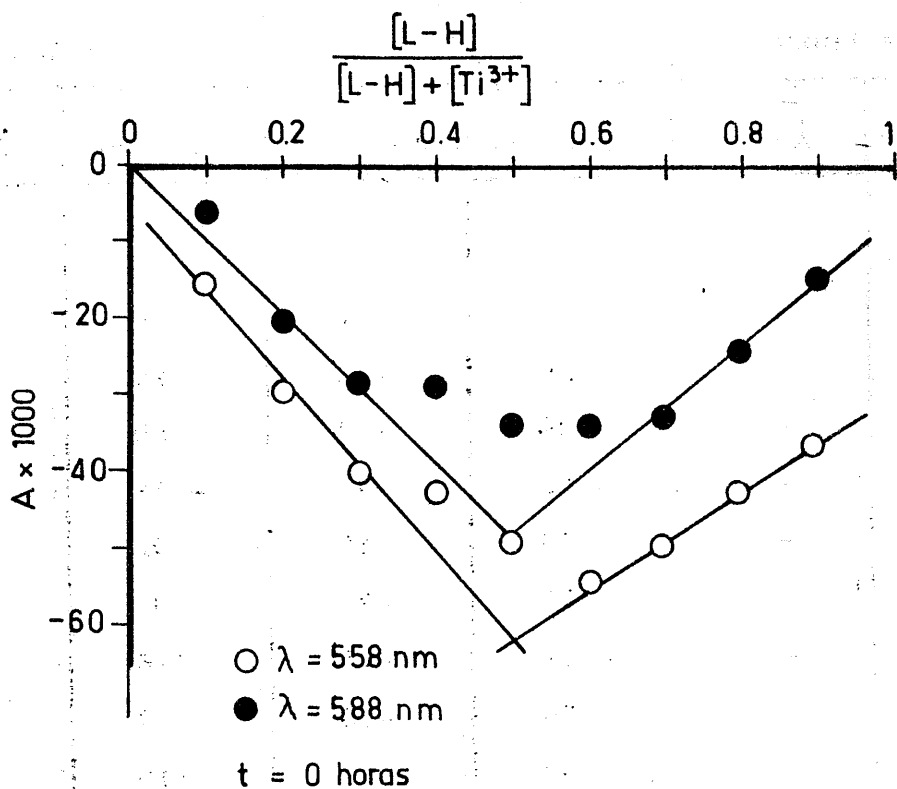


FIGURA 4.66.— Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ti^{3+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa ($[L-H] + [Ti^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)
 t = 0 horas

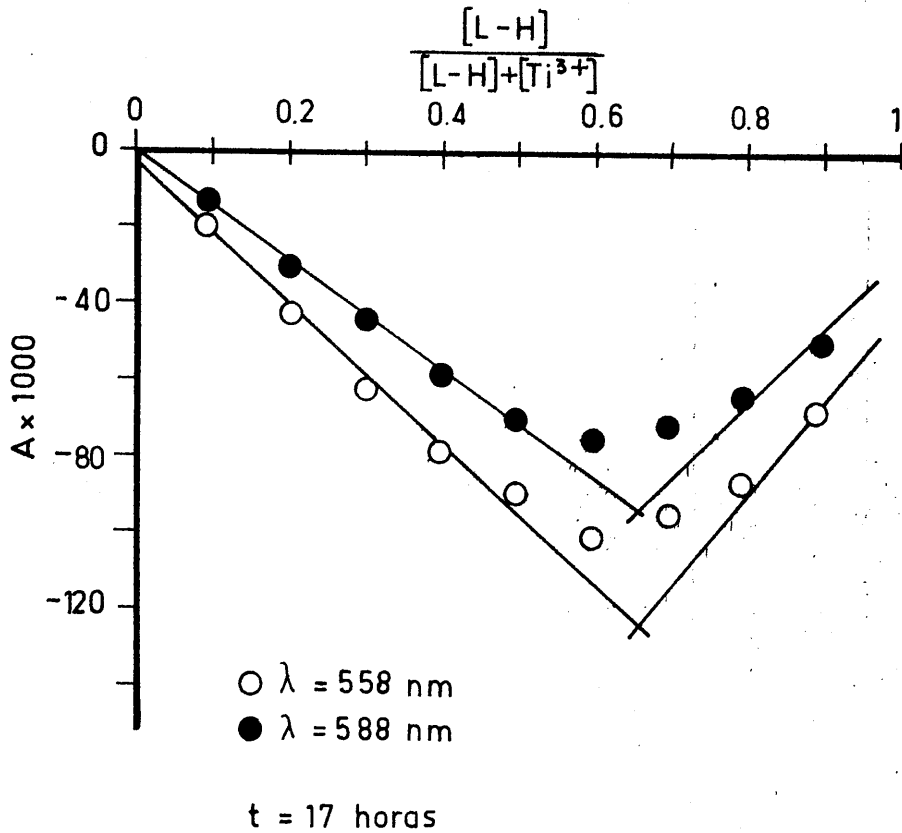


FIGURA 4.67.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ti^{3+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa ($[L-H] + [Ti^{3+}] = 4 \times 10^{-3} M$)
 $t = 17 \text{ horas}$

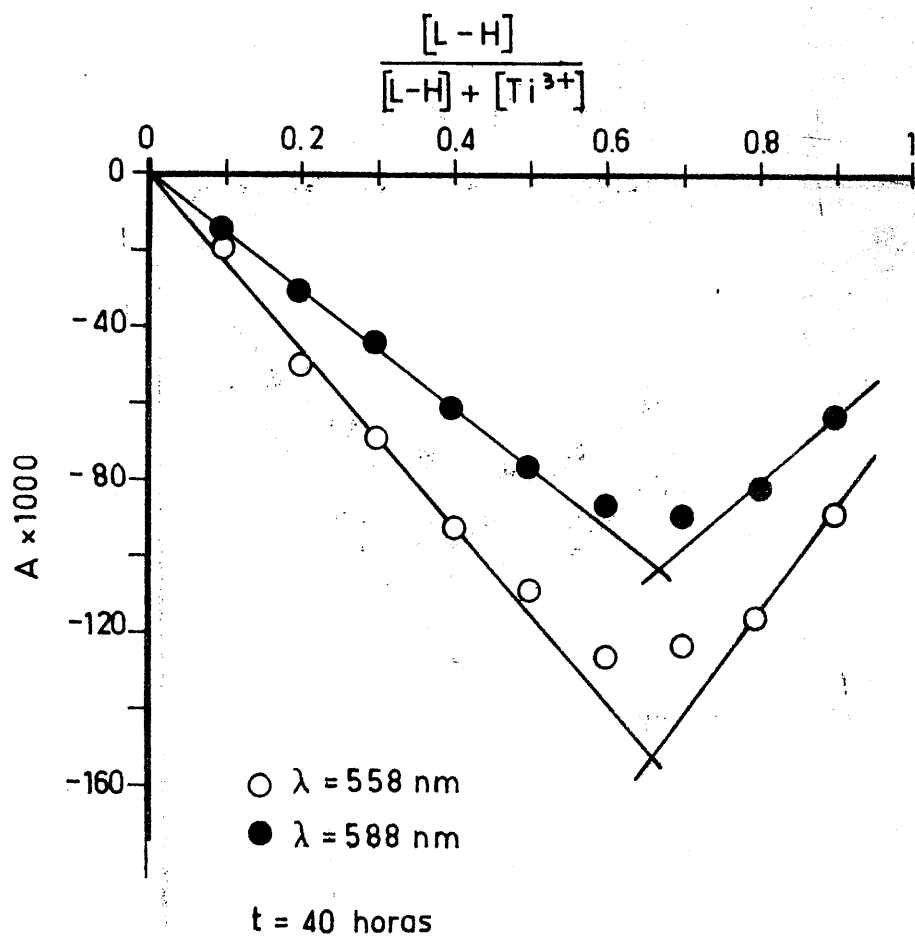


FIGURA 4.68. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ti^{3+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en disolución acuosa ($[\text{L-H}] + [\text{Ti}^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)
 $t = 40 \text{ horas}$

Los datos indicados en las Tablas 4.23 a 4.26, aparecen representados adecuadamente en las Figuras 4.63 a 4.68 .

C.2. - Método de Yoe-Jones

La aplicación del método de Yoe-Jones, ha permitido obtener los datos que se indican en las Tablas 4.27 a 4.30 ; los cuales se han representado en las Figuras 4.69 a 4.72 .

C.3. - Método de Harvey-Manning

La utilización del método de Harvey-Manning, o de la relación de pendientes ha permitido obtener los resultados que se indican en las Tablas 4.31 a 4.34 ; los cuales se han representado en las Figuras 4.73 a 4.76 .

4.3.2.2. - Medio etanólico

Para la determinación de la estequiometría de las posibles especies complejas formadas al reaccionar, en medio etanólico, los cationes M^{n+} de los elementos de transición, se ha procedido en forma análoga a cómo se ha operado con la fase acuosa. Los resultados obtenidos se exponen a continuación.

A. - Curvas de valoración potenciométricas

Las curvas de valoración de L-H, en presencia de cationes

TABLA 4.27

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO Fe^{2+} / L-H

$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000	
	t = 6 horas	
	$\lambda = 558 \text{ nm}$	$\lambda = 618 \text{ nm}$
0'00	0	0
0'05	389	574
0'10	541	806
0'15	708	1061
0'20	791	1200
0'25	891	1351
0'30	939	1431
0'35	1020	1562
0'40	1052	1619
0'45	1197	1849
0'50	1202	1849
0'55	1209	1853
0'60	1258	1943
0'70	1333	2065
0'80	1381	2152
1'00	1468	2335
1'20	1530	2391

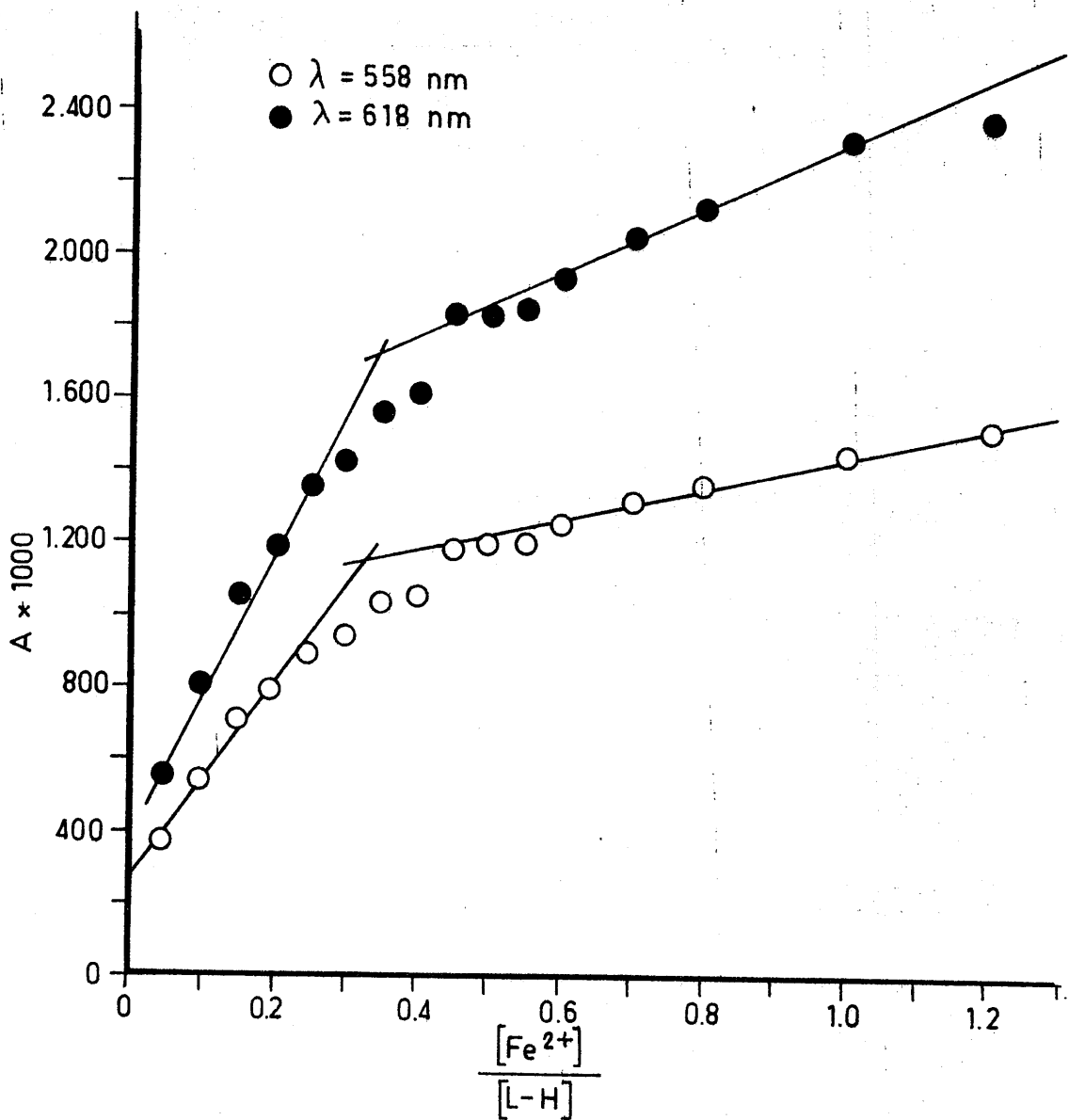


FIGURA 4.69.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $\text{Fe}^{2+} / \text{L-H}$. $[\text{L-H}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

T.A.B.L.A 4.28

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO Co^{2+} / L-H

$[\text{Co}^{2+}]/[\text{L-H}]$	$A \times 1000$
	t = 16 horas
	$\lambda = 370 \text{ nm}$
0'00	0
0'05	690
0'10	952
0'15	1266
0'20	1412
0'25	1508
0'30	1582
0'35	1626
0'40	1730
0'45	1800
0'50	1860
0'55	1930
0'60	2107
0'70	2093
0'80	2100
1'00	2110
1'20	2267
1'60	2261

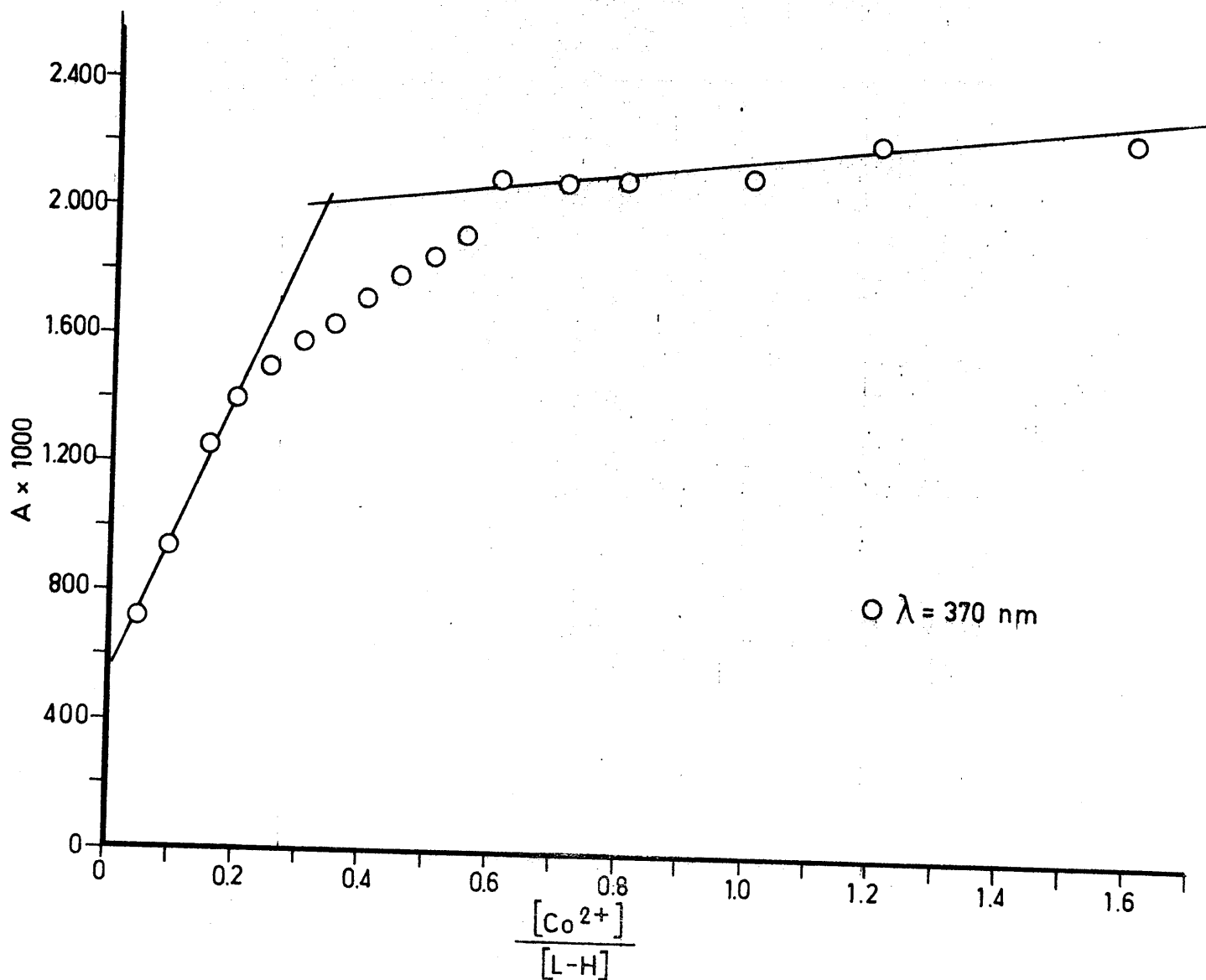


FIGURA 4.70.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$. $[\text{L-H}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$

TABLA 4.29

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO Cu^{2+} / L-H

$[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}]$	A x 1000	
	$\lambda = 370 \text{ nm}$	$\lambda = 425 \text{ nm}$
0'00	0	0
0'10	255	104
0'15	346	147
0'20	387	176
0'25	520	232
0'30	615	277
0'35	630	286
0'40	713	325
0'50	814	377
0'55	875	406
0'60	998	465
0'70	1097	516
0'80	1157	548
1'00	1321	631
1'20	1459	701
1'40	1567	756
1'60	1671	814

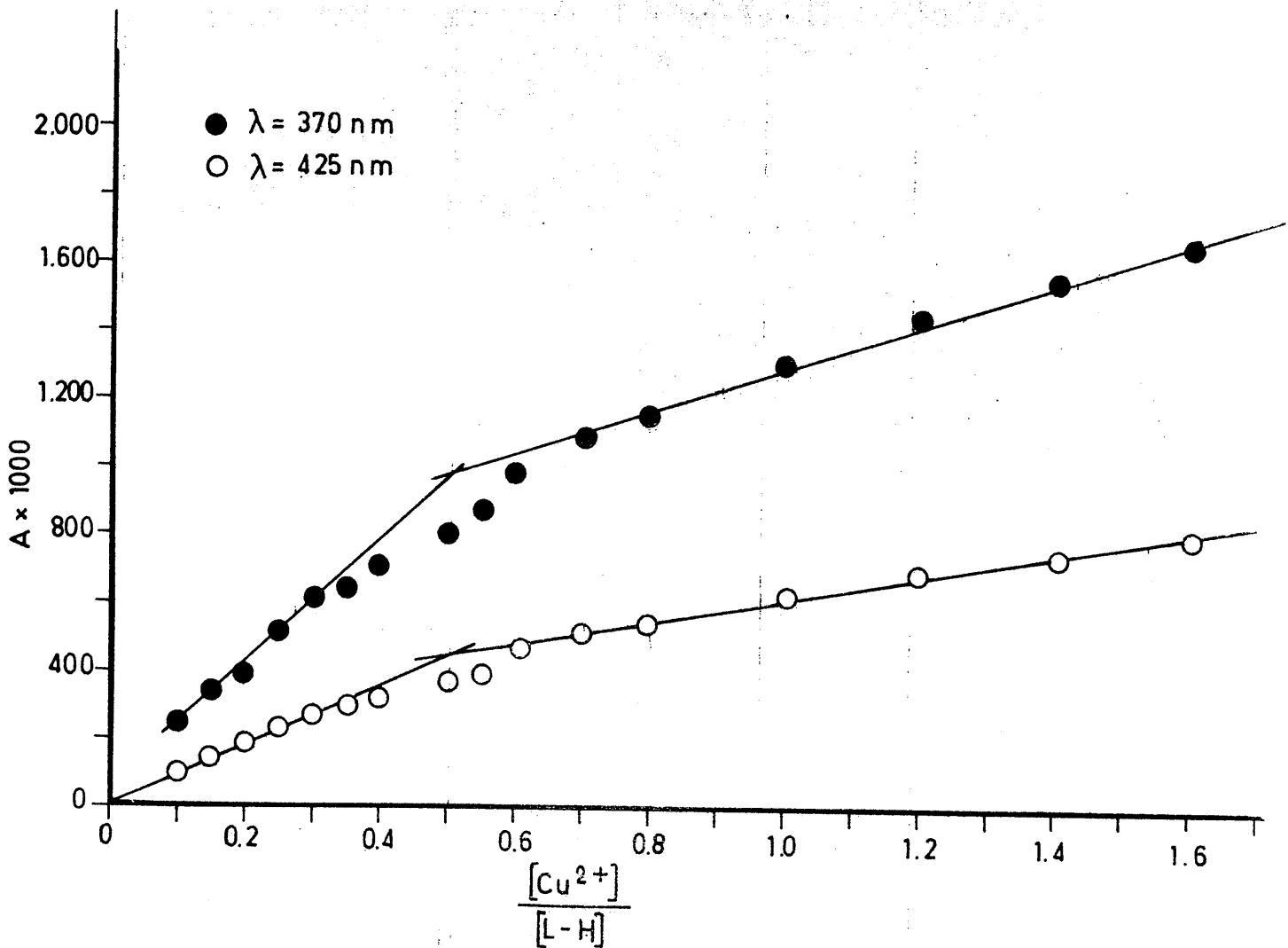


FIGURA 4.71.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$. $[\text{L-H}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$

TABLA 4.30

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LA ESTE-
QUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA
ACUOSO $Ti^{3+}/L-H$

$[Ti^{3+}]/[L-H]$	A x 1000		
	$\lambda = 393 \text{ nm}$	$\lambda = 558 \text{ nm}$	$\lambda = 588 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'10	12	- 19	- 15
0'15	14	- 29	- 23
0'20	17	- 36	- 31
0'25	21	- 47	- 41
0'30	26	- 50	- 44
0'35	27	- 58	- 50
0'40	28	- 65	- 57
0'50	30	- 76	- 67
0'55	29	- 84	- 76
0'60	33	- 89	- 78
0'70	37	- 95	- 84
0'80	38	-104	- 90
1'00	39	-117	-102
1'10	40	-126	-110
1'20	40	-132	-114
1'40	42	-142	-121

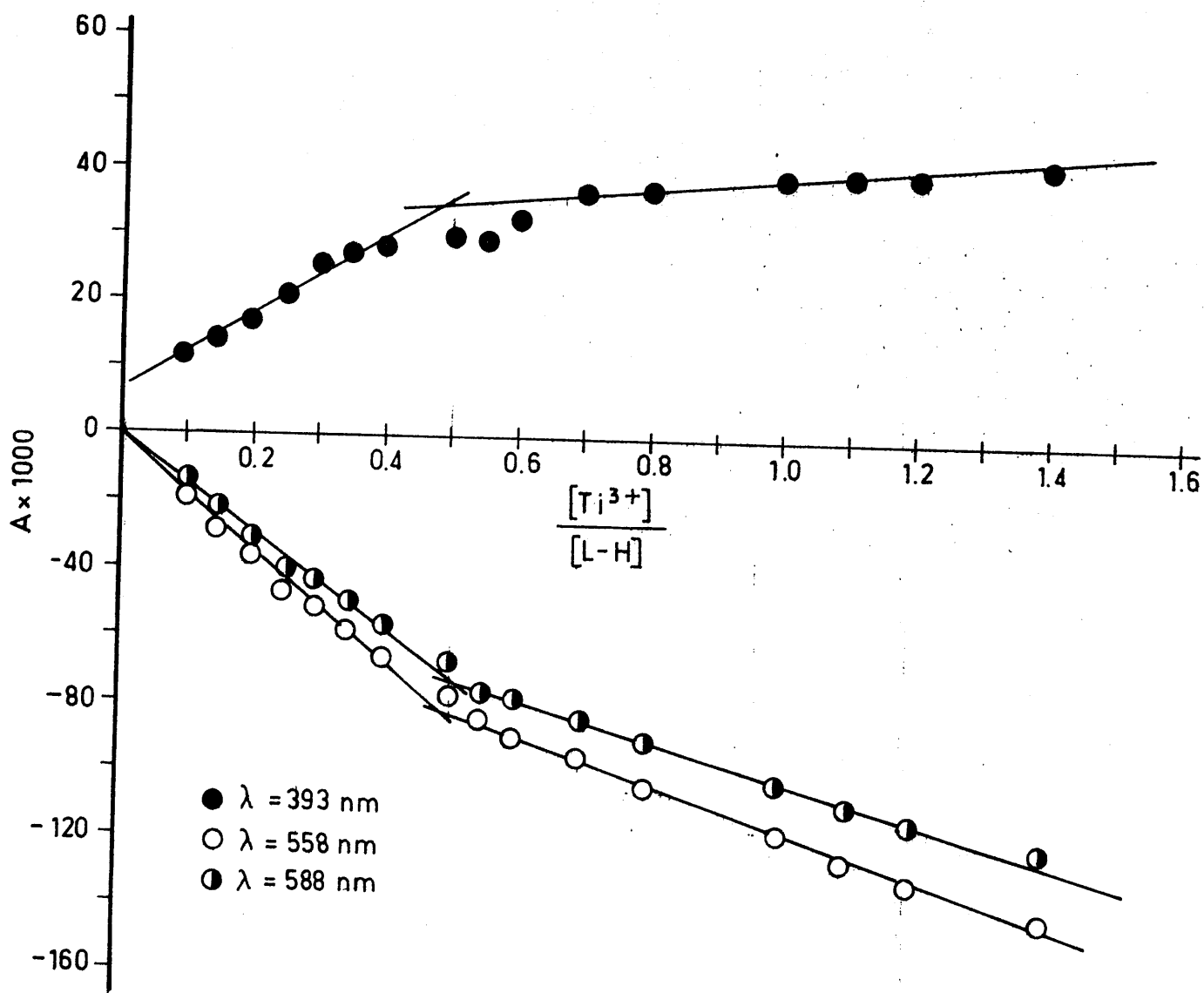


FIGURA 4.72.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $Ti^{3+}/L-H$. $[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$.

TABLA 4.31

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $\text{Fe}^{2+} / \text{L-H}$ y $\text{L-H} / \text{Fe}^{2+}$

$[\text{L-H}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$			$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$		
$[\text{Fe}^{2+}] / [\text{L-H}]$	A x 1000		$[\text{L-H}] / [\text{Fe}^{2+}]$	A x 1000	
	$\lambda = 618 \text{ nm}$	$\lambda = 678 \text{ nm}$		$\lambda = 618 \text{ nm}$	$\lambda = 678 \text{ nm}$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'04	0	8	0'04	6	3
0'08	6	14	0'08	10	7
0'10	14	19	0'10	13	10
0'16	27	28	0'16	19	13
0'20	38	33	0'20	21	14
0'24	40	36	0'24	23	16
0'28	51	43	0'28	32	21
0'30	63	51	0'30	—	—
0'36	61	48	0'36	31	21
0'40	61	48	0'40	36	21
0'46	68	48	0'46	41	25
0'50	76	53	0'50	47	20
0'56	73	51	0'56	40	21
0'60	71	48	0'60	57	33
0'64	68	48	0'64	—	—

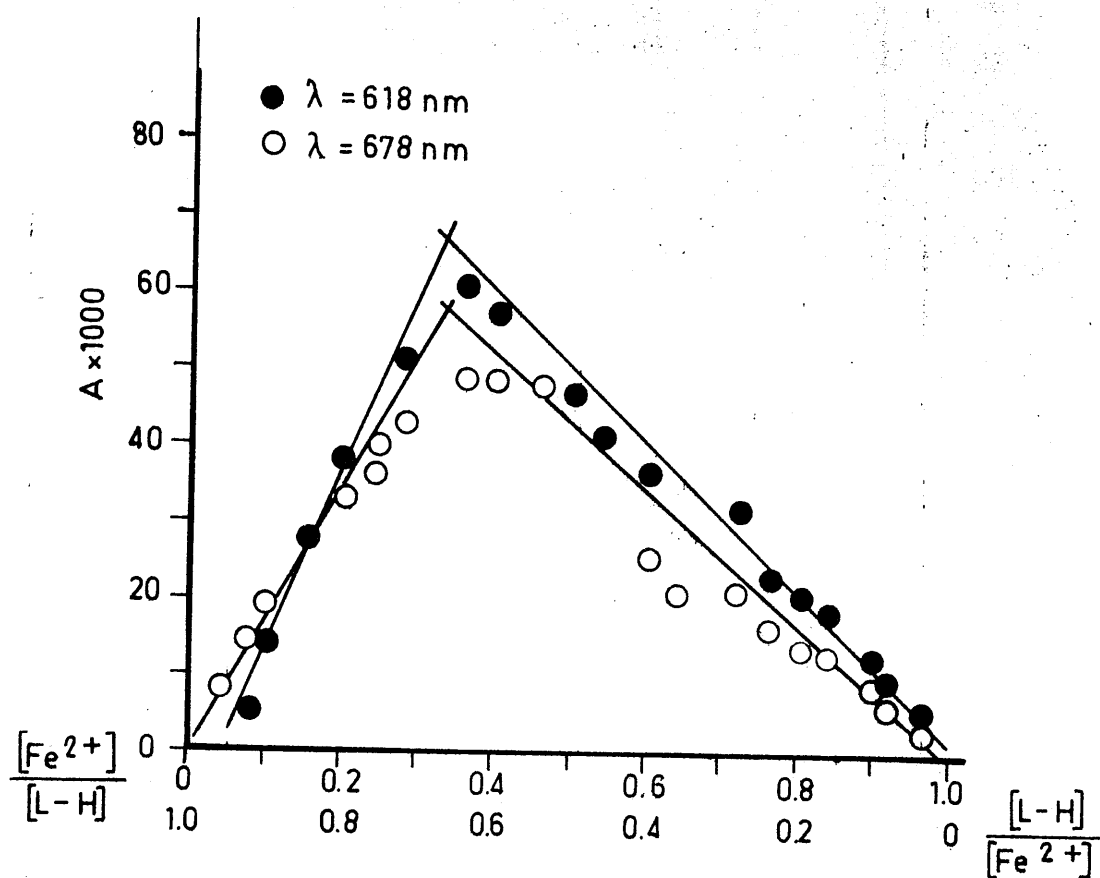


FIGURA 4.73. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas acuosos $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$ y $\text{L-H}/\text{Fe}^{2+}$

TABLA 4.32

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $\text{Co}^{2+} / \text{L-H}$ y $\text{L-H} / \text{Co}^{2+}$

$[\text{L-H}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$			$[\text{Co}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$		
$[\text{Co}^{2+}]/[\text{L-H}]$	A x 1000		$[\text{L-H}]/[\text{Co}^{2+}]$	A x 1000	
	$\lambda = 363\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$		$\lambda = 363\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'04	194	180	0'04	31	20
0'10	252	220	0'10	100	70
0'16	306	264	0'16	137	93
0'20	360	308	0'20	170	116
0'24	—	—	0'24	204	137
0'30	506	436	0'30	286	196
0'36	469	413	0'36	323	220
0'40	505	438	0'40	375	259
0'50	497	430	0'50	452	310
			0'56	491	330
			0'60	492	326
			0'64	583	390
			0'70	659	439

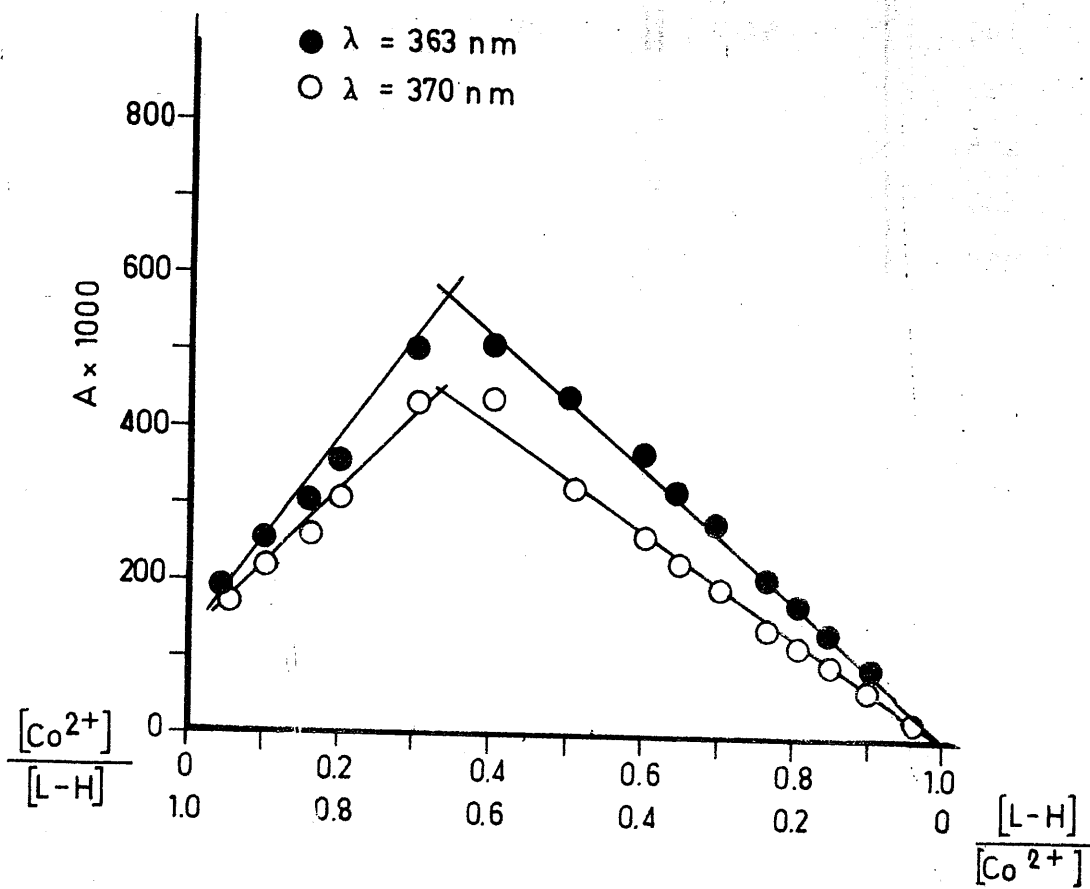


FIGURA 4.74. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas acuosos $Co^{2+}/L-H$ y $L-H/Co^{2+}$

TABLA 4.33

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS

$\text{Cu}^{2+} / \text{L-H}$ y $\text{L-H} / \text{Cu}^{2+}$

$[\text{L-H}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$			$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$		
$[\text{Cu}^{2+}] / [\text{L-H}]$	A x 1000		$[\text{L-H}] / [\text{Cu}^{2+}]$	A x 1000	
	$\lambda = 370\text{nm}$	$\lambda = 425\text{nm}$		$\lambda = 370\text{nm}$	$\lambda = 425\text{nm}$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'04	68	25	0'04	48	20
0'10	140	57	0'10	96	40
0'16	183	78	0'16	139	58
0'20	215	94	0'20	162	70
0'24	239	106	0'24	186	79
0'30	277	123	0'30	232	99
0'36	306	138	0'36	269	116
0'40	323	143	0'40	294	127
0'50	362	163	0'50	351	149
0'56	391	176	0'56	382	163
0'60	409	186	0'60	414	175
0'64	422	191	0'64	426	182

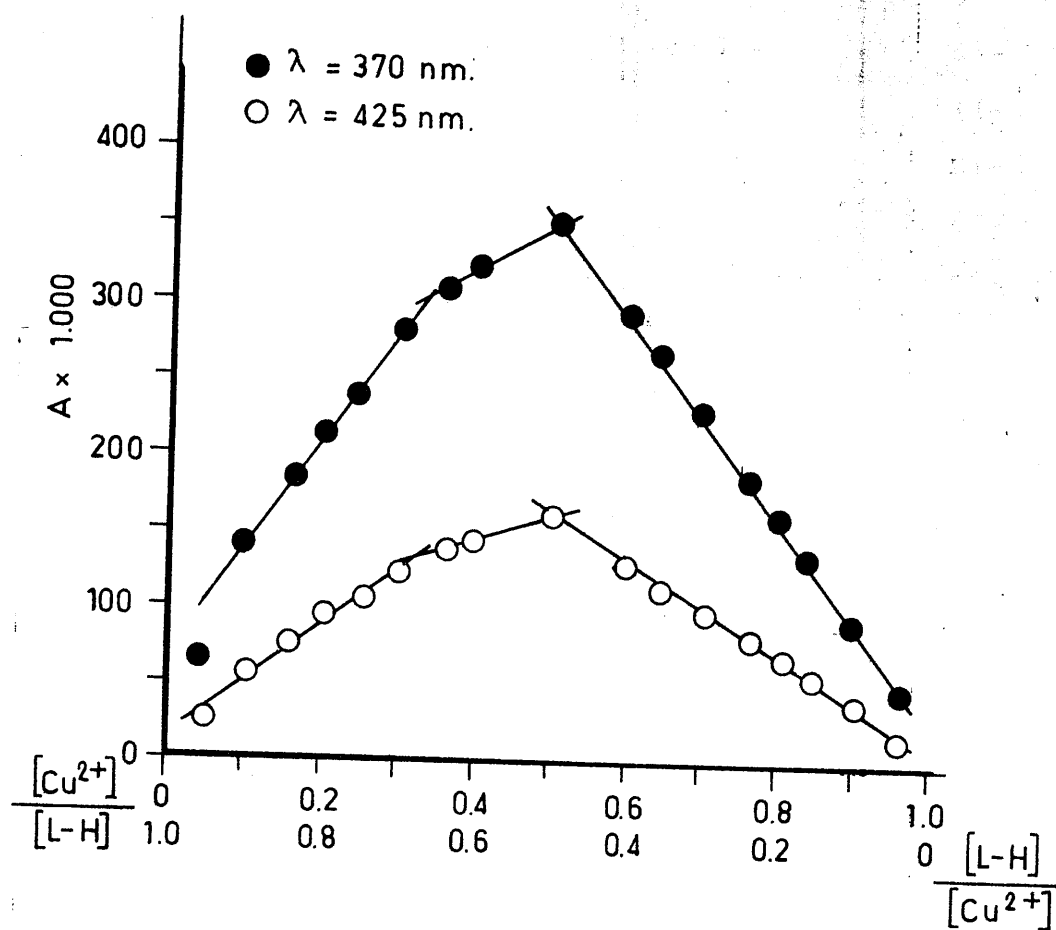


FIGURA 4.75. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas acuosos $Cu^{2+}/L-H$ y $L-H/Cu^{2+}$

TABLA 4.34

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ACUOSOS $Ti^{3+} / L-H$ y $L-H / Ti^{3+}$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$			$[Ti^{3+}] = 2 \times 10^{-3} M$		
$[Ti^{3+}] / [L-H]$	A x 1000		$[L-H] / [Ti^{3+}]$	A x 1000	
	$\lambda = 558nm$	$\lambda = 588nm$		$\lambda = 558nm$	$\lambda = 588nm$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'04	- 3	- 5	0'04	5	4
0'10	- 6	- 7	0'10	8	6
0'16	-11	-13	0'16	12	9
0'20	-19	-19	0'20	14	10
0'24	-23	-22	0'24	17	11
0'30	-25	-24	0'30	20	12
0'36	-32	-31	0'36	23	14
0'40	-34	-33	0'40	28	16
0'50	-40	-39	0'50	37	24

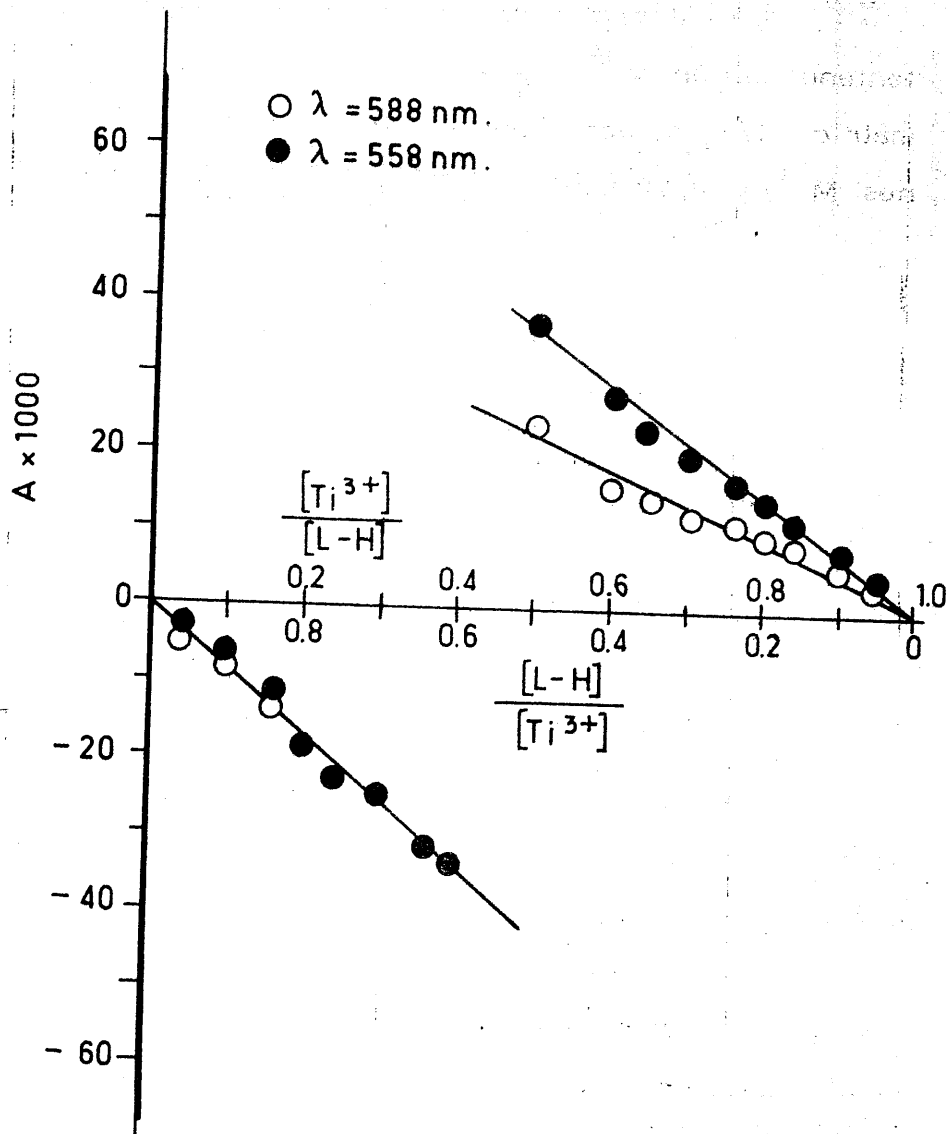


FIGURA 4.76. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas acuosos $Ti^{3+}/L-H$ y $L-H/Ti^{3+}$

metálicos, se han obtenido también operando en medio etanólico.

A.1.- Disoluciones con $[M^{n+}] / [L-H] = 1/1$

La valoración de las disoluciones etanólicas conteniendo catión M^{n+} y el ligando L-H en relación estequiométrica 1/1, ha permitido obtener las Figuras 4.77 (cationes M^{2+}) y 4.78 (cationes M^{3+}).

A.2.- Disoluciones con $[M^{n+}] / [L-H] = 1/2$

La valoración de las disoluciones etanólicas con $M^{n+} / L-H$ ha conducido a las Figuras 4.79 (cationes M^{2+}) y 4.80 (cationes M^{3+}).

B. - Métodos espectrofotométricos

Operando en forma análoga a como se ha indicado en 4.3.2.1.C, se han obtenido, para los sistemas $M^{n+}/L-H$ en fase etanólica los resultados que se exponen a continuación.

Para seleccionar las longitudes de onda de trabajo, se operó en forma análoga a la descrita en 4.3.2.1.C, pero operando en la zona visible del espectro. La concentración en L-H de las disoluciones etanólicas utilizadas ha sido de 4×10^{-3} M en todos los casos. Se registraron en todos los casos las curvas de los sistemas $M^{n+} / L-H$ con valores de $[M^{n+}] / [L-H]$ iguales a, cero 1/1, 1/2, 1/3 e infinito. Dichas curvas aparecen representadas en las Figuras 4.81 a 4.90.

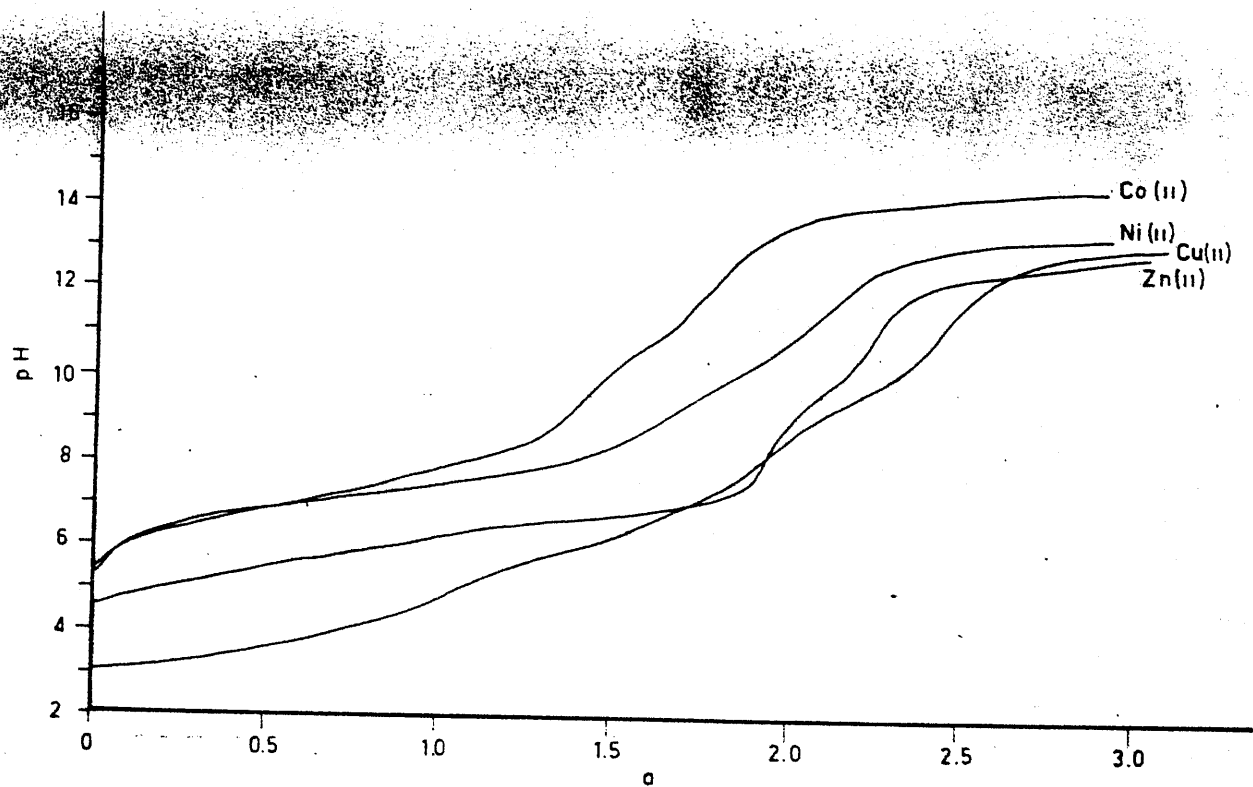
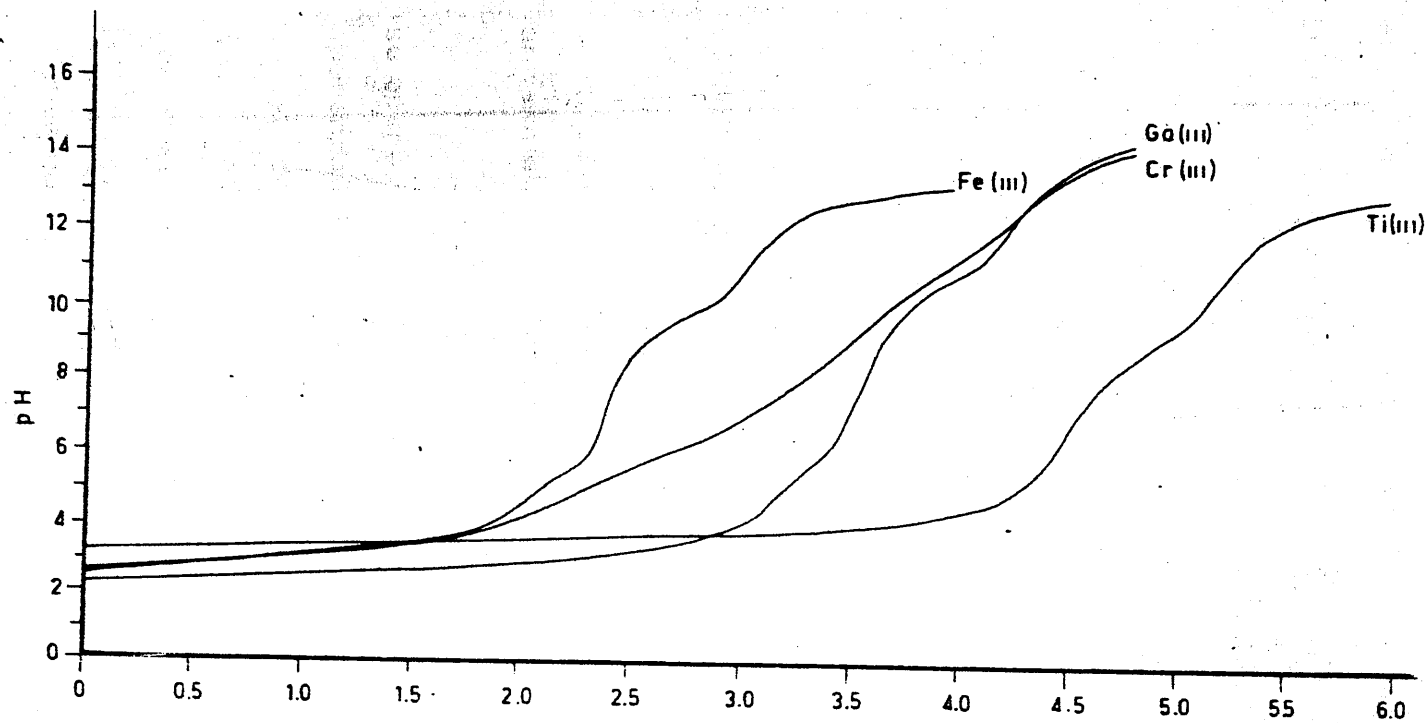


FIGURA 4.77. - Curvas potenciométricas de valoración de L-H, en medio etanol, en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $M^{2+}/L-H = 1/1$ $[L-H] = 4 \times 10^{-4} M$



206

FIGURA 4.78. - Curvas potenciométricas de valoración de L-H, en medio etanol, en presencia de iones M^{3+} , en relación estequiométrica $M^{3+} / L-H = 1/1$.
 $[L-H] = 4 \times 10^{-4} M$

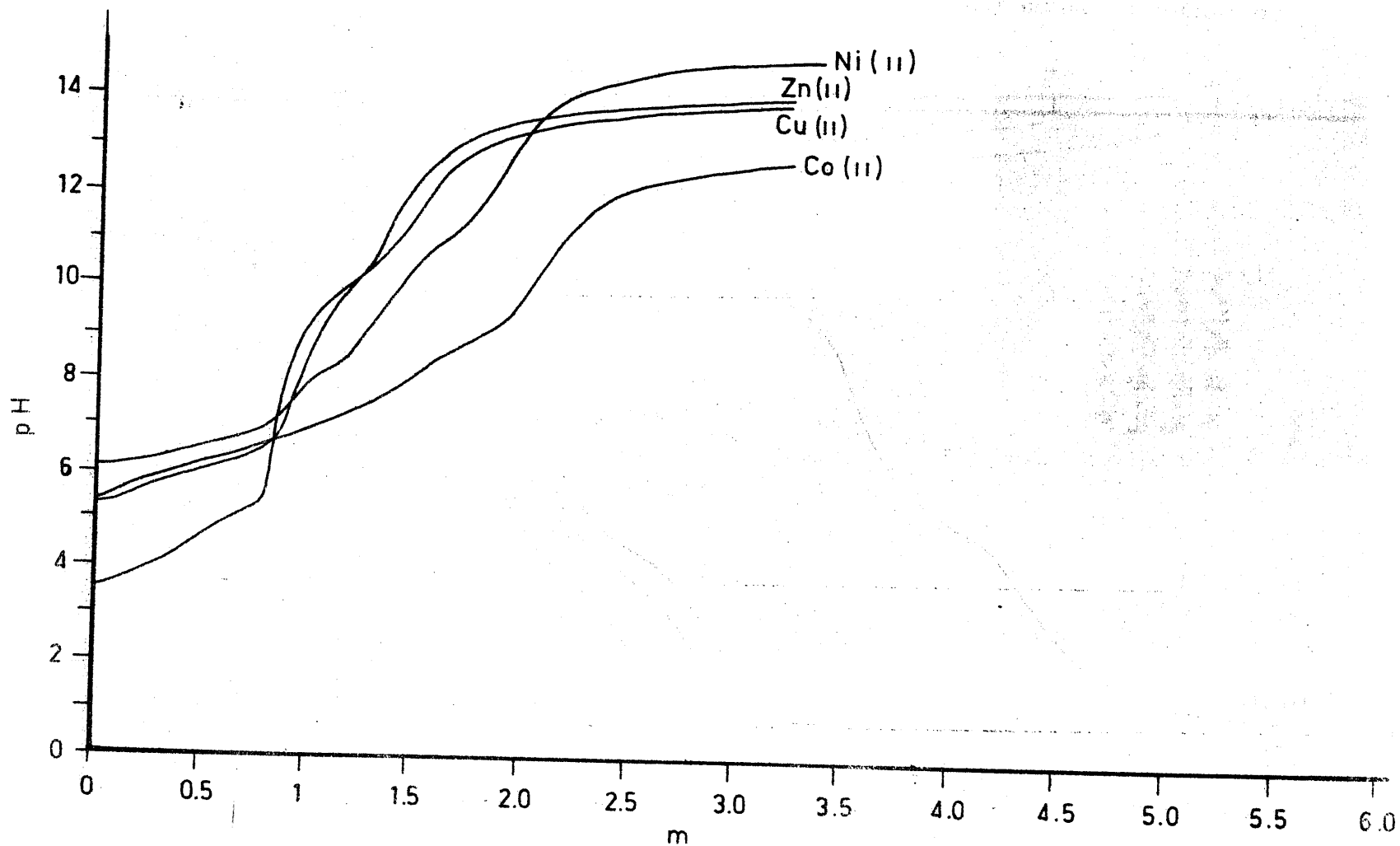


FIGURA 4. 79.- Curvas potenciométricas de valoración de L-H, en medio etanol, en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $M^{2+} / L-H = 1/2$.
 $[L-H] = 4 \times 10^{-4} M$

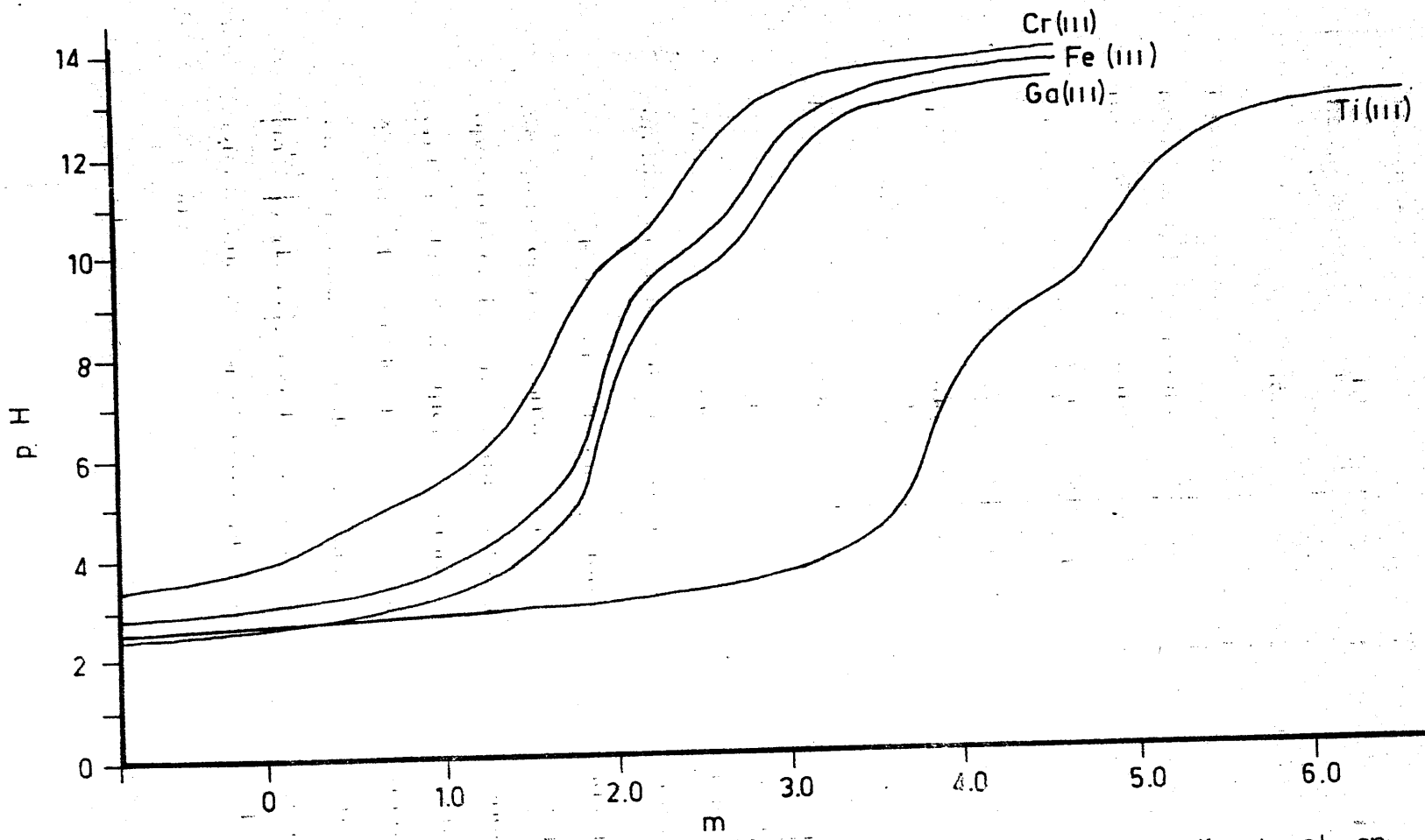


FIGURA 4. 80. --Curvas potenciométricas de valoración de L-H, en medio etanol, en presencia de iones M^{3+} , en relación estequiométrica $M^{3+} / L-H = 1/2$.
 $[L-H] = 4 \times 10^{-4} M$

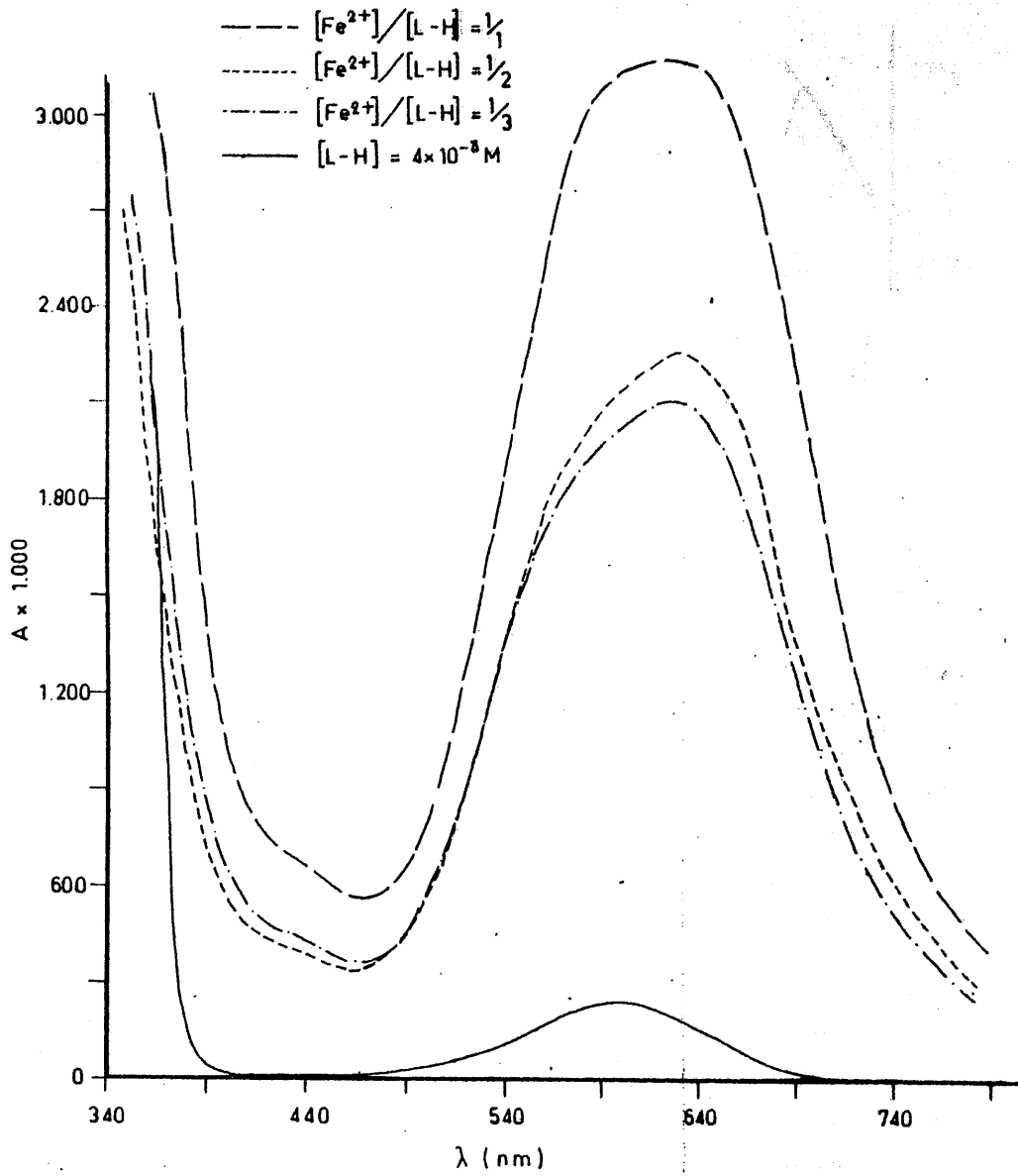


FIGURA 4.81.- Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Fe²⁺ (medio etanol)

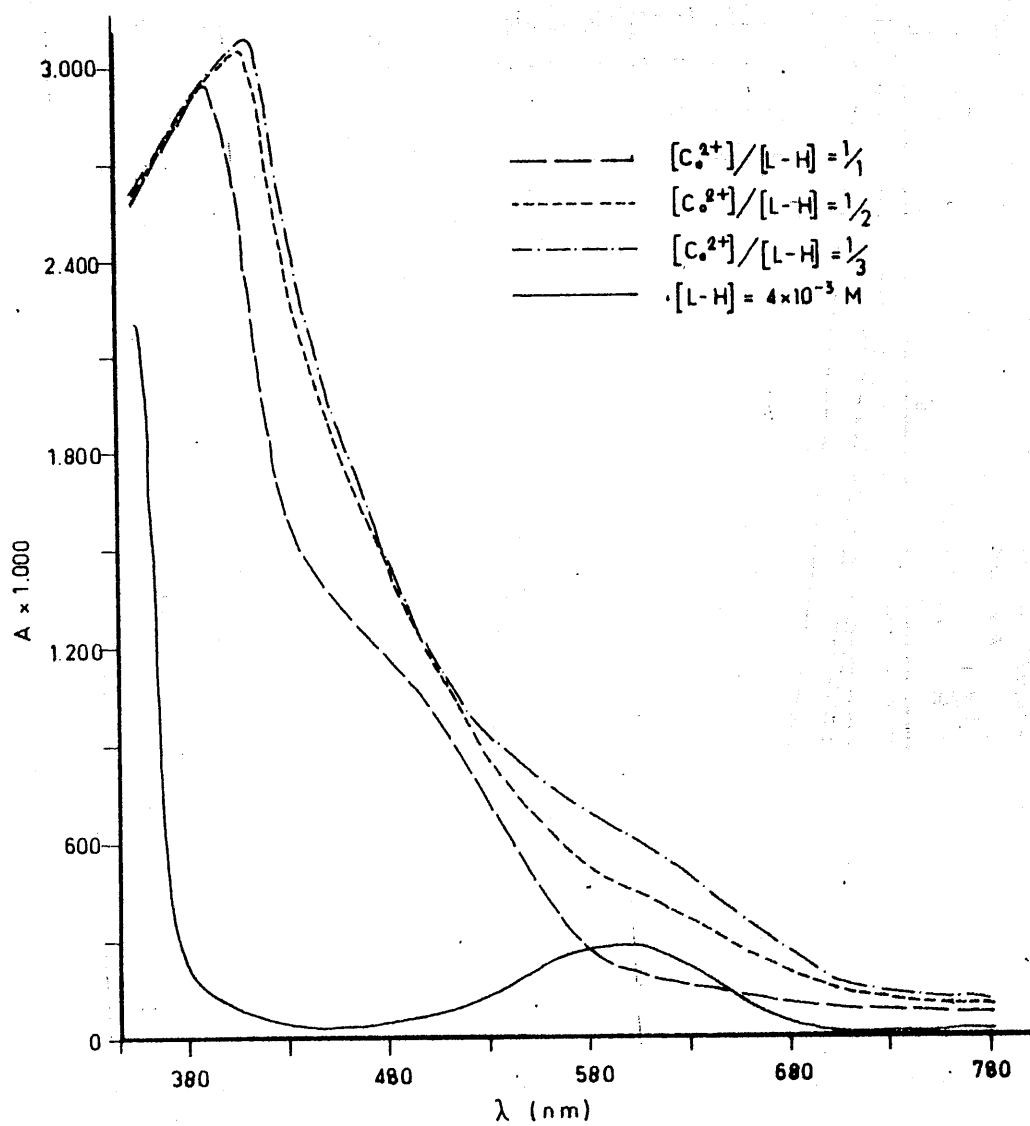


FIGURA 4.82.- Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema $L-H/Co^{2+}$
(medio etanol)

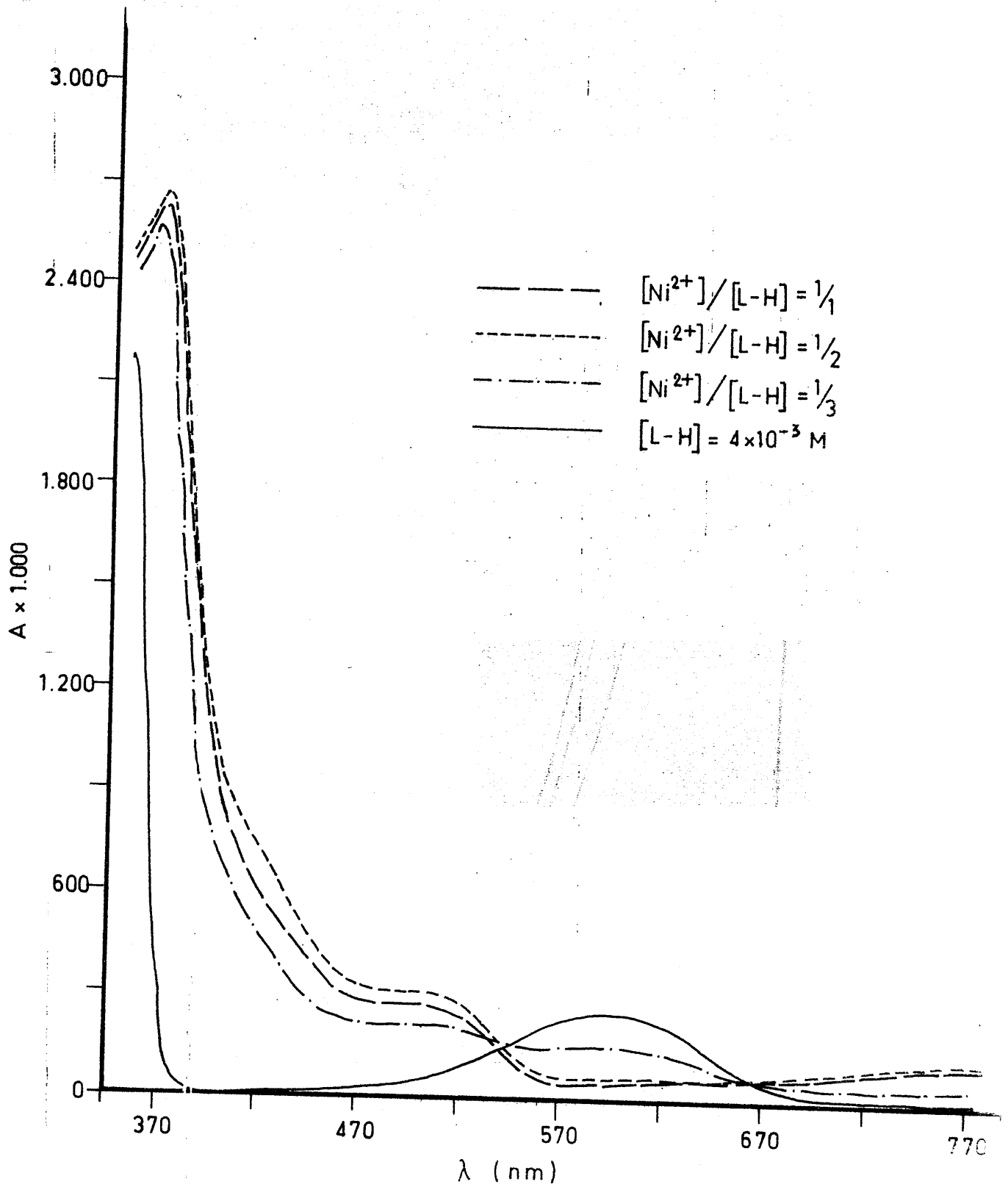


FIGURA 4.83. - Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Ni²⁺ (medio etanol)

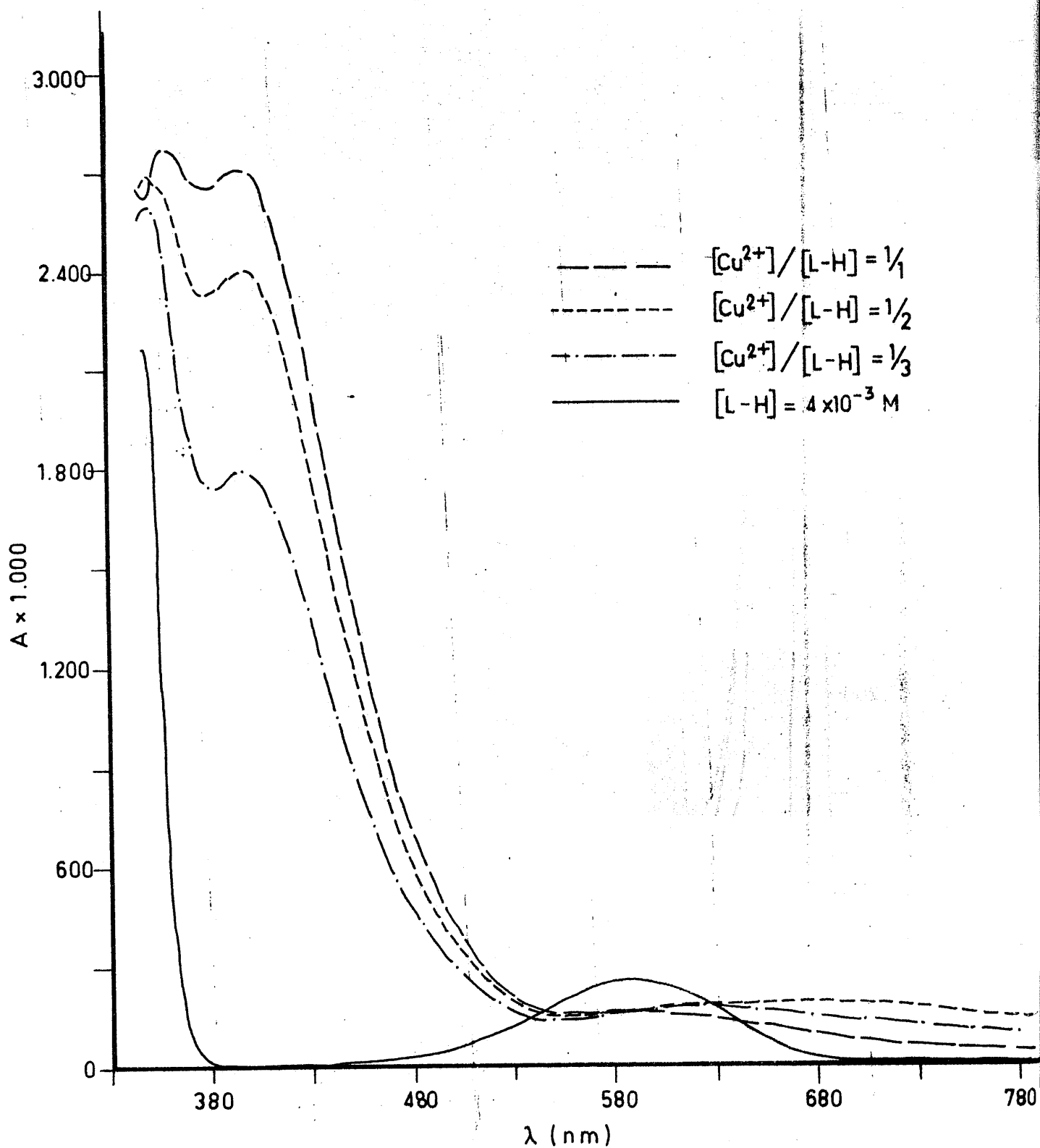


FIGURA 4.84.- Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/ Cu²⁺
(medio etanol)

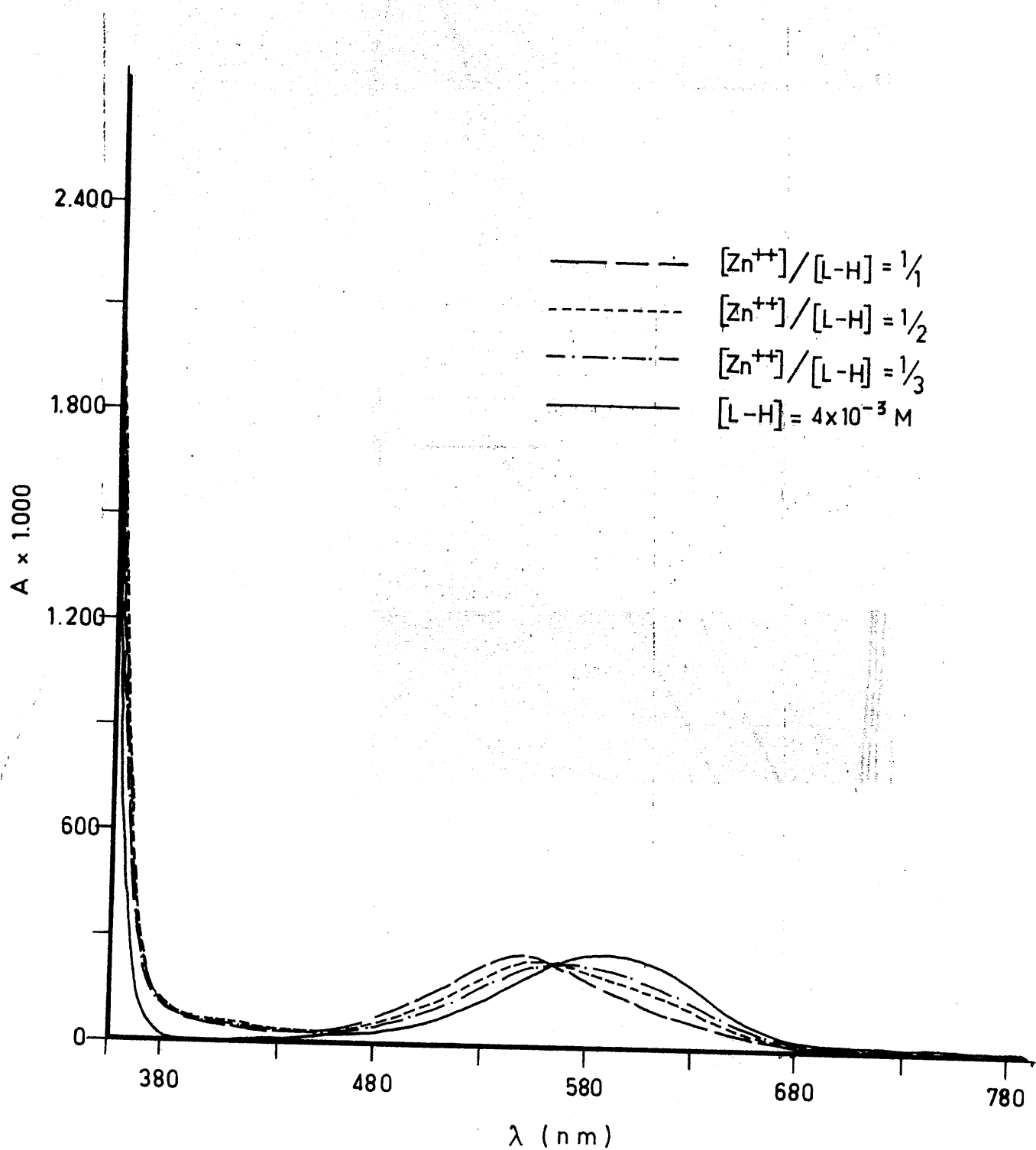


FIGURA 4.85. - Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Zn²⁺ (medio etanol)

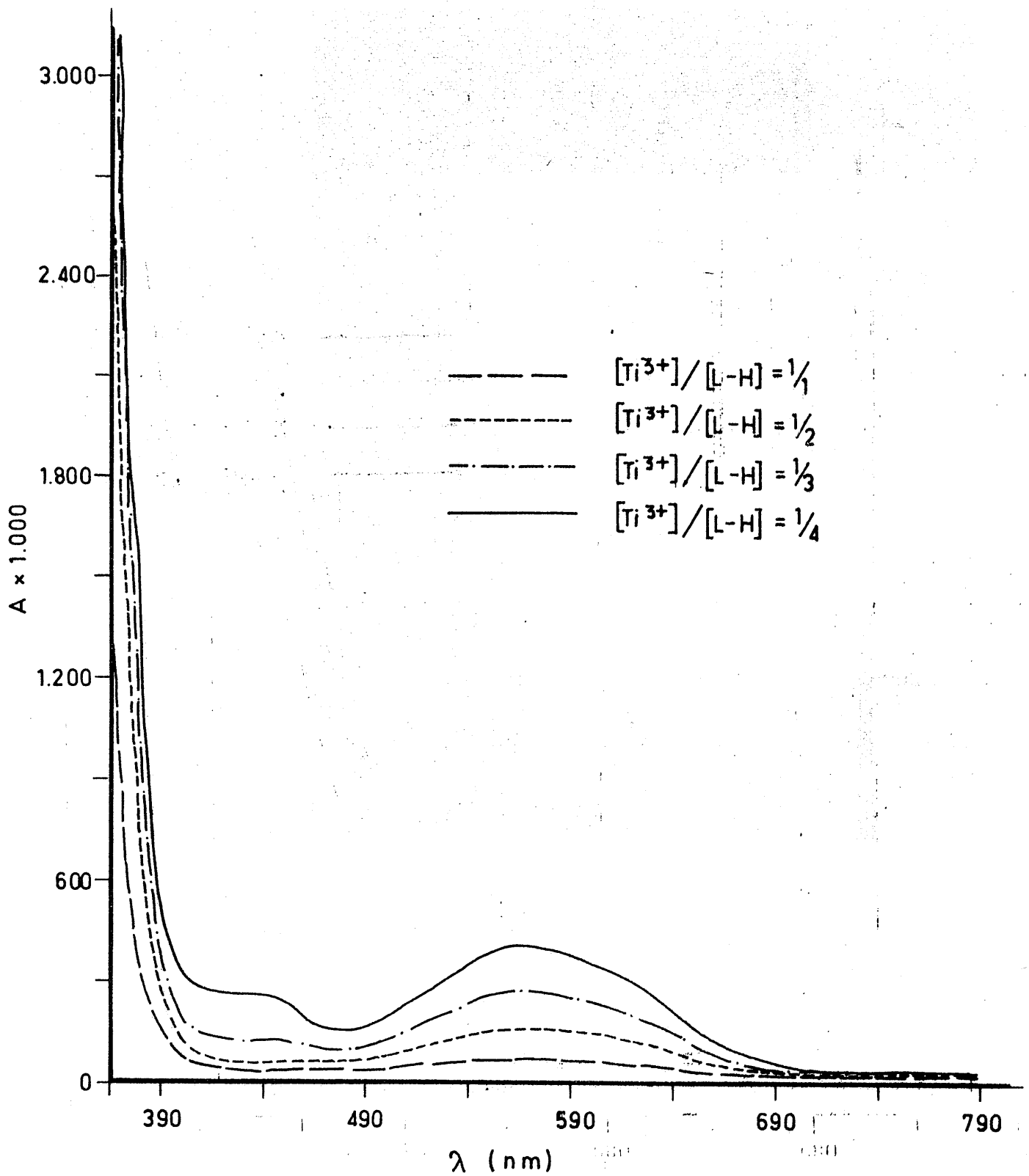


FIGURA 4.86. - Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Ti³⁺ (medió etanol)

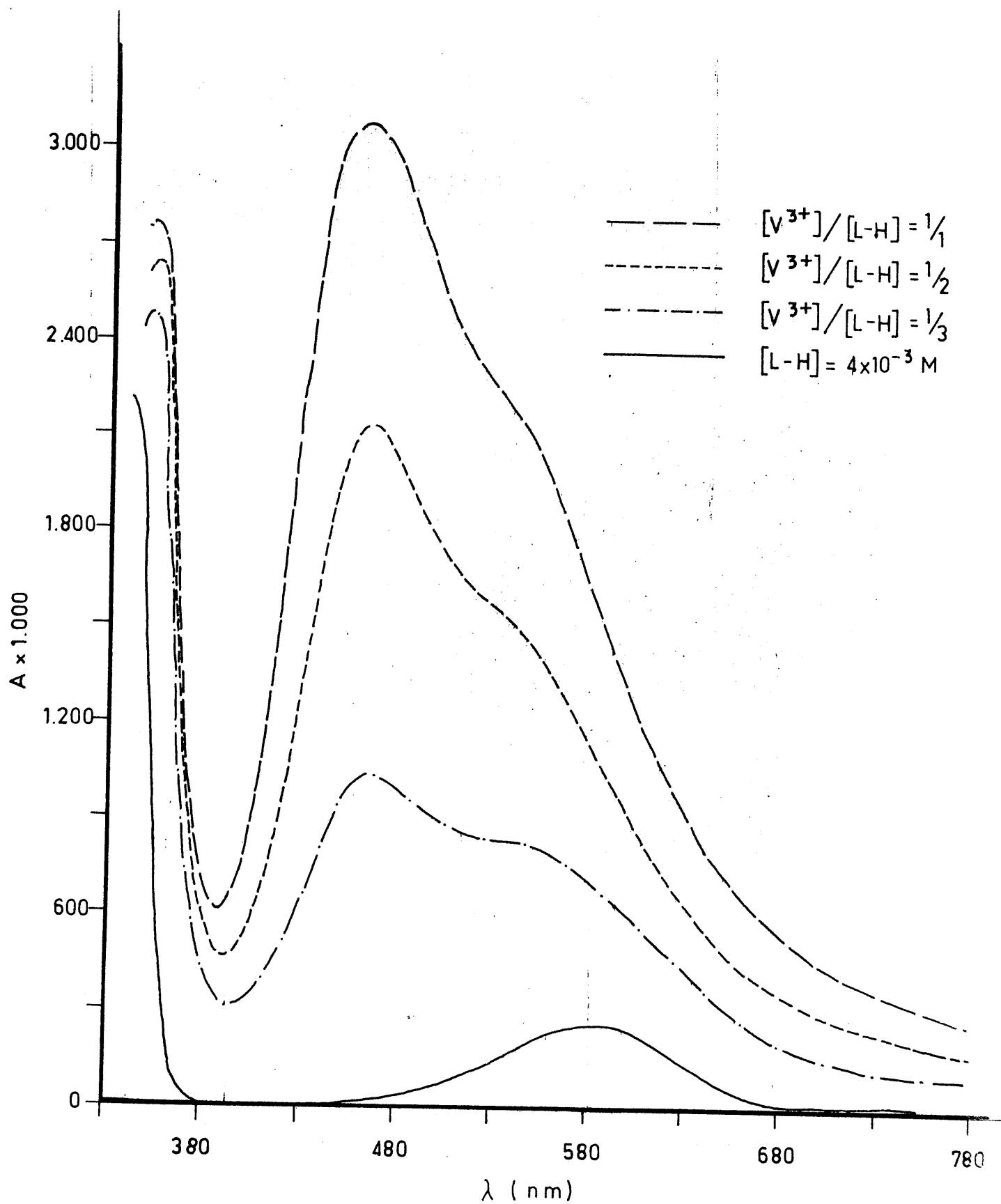


FIGURA 4. 87. - Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/V³⁺ (medio etanol)

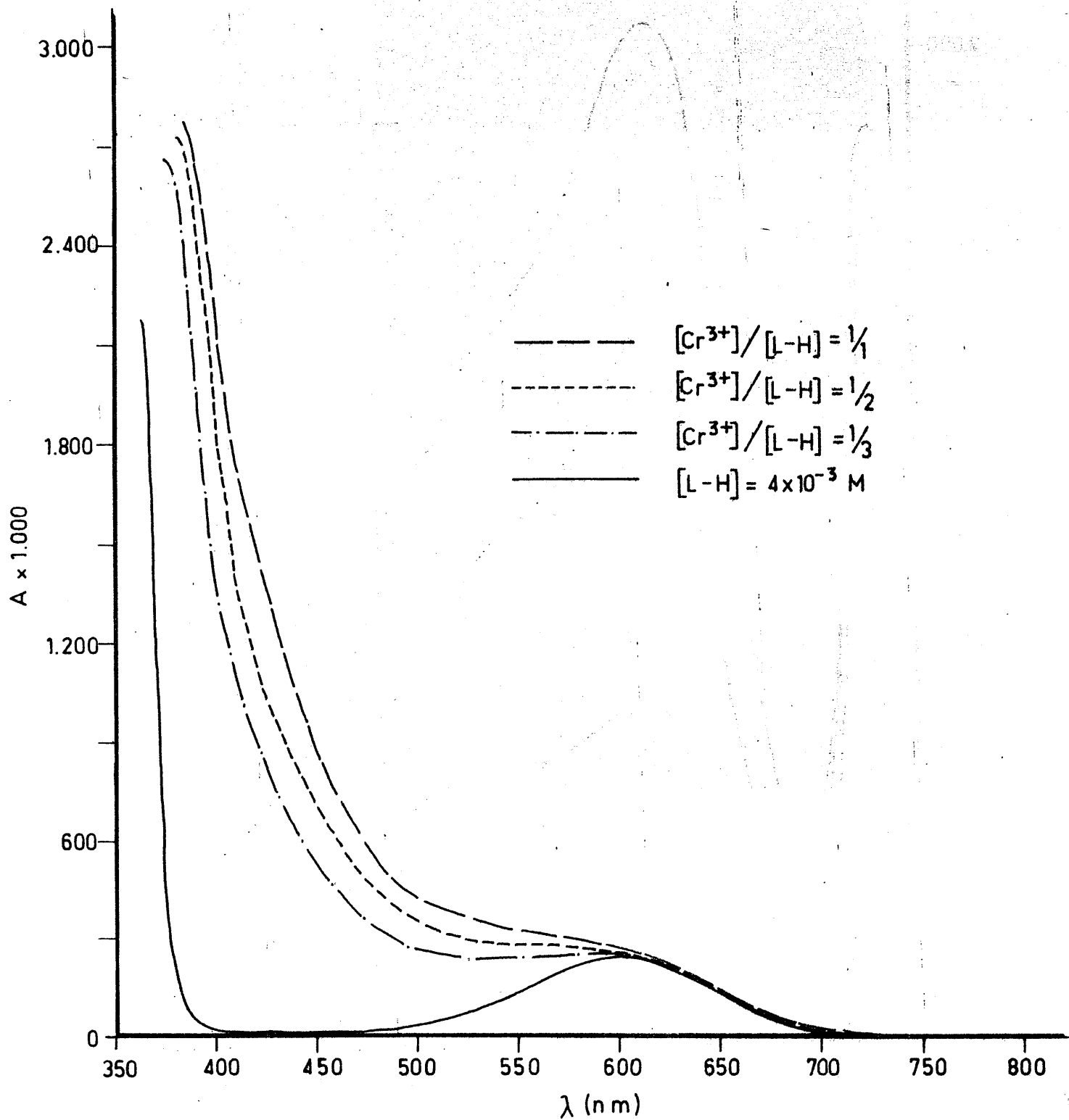


FIGURA 4.88. - Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Cr³⁺ (medio etanol)

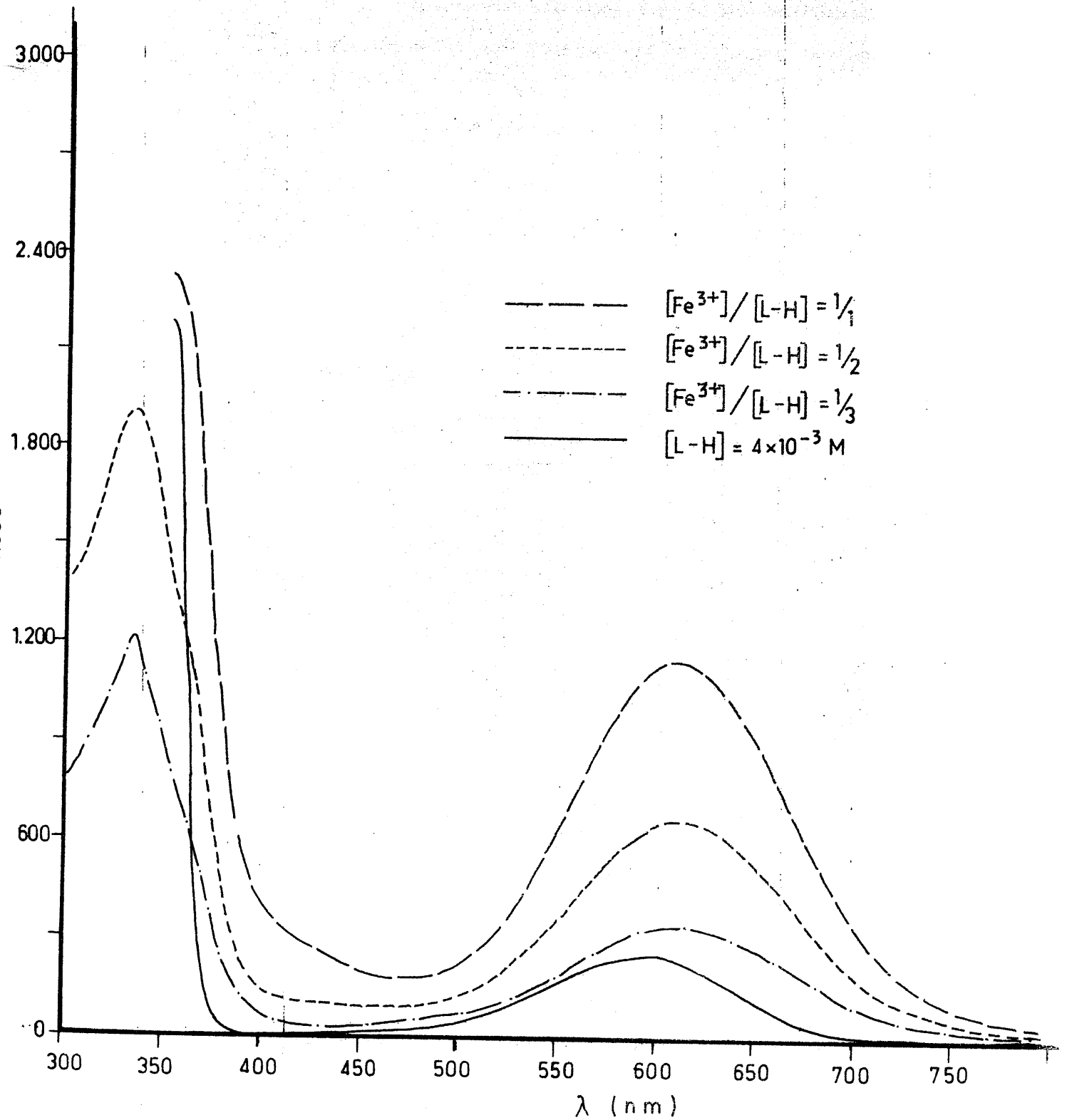


FIGURA 4. 89.- Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/ Fe^{3+} (medio etanol)

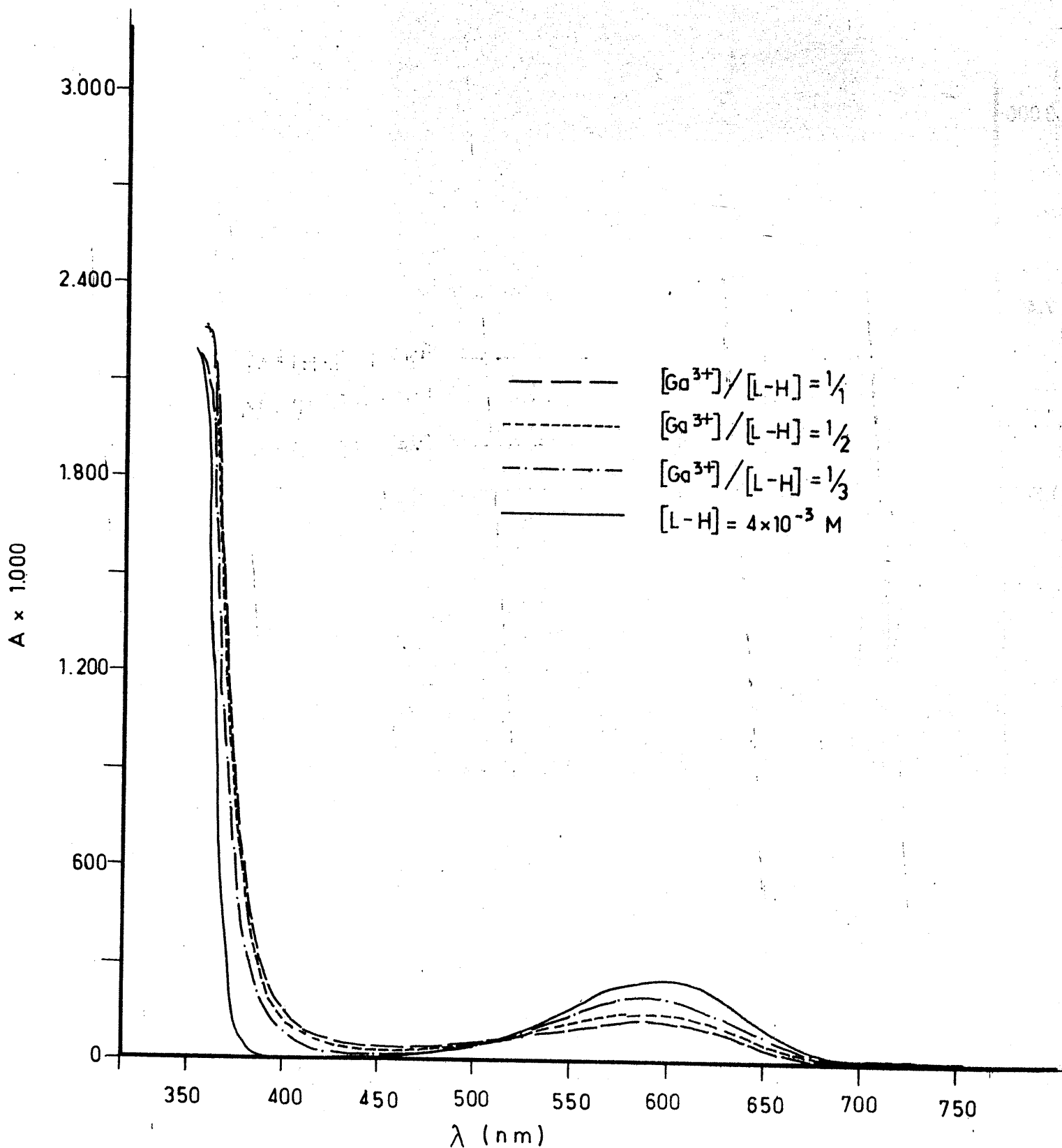


FIGURA 4.90.- Curva espectral, en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H / Ga³⁺. (medio etanol)

B. 1. - Método de Job

La utilización del método espectrofotométrico de Job, ha permitido obtener los resultados que se indican en las Tablas 4.35 a 4.44 . Dichos resultados se han representado, en forma adecuada, en las Figuras 4.91 a 4.103.

B. 2. - Método de Yoe-Jones

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del método de Yoe-Jones, aparecen indicados en las Tablas 4.45 a 4.54 , y representados en las Figuras 4.104 a 4.113.

B. 3. - Método de Harvey-Manning

La aplicación de este método a la determinación de la estequiometría de las especies complejas formadas en disolución etanólica, ha suministrado los datos que se indican en las Tablas 4.55 a 4.64 y que se representan en las Figuras 4.114 a 4.125 .

4.3.3. - Constantes de estabilidad

Para la determinación de las constantes de estabilidad de las distintas especies complejas detectadas en disolución, se han empleado el método potenciométrico propuesto por Bjerrum (60) y los métodos espectrofotométricos de Job (63) y de Yoe-Jones (67) .

TABLA 4.35

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Fe}^{2+} / \text{L-H}$.

$[\text{L-H}]$	$A \times 1000$			
	$[\text{L-H}] + [\text{Fe}^{2+}]$	$\lambda = 730\text{nm}$	$\lambda = 680\text{ nm}$	$\lambda = 468\text{ nm}$
0'0	0	0	0	0
0'1	3	7	4	4
0'2	21	51	74	74
0'3	38	99	149	149
0'4	53	139	205	205
0'5	65	169	247	247
0'6	71	182	260	260
0'7	59	152	214	214
0'8	45	119	163	163
0'9	11	38	57	57
1'0	0	0	0	0

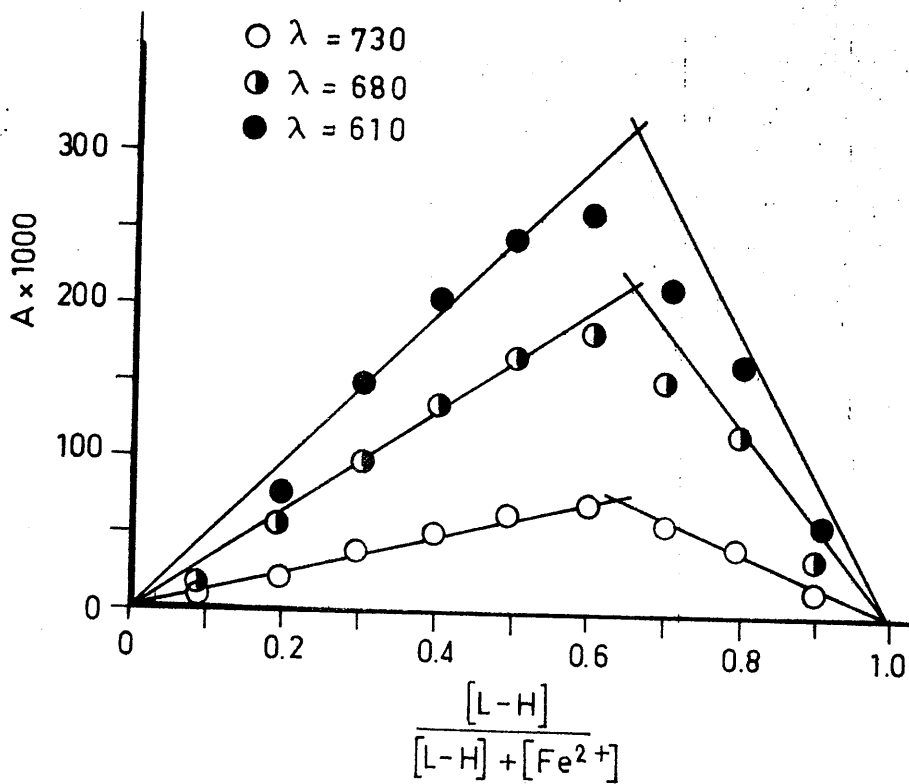


FIGURA 4.91.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el Ión Fe^{2+} y L-H en medio etanol.
 ($[L-H] + [Fe^{2+}] = 4 \times 10^{-3} M$)

TABLA 4,36

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Co}^{2+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Co}^{2+}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 554 \text{ nm}$	$\lambda = 529 \text{ nm}$	$\lambda = 494 \text{ nm}$
0'0	0	0	0
0'1	14	51	98
0'2	34	116	234
0'3	55	189	407
0'4	67	245	553
0'5	102	338	781
0'6	138	436	1042
0'7	182	545	1324
0'8	216	583	1419
0'9	85	339	890
1'0	0	0	0

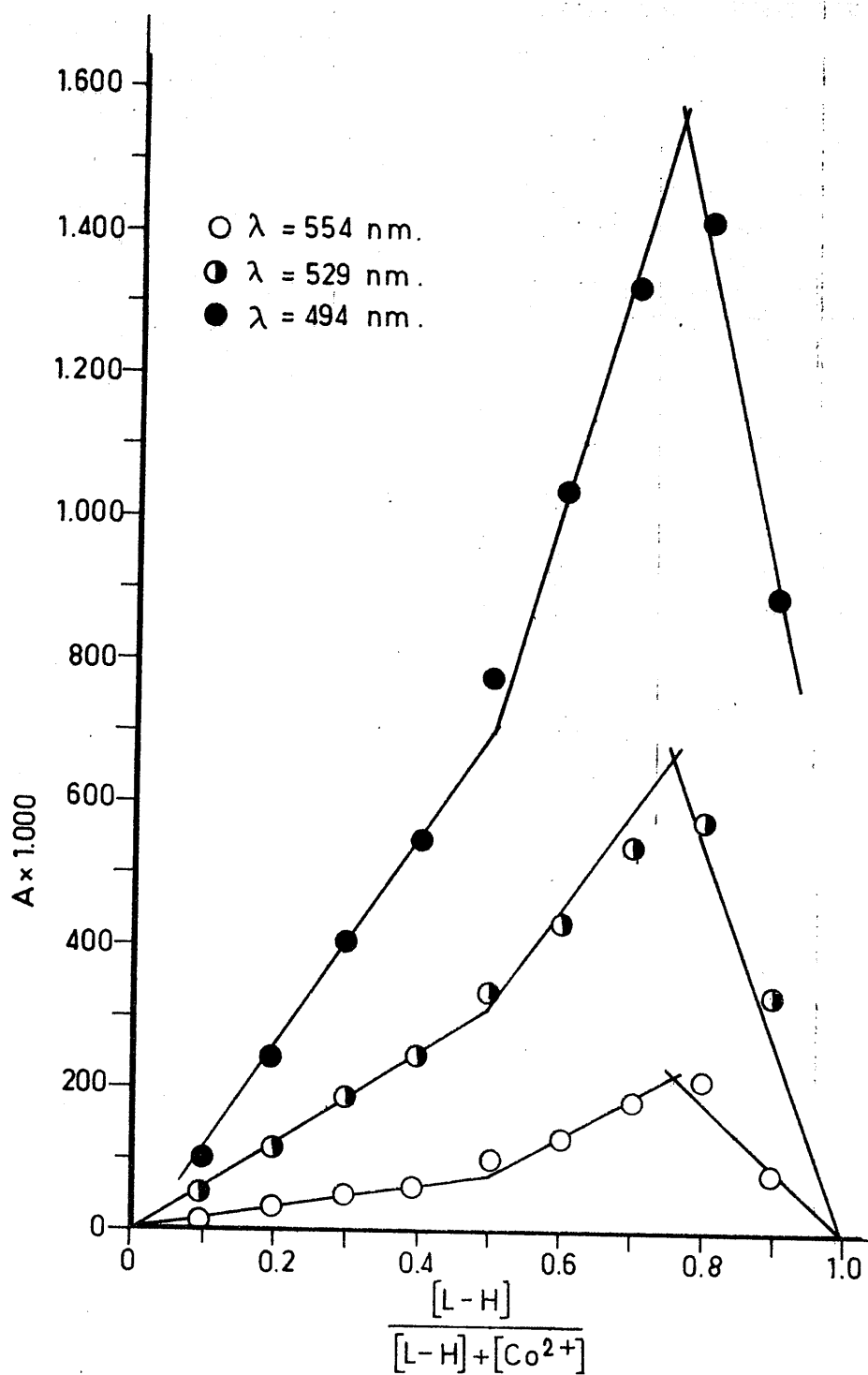


FIGURA 4. 92. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Co^{2+} y L-H en medio etanol. ($[L-H] + [Co^{2+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.37

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $Ni^{2+}/L-H$

$\frac{[L-H]}{[L-H]+[Ni^{2+}]}$	A x 1000				
	598 nm	513 nm	478 nm	448 nm	418 nm
0'0	0	0	0	0	0
0'1	- 20	15	25	28	38
0'2	- 40	29	40	53	75
0'3	- 62	47	64	85	116
0'4	- 83	70	97	130	176
0'5	-103	100	131	188	283
0'6	-121	136	175	252	405
0'7	-121	159	207	289	484
0'8	- 92	121	162	221	390
0'9	- 50	70	119	133	226
1'0	0	0	0	0	0

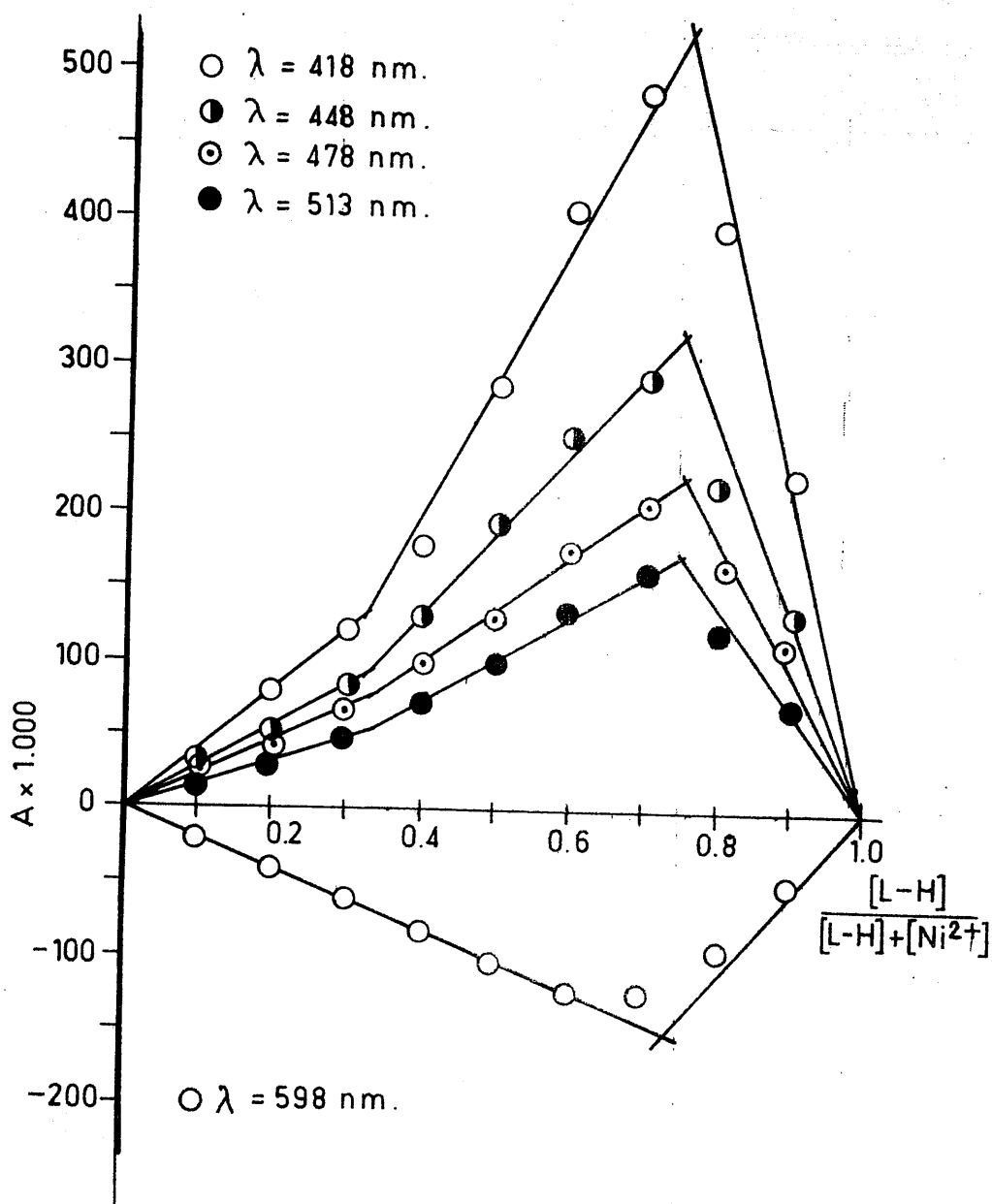


FIGURA 4.93.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ni^{2+} y L-H en medio etanol:
 $([L-H] + [Ni^{2+}]) = 4 \times 10^{-3}$ M

TABLA 4.38

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Cu}^{2+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Cu}^{2+}]}$	$A \times 1000$		
	$\lambda = 690\text{nm}$	$\lambda = 589\text{nm}$	$\lambda = 519\text{nm}$
0'0	0	0	0
0'1	46	7	33
0'2	85	12	80
0'3	121	15	137
0'4	158	26	205
0'5	195	58	302
0'6	231	112	427
0'7	239	169	524
0'8	189	169	472
0'9	104	108	286
1'0	0	0	0

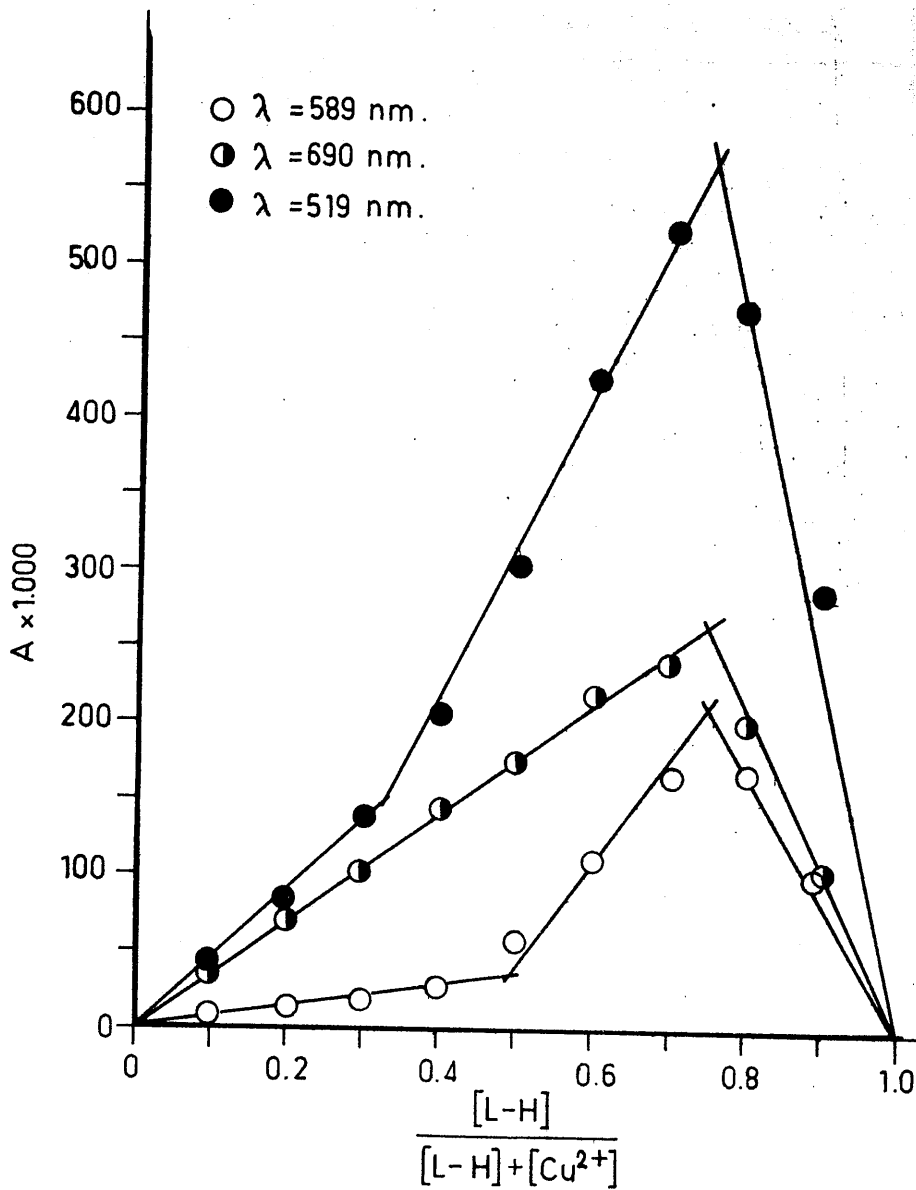


FIGURA 4. 94. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cu^{2+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Cu^{2+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.39

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTE-
QUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA
ETANOLICO $Zn^{2+} / L-H$

$\frac{[L-H]}{[L-H] + [Zn^{2+}]}$	A x 1000			
	$\lambda = 594nm$	$\lambda = 564nm$	$\lambda = 549nm$	$\lambda = 504nm$
0'0	0	0	0	0
0'1	-16	2	10	8
0'2	-25	7	19	12
0'3	-36	11	31	22
0'4	-45	12	33	23
0'5	-49	18	42	25
0'6	-47	17	41	24
0'7	-42	20	42	28
0'8	-33	15	32	22
0'9	-20	2	13	12
1'0	0	0	0	0

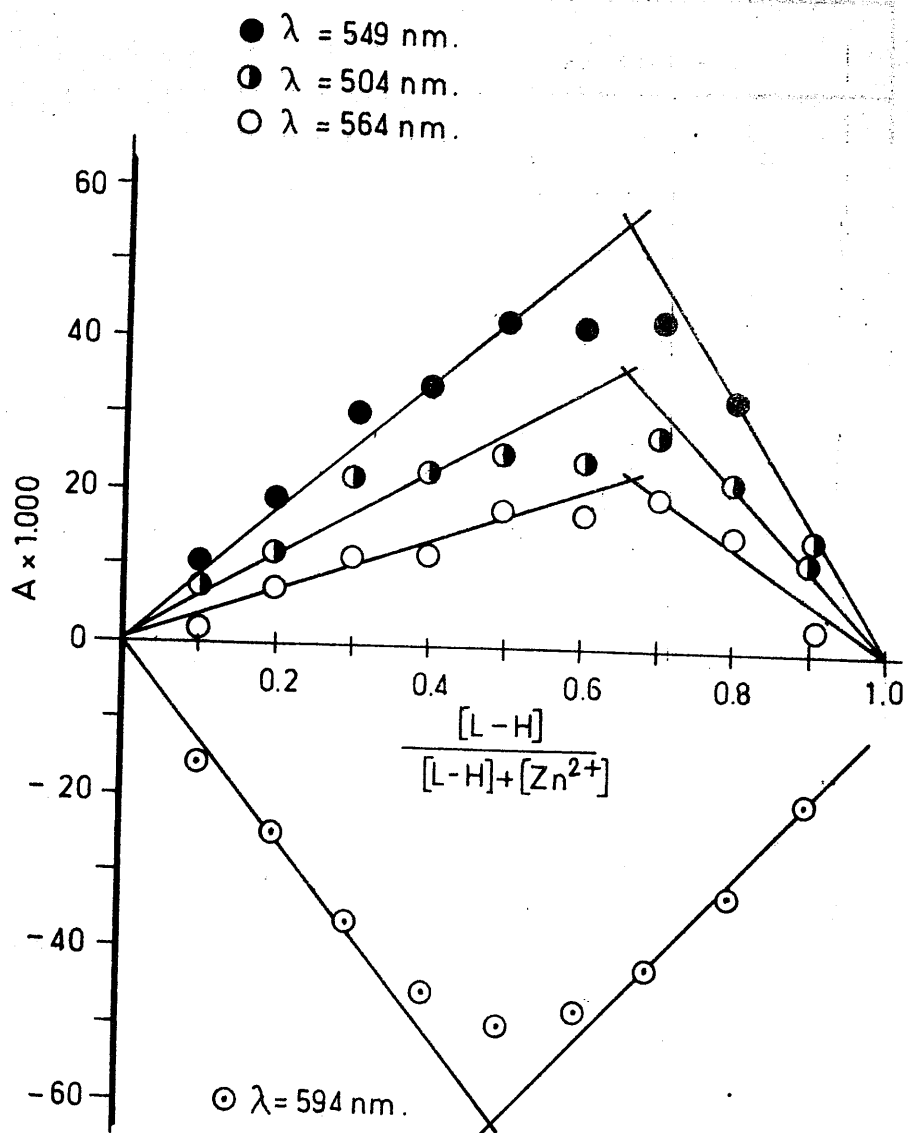
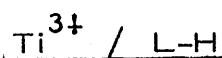


FIGURA 4.95. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Zn^{2+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Zn^{2+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.40

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTE-
QUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS EN EL SISTEMA ETANOLICO



$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Ti}^{3+}]}$	A x 1000			
	t = 0 horas		t = 24 horas	
	638 nm	608 nm	638 nm	608 nm
0'0	0	0	0	0
0'1	-15	-21	-19	- 21
0'2	-27	-38	-36	- 52
0'3	-36	-52	-49	- 71
0'4	-40	-60	-60	- 91
0'5	-48	-71	-76	-113
0'6	-52	-76	-84	-124
0'7	-39	-61	-60	-100
0'8	-21	-39	-45	- 79
0'9	- 8	-17	-36	- 62
1'0	0	0	0	0

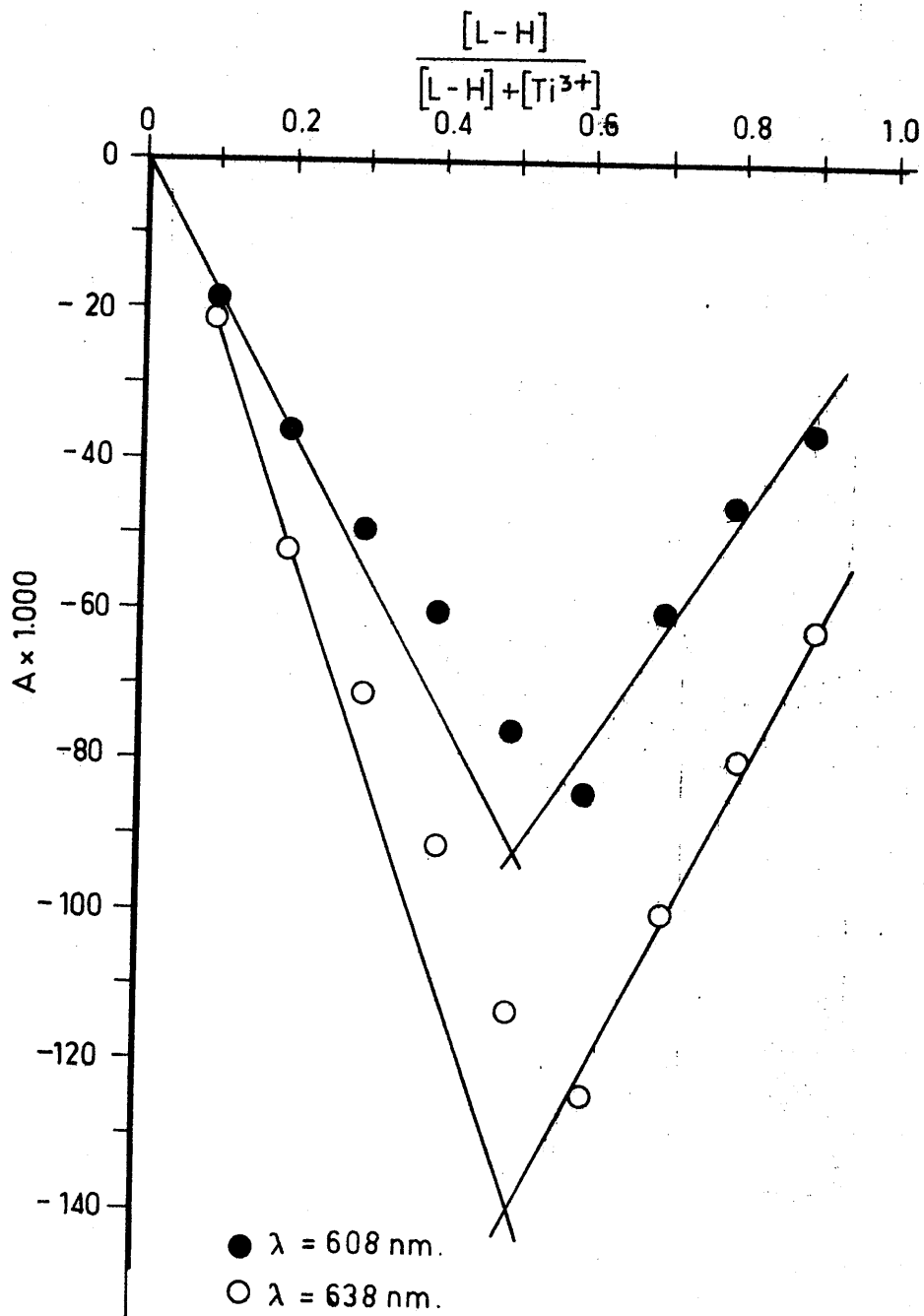


FIGURA 4.96.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ti^{3+} y L-H en medio etanol ($[\text{L-H}] + [\text{Ti}^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.41

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $V^{3+} / L-H$

$\frac{[L-H]}{[L-H] + [V^{3+}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 729nm$	$\lambda = 654nm$	$\lambda = 604nm$
0'0	0	0	0
0'1	32	22	0
0'2	56	110	179
0'3	71	198	358
0'4	112	264	479
0'5	155	306	546
0'6	142	263	472
0'7	117	209	375
0'8	66	116	215
0'9	21	35	64
1'0	0	0	0

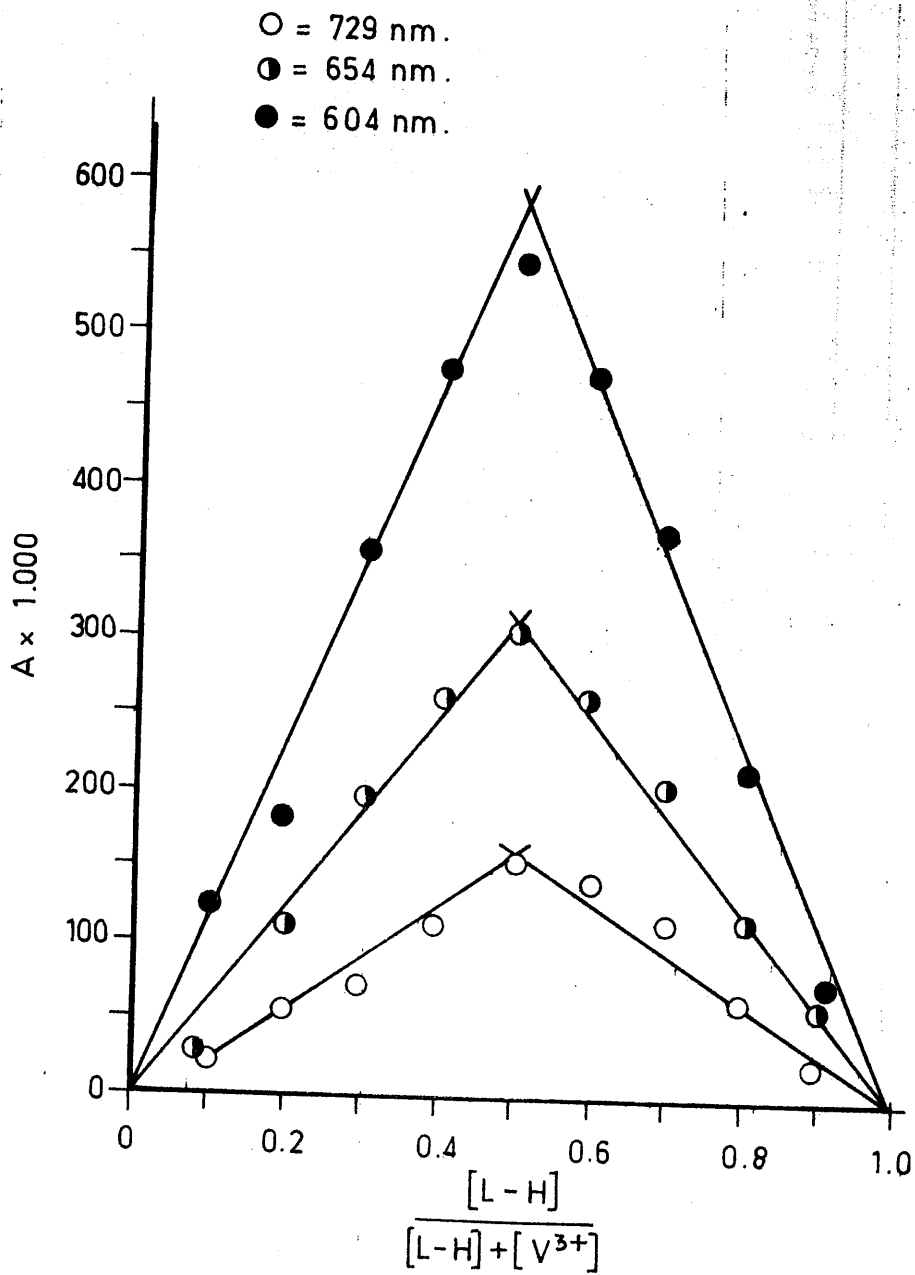


FIGURA 4. 97.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión V^{3+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [V^{3+}] = 4 \times 10^{-3} M$)

TABLA 4.42

Aplicación del método de Job a la determinación de las estequiometrias de las especies complejas presentes en el sistema etanólico $\text{Cr}^{3+} / \text{L-H}$

$[\text{L-H}]$	A x 1000											
	t = 0 horas				t = 6 horas				t = 24 horas			
	$\lambda=554\text{nm}$	$\lambda=529\text{nm}$	$\lambda=494\text{nm}$	$\lambda=429\text{nm}$	$\lambda=554\text{nm}$	$\lambda=529\text{nm}$	$\lambda=494\text{nm}$	$\lambda=429\text{nm}$	$\lambda=554\text{nm}$	$\lambda=529\text{nm}$	$\lambda=494\text{nm}$	$\lambda=429\text{nm}$
0'0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0'1	27	52	95	232	10	34	58	149	0	14	24	68
0'2	52	99	170	420	35	75	125	306	17	35	51	133
0'3	65	132	224	564	57	117	193	462	19	55	87	189
0'4	68	147	250	637	68	147	240	584	21	76	117	247
0'5	75	153	264	685	91	159	288	721	37	104	159	346
0'6	69	143	244	632	88	176	262	712	46	122	185	414
0'7	51	121	209	548	79	163	263	667	45	126	199	460
0'8	36	89	160	405	64	125	202	510	29	98	157	373
0'9	19	53	96	239	36	73	113	269	9	52	90	216
1'0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

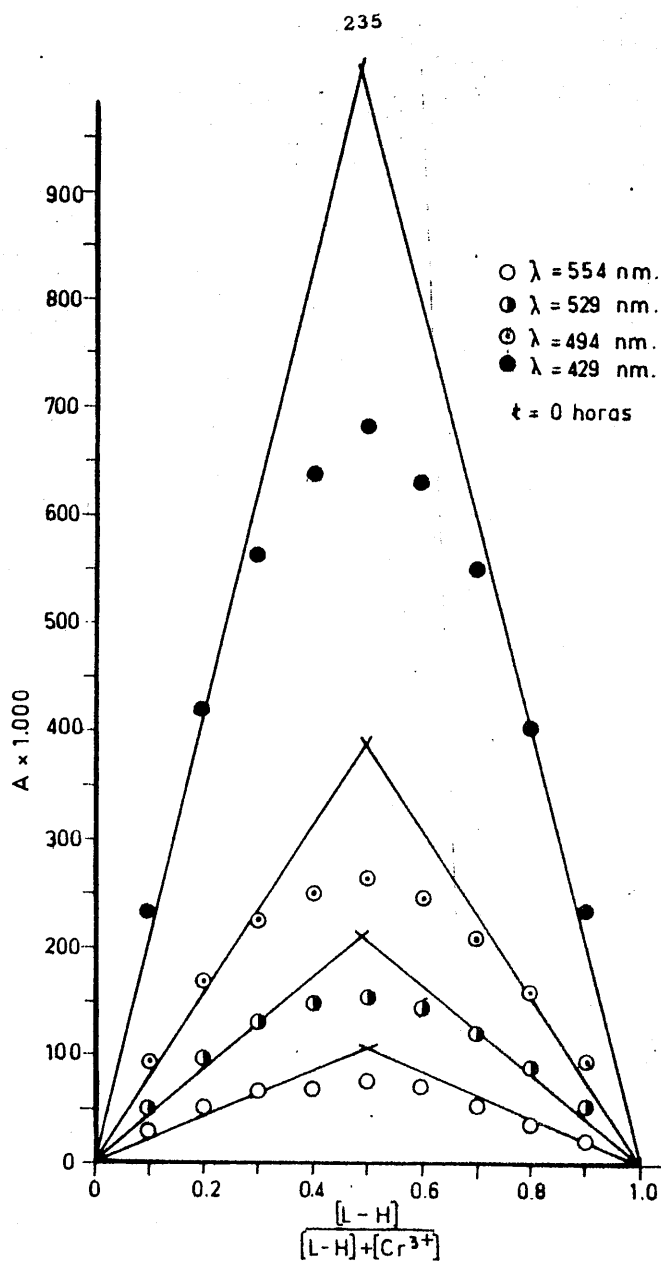


FIGURA 4. 98. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cr^{3+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Cr^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$), $t = 0 \text{ horas}$

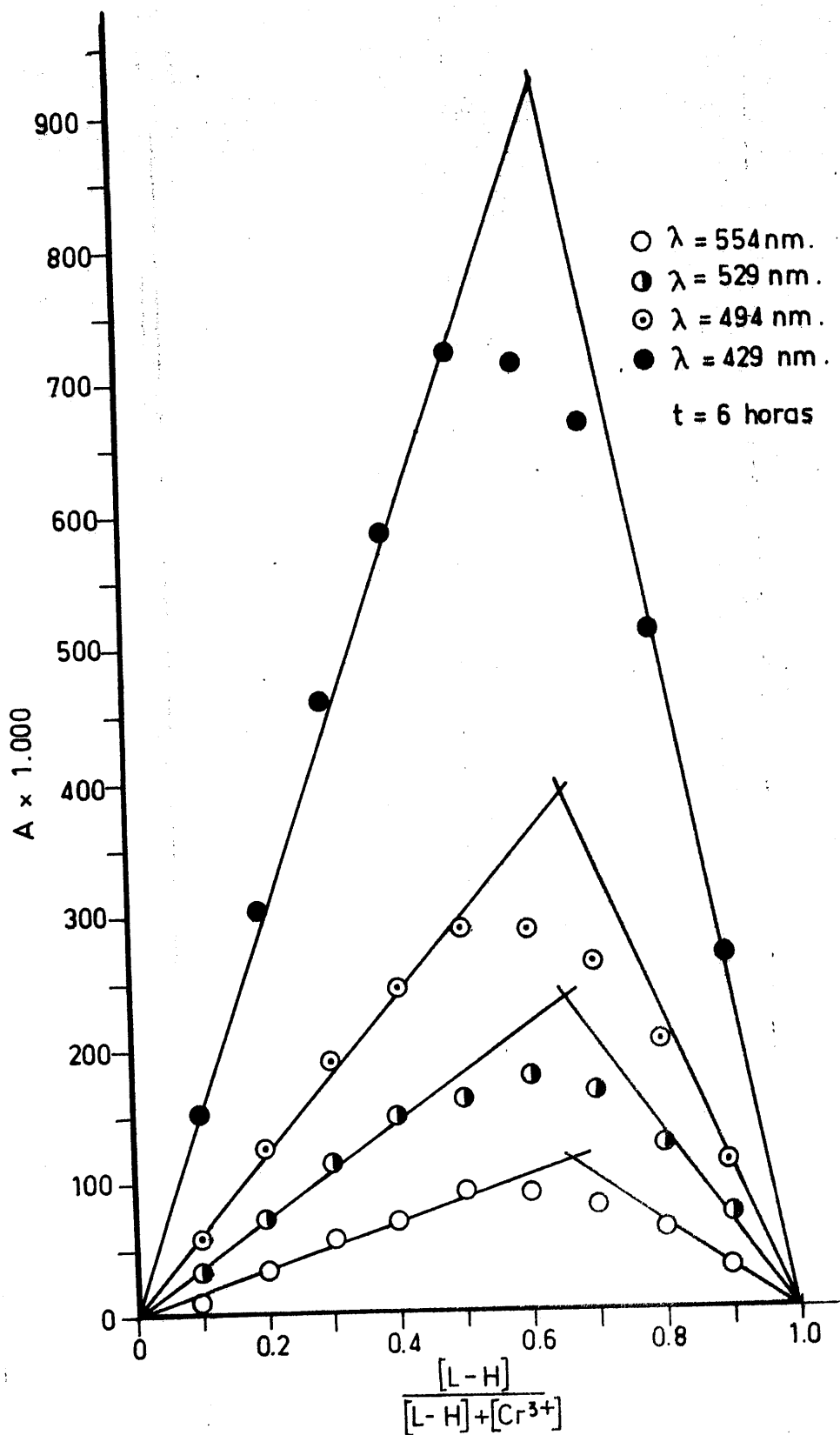


FIGURA 4.99. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cr^{3+} y L-H en medio etanol ($[\text{L-H}] + [\text{Cr}^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$). $t = 6 \text{ horas}$

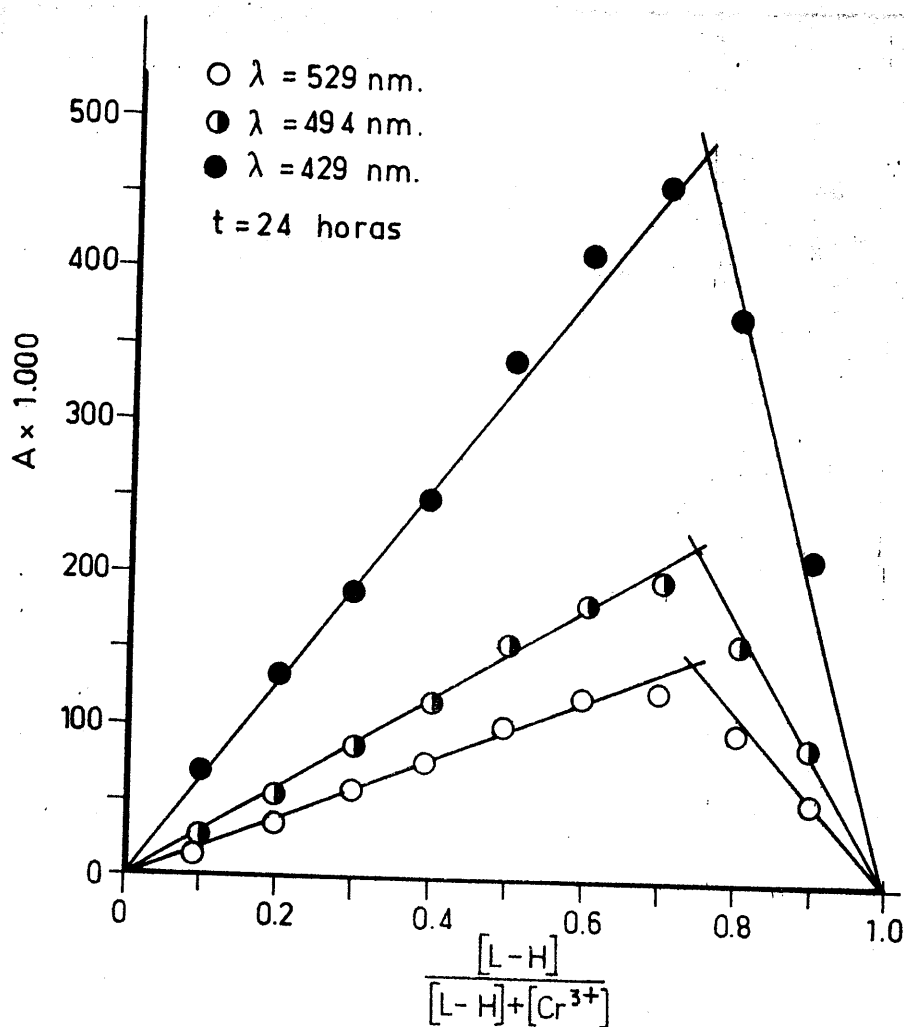


FIGURA 4.100.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cr^{3+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Cr^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$). t = 24 horas.

TABLA 4.43

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Fe}^{3+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Fe}^{3+}]}$	A x 1000			
	$\lambda = 695\text{nm}$	$\lambda = 650\text{nm}$	$\lambda = 610\text{nm}$	$\lambda = 535\text{nm}$
0'0	0	0	0	0
0'1	34	74	90	39
0'2	119	280	347	138
0'3	255	607	756	290
0'4	433	1049	1311	500
0'5	586	1415	1763	678
0'6	736	1779	2205	858
0'7	903	2162	2664	1047
0'8	962	2304	2809	1118
0'9	396	942	1163	450
1'0	0	0	0	0

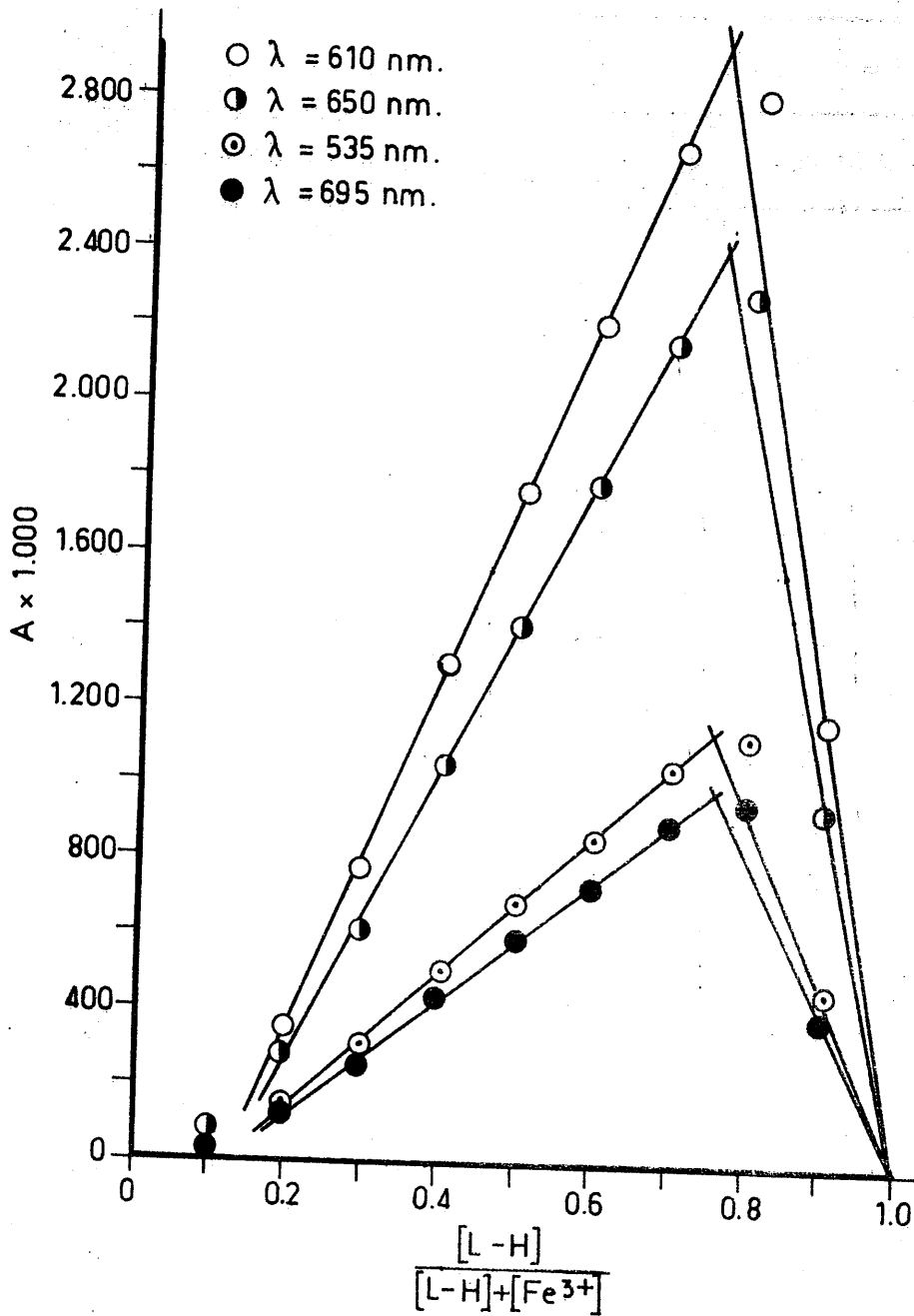


FIGURA 4.101.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Fe^{3+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Fe^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$)

TABLA 4.44

APLICACION DEL METODO DE JOB A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Ga}^{3+} / \text{L-H}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Ga}^{3+}]}$	A x 1000					
	t = 0 horas			t = 162 horas		
	$\lambda = 633\text{nm}$	$\lambda = 603\text{nm}$	$\lambda = 388\text{nm}$	$\lambda = 633\text{nm}$	$\lambda = 603\text{nm}$	$\lambda = 388\text{nm}$
0'0	0	0	0	0	0	0
0'1	-19	-24	21	-21	-29	3
0'2	-29	-38	43	-35	-46	14
0'3	-40	-53	51	-52	-66	16
0'4	-44	-56	88	-68	-99	21
0'5	-59	-78	54	-80	-106	28
0'6	-57	-72	77	-92	-122	27
0'7	-53	-69	74	-92	-120	29
0'8	-52	-64	49	-93	-120	29
0'9	-35	-42	35	-59	-74	18
1'0	0	0	0	0	0	0

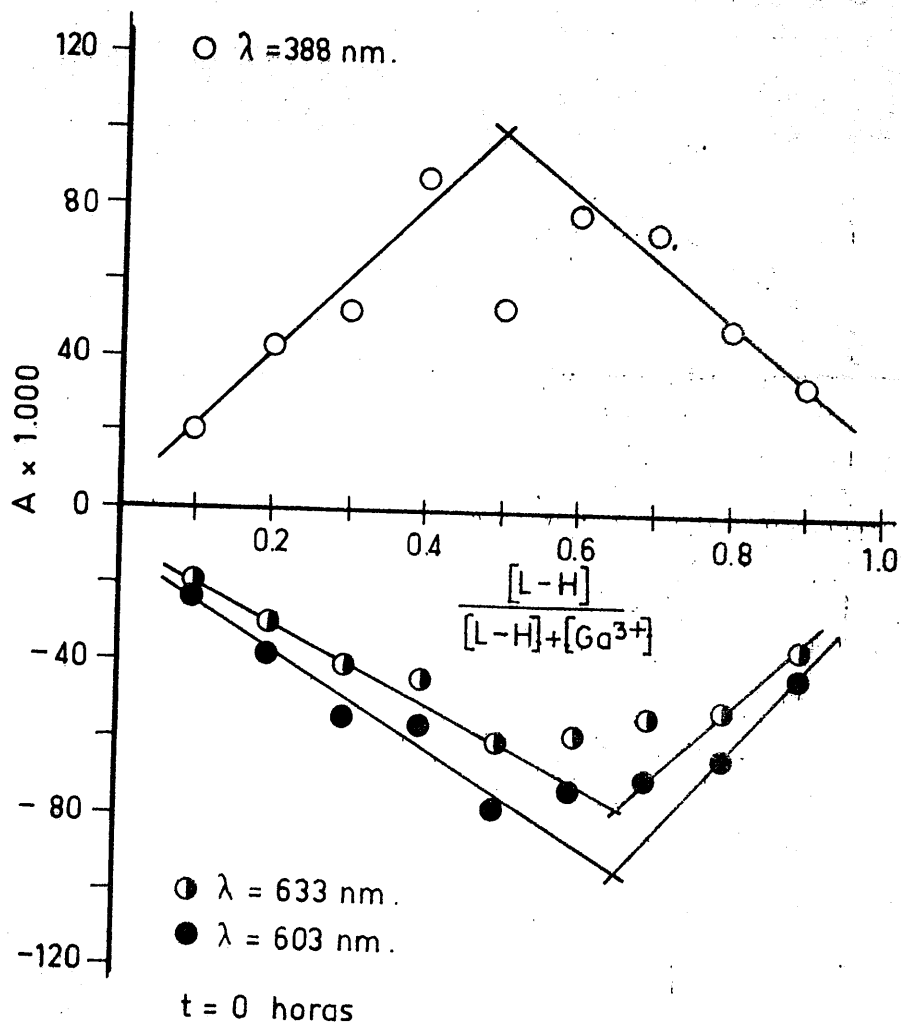


FIGURA 4.102.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ga^{3+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Ga^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$). t = 0 horas

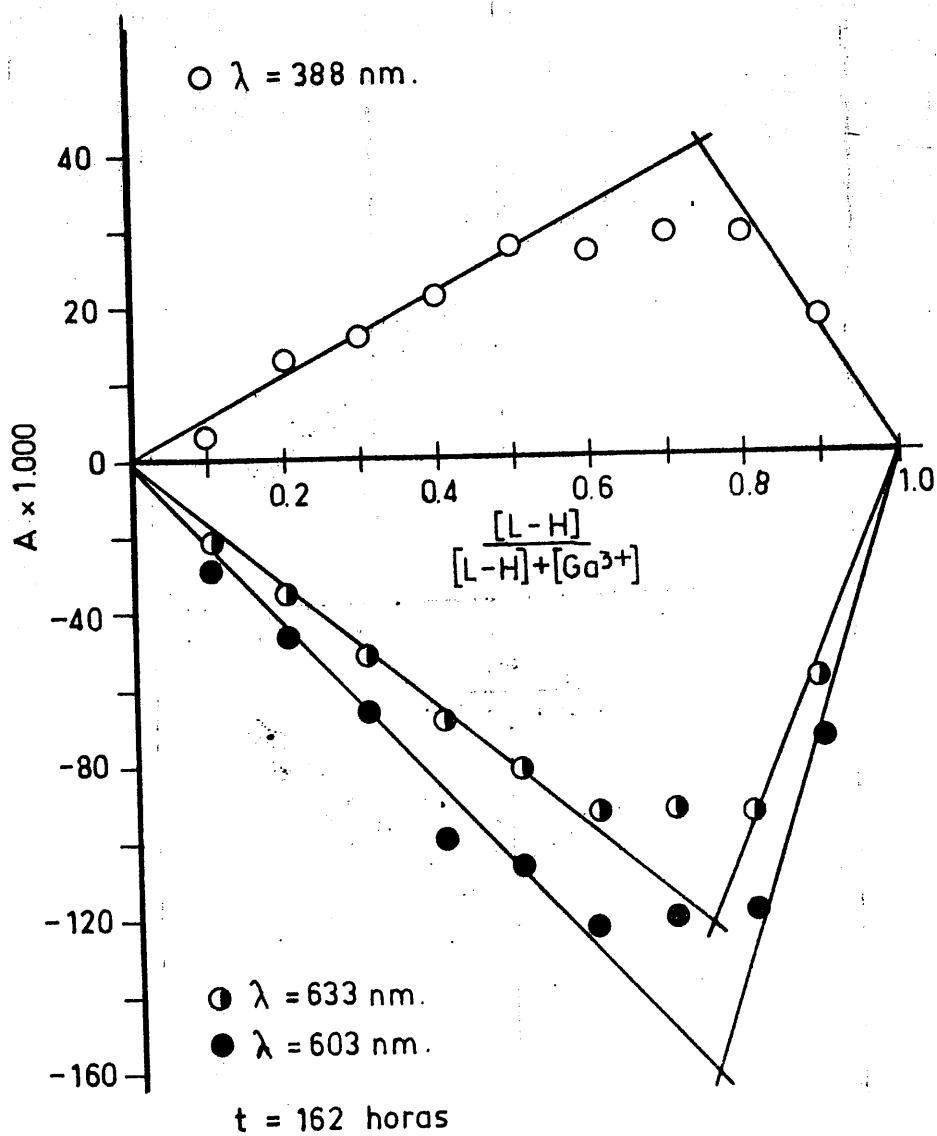


FIGURA 4.103.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ga^{3+} y L-H en medio etanol ($[L-H] + [Ga^{3+}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$). $t = 162 \text{ horas}$

TABLA 4.45

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$

$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000
	$\lambda_3 = 468 \text{ nm}$
0'00	0.
0'10	30
0'15	41
0'20	53
0'25	60
0'30	71
0'35	73
0'40	74
0'50	77
0'60	81
0'80	86
1'00	91
1'20	94

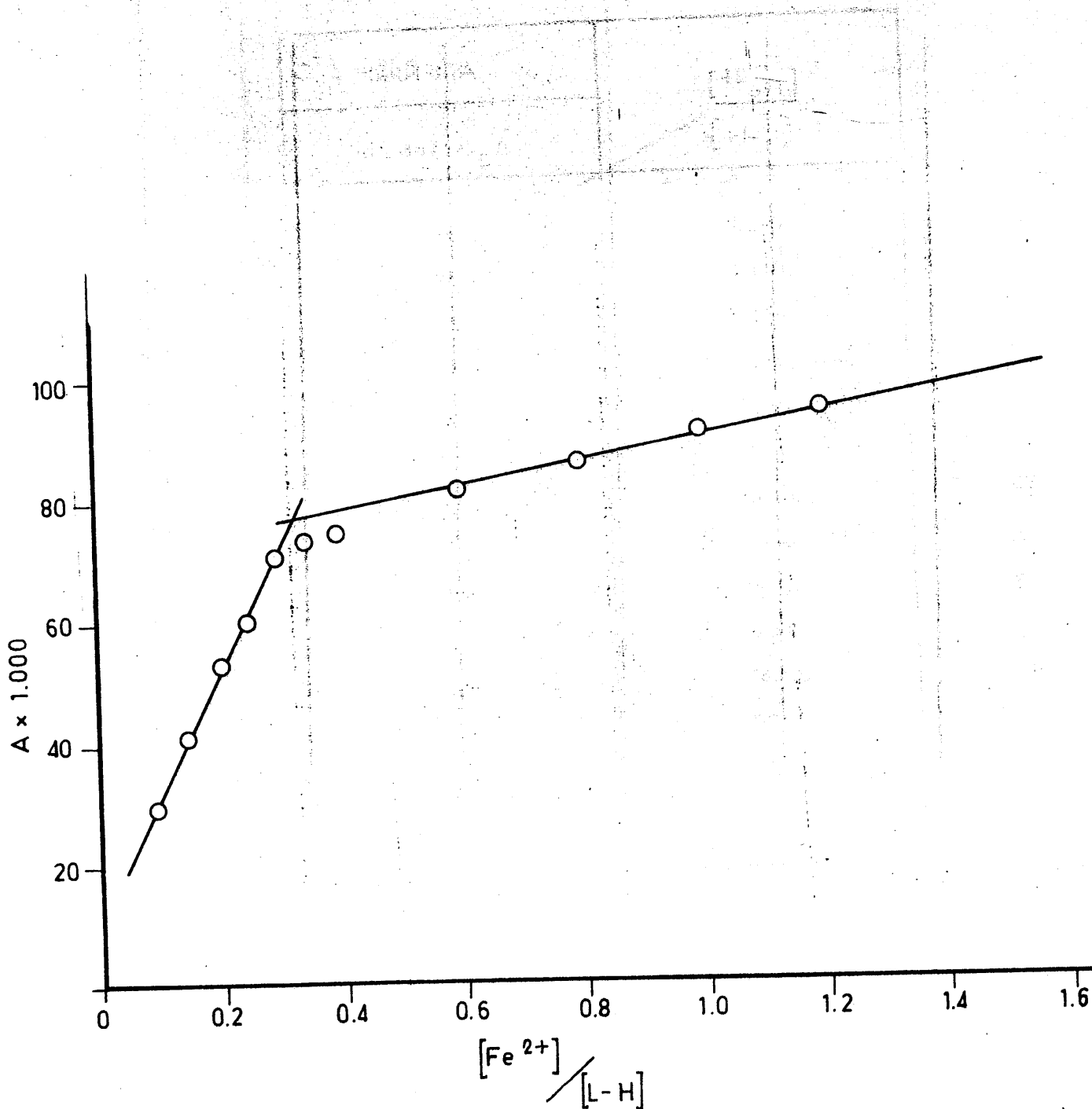
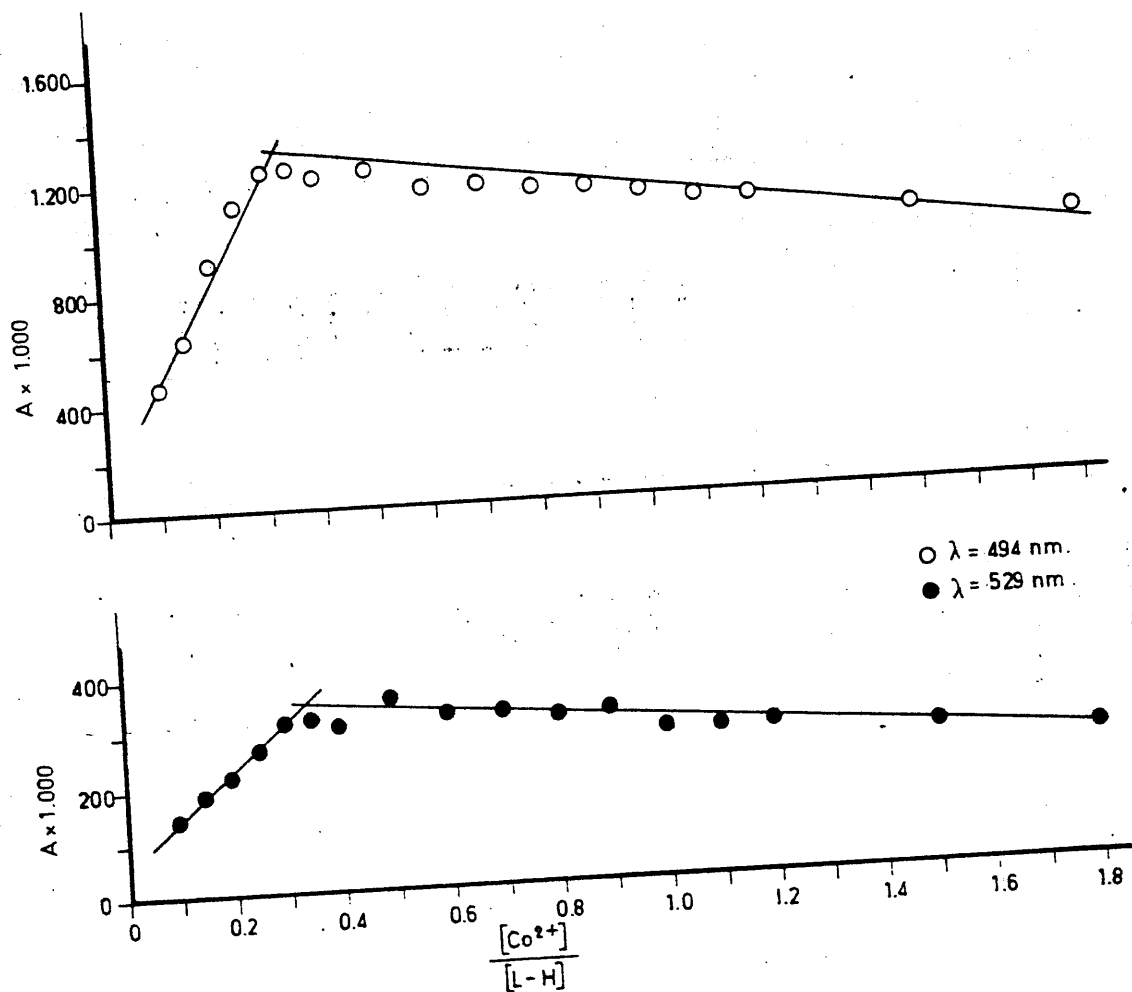


FIGURA 4.104.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Fe^{2+}/L-H$ en medio etanol. $[L-H] = 4 \times 10^{-4} M$

TABLA 4.46

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Co}^{2+} / \text{L-H}$

$[\text{Co}^{2+}] / [\text{L-H}]$	A x 1000	
	$\lambda = 529 \text{ nm}$	$\lambda = 494 \text{ nm}$
0'00	0	0
0'10	146	475
0'15	184	637
0'20	216	925
0'25	268	1118
0'30	313	1223
0'35	317	1233
0'40	303	1209
0'50	353	1238
0'60	319	1154
0'70	322	1149
0'80	299	1134
0'90	312	1127
1'00	271	1109
1'10	271	1083
1'20	275	1075
1'60	254	1020
1'80	240	969



246

FIGURA 4.105.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Co^{2+}/L-H$ en medio etanol. $[L-H] = 4 \times 10^{-3} M$

TABLA 4.47

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Ni}^{2+} / \text{L-H}$

$[\text{Ni}^{2+}] / [\text{L-H}]$	A x 1000		
	$\lambda = 598\text{nm}$	$\lambda = 513 \text{ nm}$	$\lambda = 478 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'05	- 31	56	84
0'10	- 49	68	103
0'15	- 81	78	148
0'20	-102	93	174
0'25	-114	126	206
0'30	-138	147	233
0'35	-148	167	263
0'40	-159	181	282
0'50	-173	171	284
0'60	-185	176	286
0'80	-195	168	267
1'00	-199	145	246
1'20	-203	120	228
1'40	-203	119	207
1'60	-203	106	199

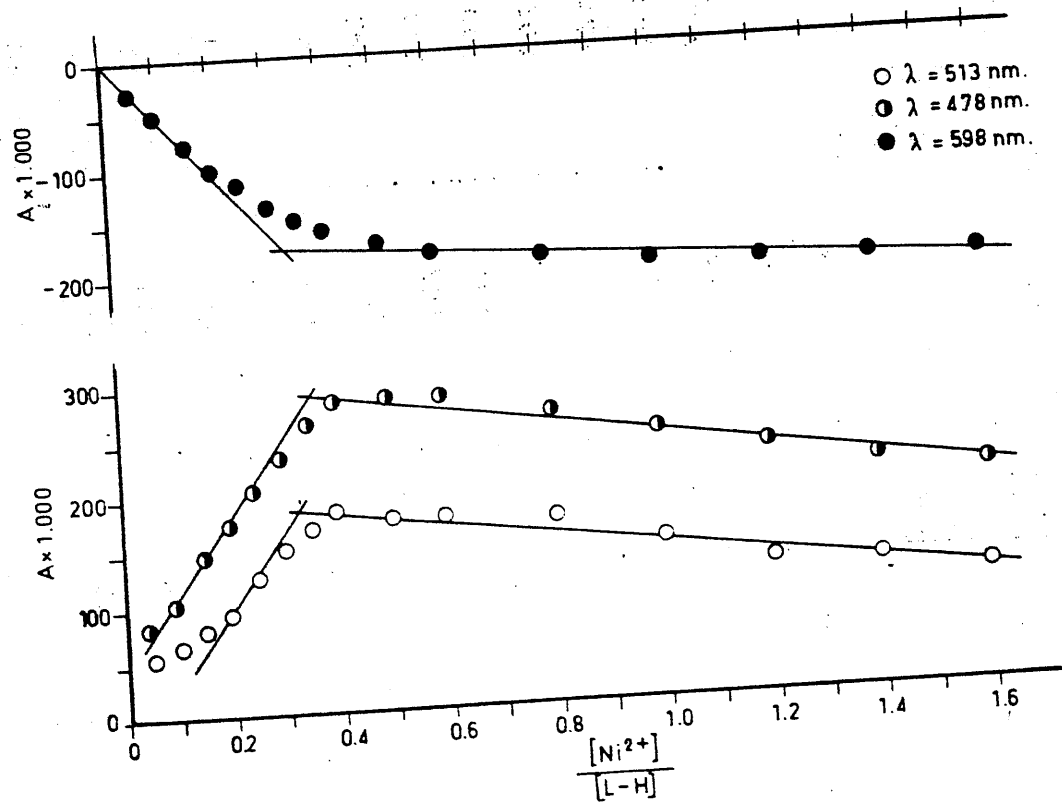
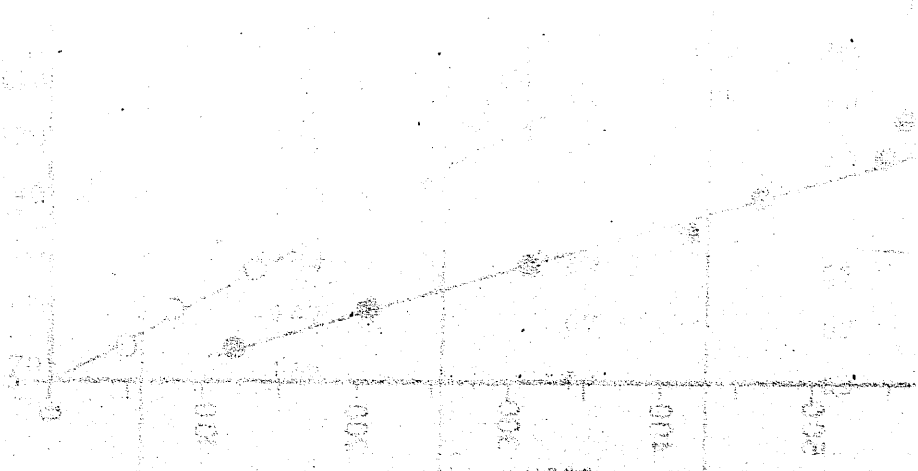


FIGURA 4.106.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ en medio etanol. $[\text{L-H}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$

TARIFA 4.48

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Cu}^{2+} / \text{L-H}$

$[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}]$	A x 1000	
	$\lambda = 690 \text{ nm}$	$\lambda = 519 \text{ nm}$
0'00	0	0
0'05	52	120
0'10	82	207
0'15	136	314
0'20	167	418
0'25	211	467
0'30	260	548
0'35	278	560
0'40	301	578
0'50	322	566
0'60	310	506
0'80	310	499
0'90	295	486
1'00	299	473
1'20	297	430
1'40	303	386



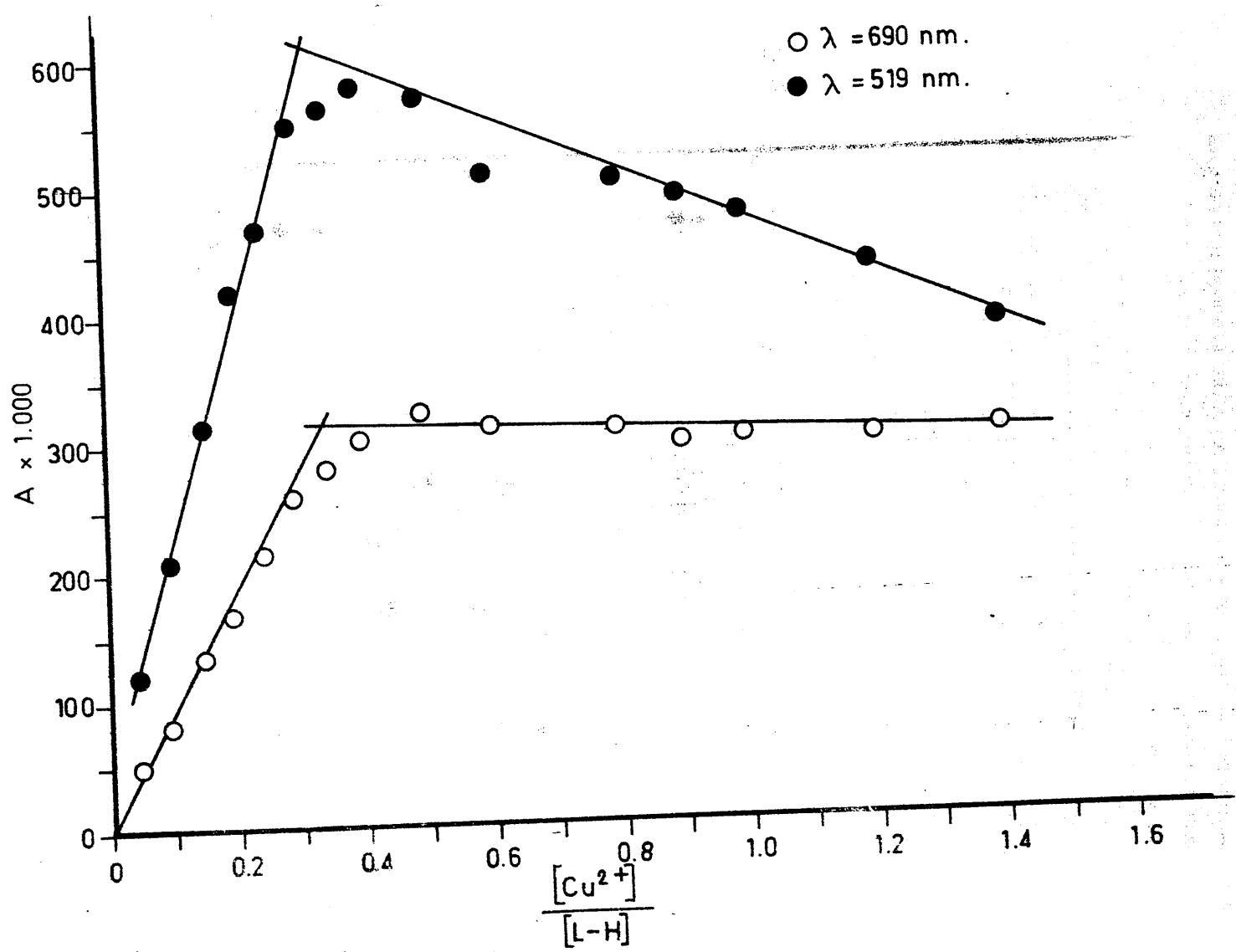


FIGURA 4.107.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Cu^{2+}/L-H$ en medio etanol. $[L-H] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$

TABLA 4.45

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $Zn^{2+}/L-H$

$[Zn^{2+}]/[L-H]$	A x 1000		
	$\lambda = 594 \text{ nm}$	$\lambda = 549 \text{ nm}$	$\lambda = 504 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'10	- 12	17	12
0'20	- 32	31	25
0'30	- 53	42	37
0'40	- 61	48	41
0'50	- 73	56	50
0'60	- 85	54	49
0'70	- 92	61	56
0'80	-103	62	56
0'90	-112	62	56
1'00	-117	67	60
1'10	-119	74	64
1'20	-126	69	64
1'30	-133	67	64
1'40	-138	68	64
1'50	-142	69	67
1'60	-147	67	67
1'70	-152	64	69

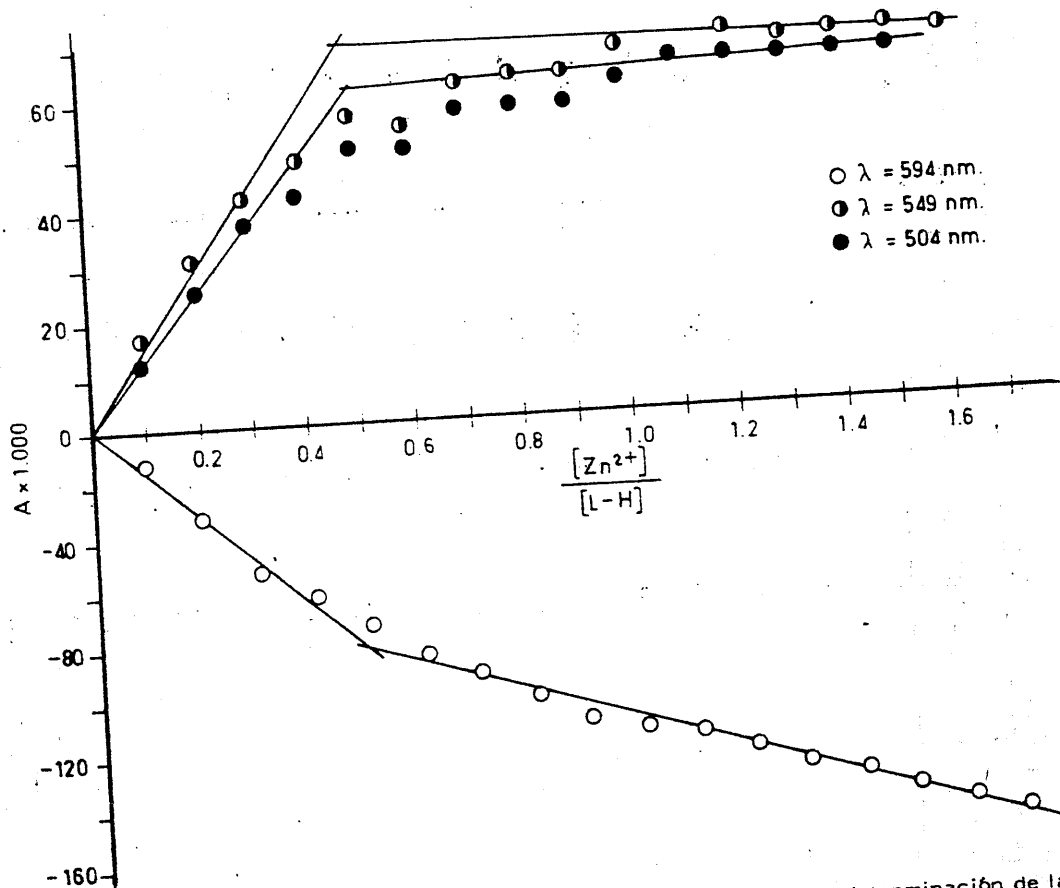


FIGURA 4.108.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Zn^{2+}/L-H$ en medio etanol. $[L-H] = 4 \times 10^{-3} M$

TAULA 4.50

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $Ti^{3+}/L-H$

$[Ti^{3+}]/[L-H]$	A x 1000	
	$\lambda = 638 \text{ nm}$	$\lambda = 608 \text{ nm}$
0'00	0	0
0'10	- 74	-133
0'15	- 87	-164
0'20	-110	-191
0'25	-142	-237
0'30	-147	-249
0'35	-148	-250
0'40	-149	-252
0'45	-149	-250
0'50	-149	-253
0'55	-149	-250
0'60	-149	-251
0'70	-149	-250
0'80	-149	-251
0'90	-149	-251
1'00	-148	-251
1'10	-149	-250
1'20	-148	-251
1'30	-149	-249
1'50	-148	-249

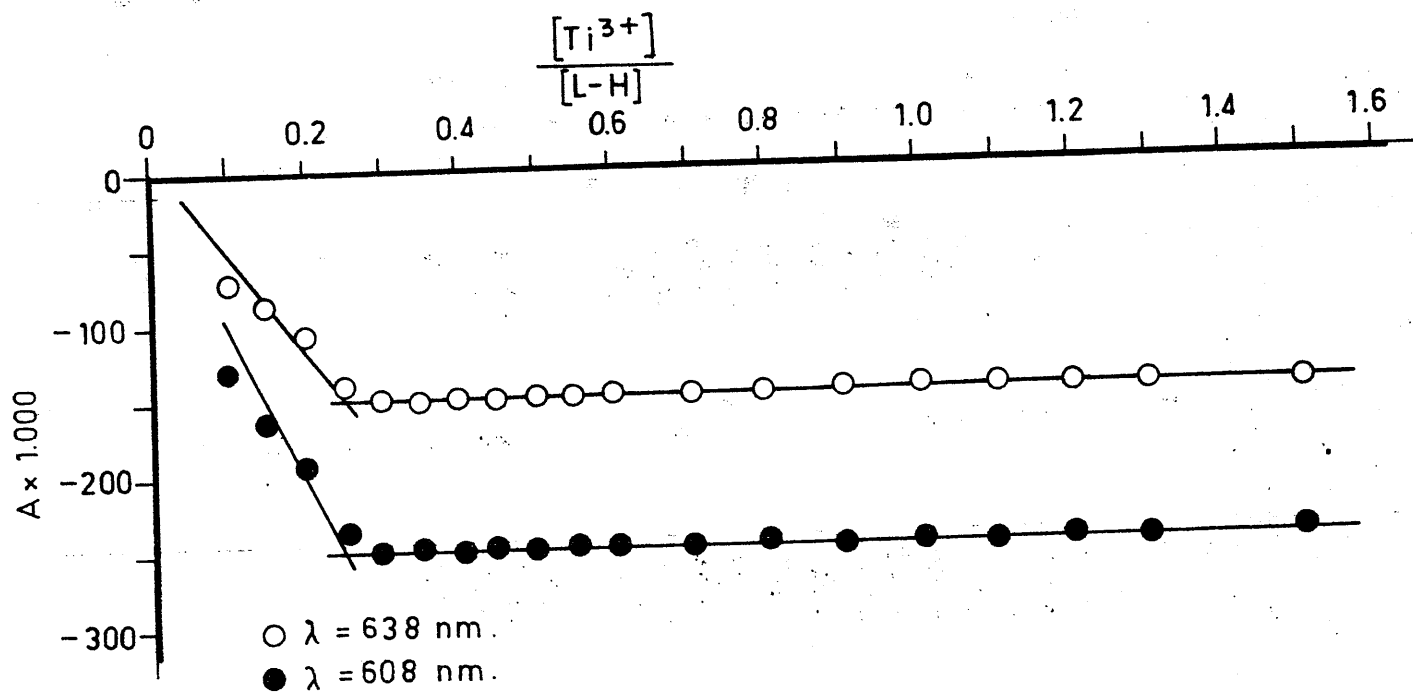


FIGURA 4.109.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Ti^{3+}/L-H$ en medio etanol. $[L-H] = 4 \times 10^{-3} M$

TABLA 4.51

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN EL SISTEMA ETANOLICO $V^{3+} / L-H$

$[V^{3+}]/[L-H]$	A x 1000		
	$\lambda = 729 \text{ nm}$	$\lambda = 654 \text{ nm}$	$\lambda = 604 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'10	—	—	—
0'20	—	—	—
0'30	28	25	60
0'40	41	49	102
0'50	54	98	184
0'60	92	148	284
0'70	112	190	344
0'80	141	242	472
0'90	163	262	509
1'00	169	314	595
1'10	176	319	621
1'20	179	364	657
1'30	184	380	680
1'40	180	400	714
1'50	182	416	707

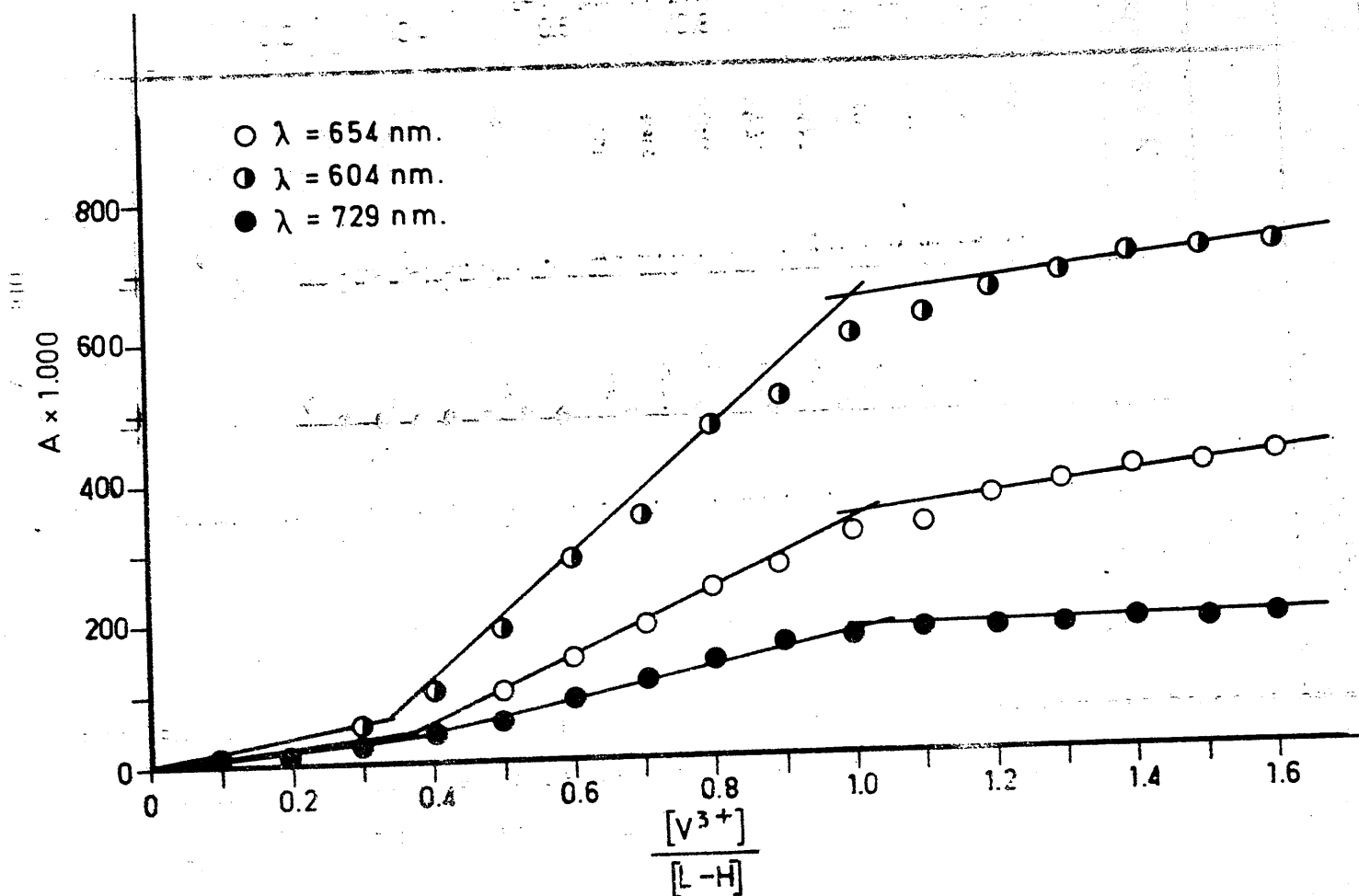


FIGURA 4.110.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $V^{3+}/L-H$ en medio etanol $[L-H] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$

TABLA 4.52

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$

$[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L-H}]$	A x 1000		
	$\lambda = 529 \text{ nm}$	$\lambda = 494 \text{ nm}$	$\lambda = 429 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'10	96	130	278
0'15	114	148	324
0'20	121	183	401
0'25	132	205	449
0'30	152	236	511
0'35	175	267	566
0'40	186	280	589
0'45	196	292	621
0'50	201	306	611
0'60	205	314	628
0'70	213	324	638
0'80	212	324	634
0'90	206	321	622
1'00	193	299	557
1'10	186	292	556
1'20	178	281	540
1'30	161	267	511
1'50	156	272	504

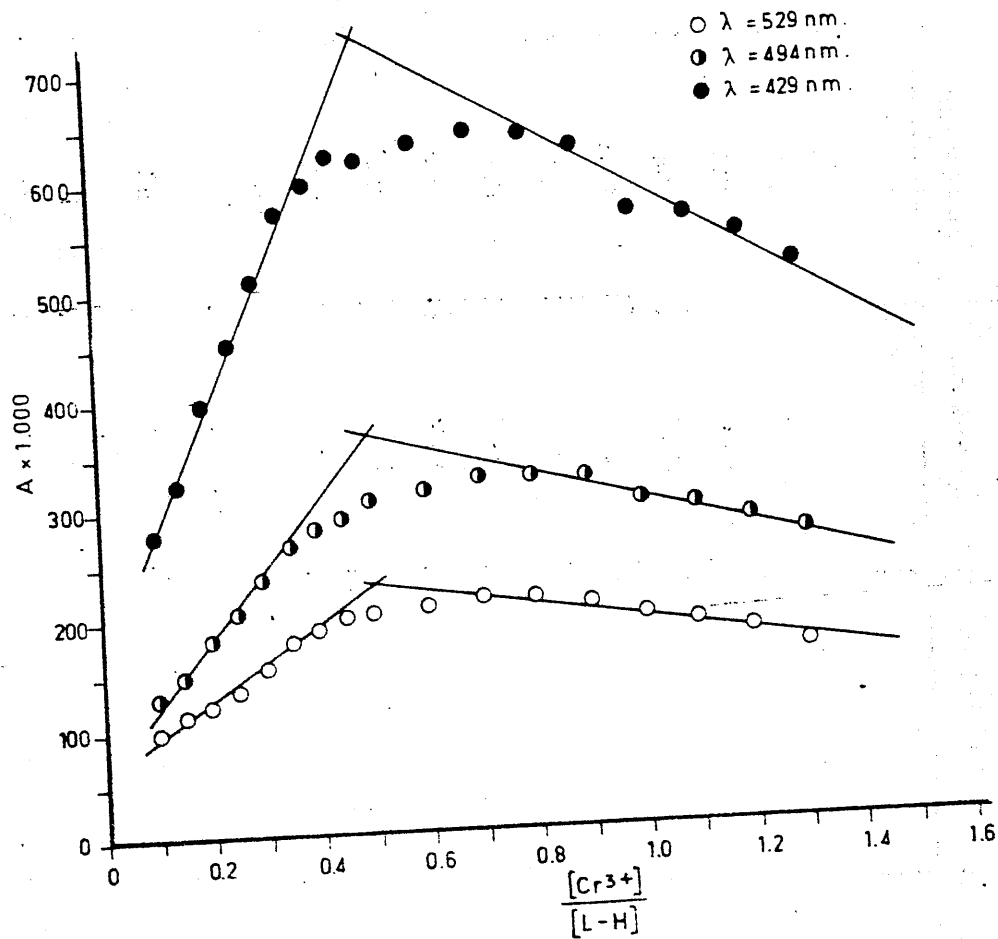


FIGURA 4.111.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Cr^{3+}/L-H$ en medio etanol $[L-H] = 4 \times 10^{-3}$.

TABLA 4.53

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Fe}^{3+} / \text{L-H}$

$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}]$	A x 1000		
	$\lambda = 695 \text{ nm}$	$\lambda = 650 \text{ nm}$	$\lambda = 610 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'05	61	142	173
0'10	130	294	357
0'15	169	384	469
0'20	232	538	661
0'25	278	646	798
0'30	276	641	790
0'35	286	668	822
0'40	296	689	851
0'45	299	700	867
0'50	295	692	856
0'55	295	693	858
0'60	303	715	886
0'70	286	699	859
0'80	283	671	832
0'90	276	632	785
1'00	270	641	796
1'10	270	641	796

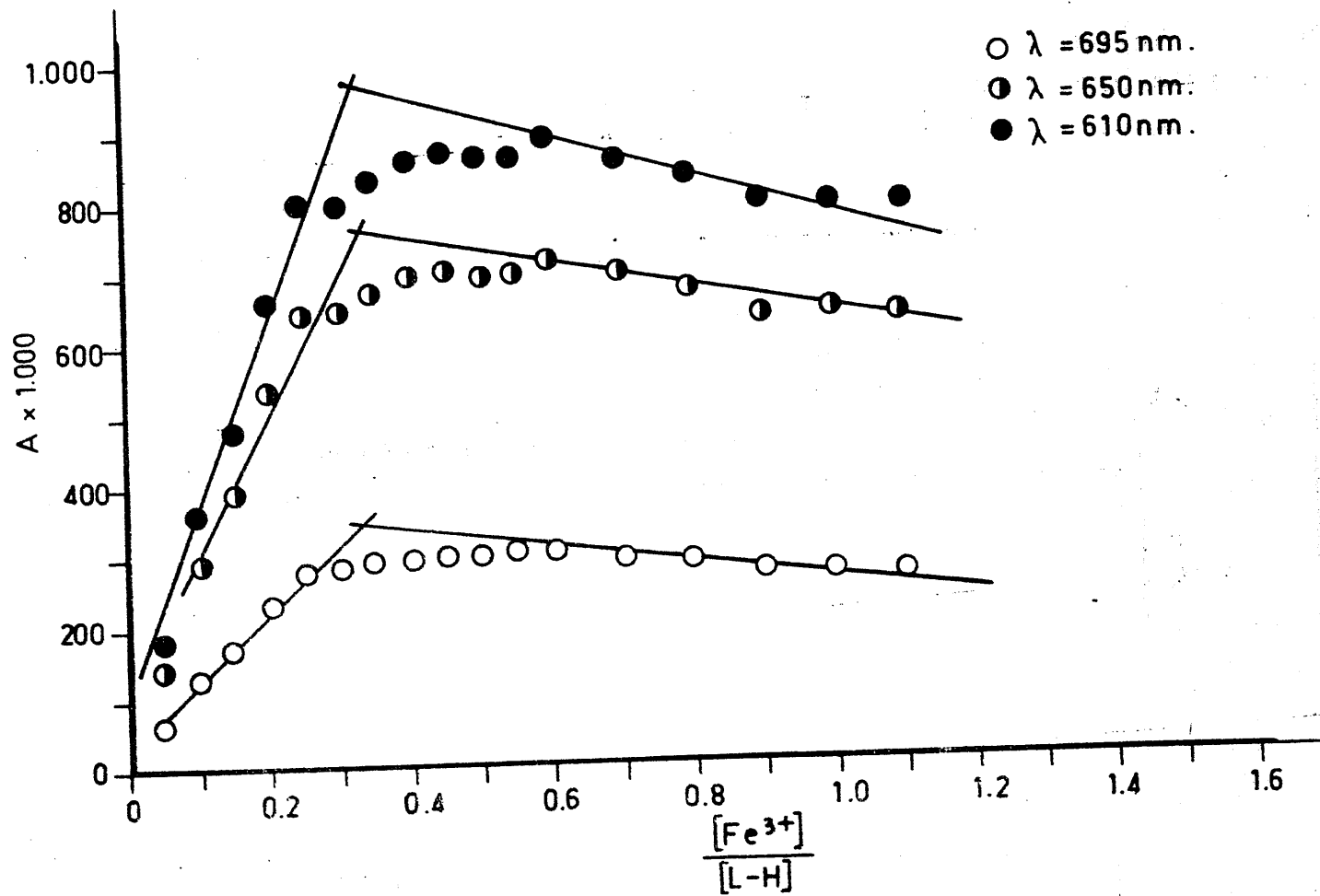


FIGURA 4.112.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ en medio etanol $[\text{L-H}] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$

TABLA 4.54

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ETANOLICO $\text{Ga}^{3+} / \text{L-H}$

$[\text{Ga}^{3+}]/[\text{L-H}]$	A x 1000		
	$\lambda = 603 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 388 \text{ nm}$
0'00	0	0	0
0'10	- 19	- 15	33
0'20	- 36	- 24	58
0'30	- 45	- 35	88
0'40	- 57	- 44	119
0'50	- 67	- 45	129
0'60	- 76	- 55	139
0'70	- 81	- 57	138
0'80	- 87	- 56	157
0'90	- 95	- 66	163
1'00	-103	- 67	—
1'10	-105	- 76	185
1'20	-107	- 77	—
1'30	-119	- 84	192
1'40	-118	- 87	197
1'50	-134	- 95	222
1'60	-139	- 97	228
1'70	-133	-100	218

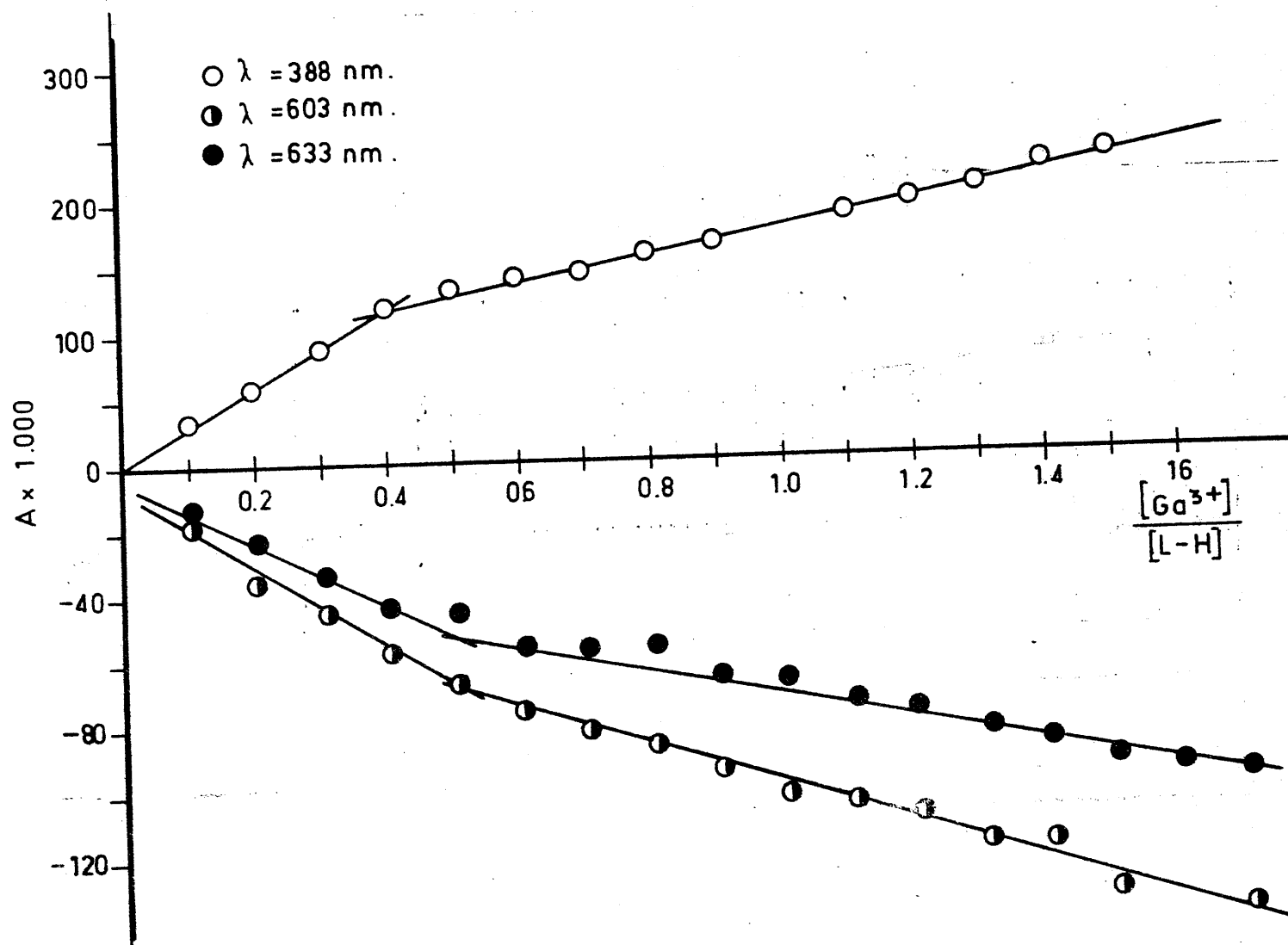


FIGURA 4.113.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema $Ga^{3+}/L-H$ en medio etanol $[L-H] = 4 \times 10^{-3}$

TABLA 4.55

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H/Fe^{2+}$ y $Fe^{2+}/L-H$

$[L-H] = 4 \cdot 10^{-4} M$					$[Fe^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} M$				
$\frac{[Fe^{2+}]}{[L-H]}$	A x 1000				$\frac{[L-H]}{[Fe^{2+}]}$	A x 1000			
	$\lambda=468$	$\lambda=610$	$\lambda=680$	$\lambda=730$		$\lambda=468$	$\lambda=610$	$\lambda=680$	$\lambda=730$
0'00	0	0	0	0	0'00	0	0	0	0
0'04	11	14	11	5	0'04	3	3	3	2
0'10	16	53	44	18	0'10	6	9	8	5
0'20	24	106	85	34	0'20	9	34	22	9
0'30	36	188	144	57	0'30	15	72	46	17
0'36	41	226	169	67	0'36	19	92	58	22
0'40	45	247	181	73	0'40	25	142	89	32
0'50	51	275	198	79	0'50	32	175	120	46

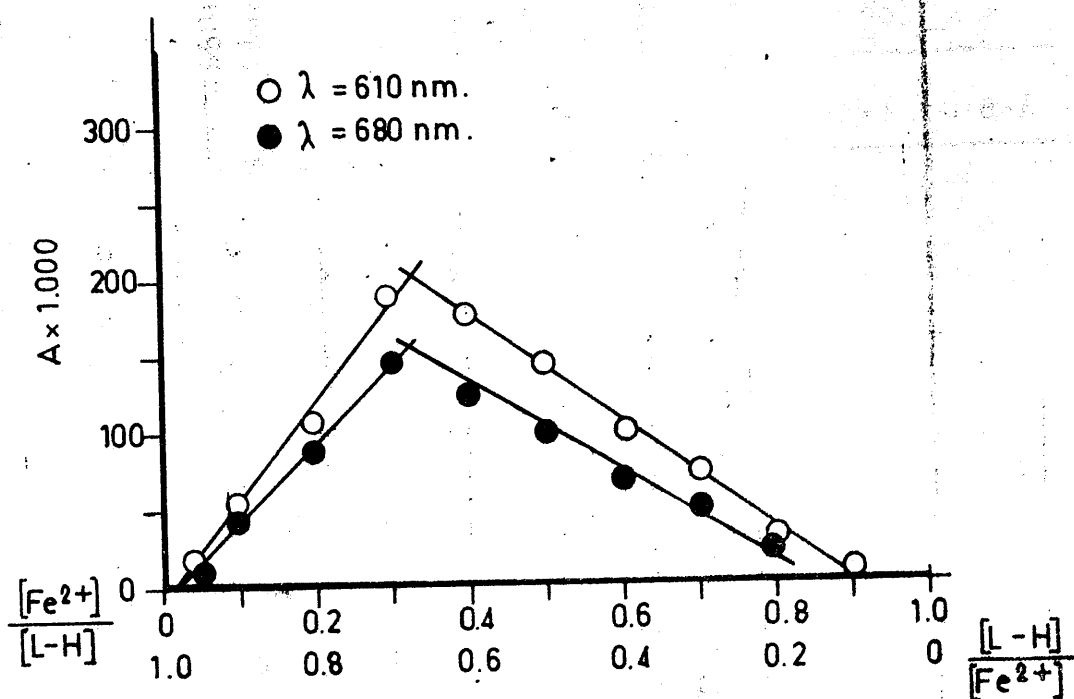


FIGURA 4.114.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$ y $\text{L-H}/\text{Fe}^{2+}$, en medio etanol.

TABLA 4.56

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H / Co^{2+}$ y $Co^{2+} / L-H$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$				$[Co^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$			
$\frac{[Co^{2+}]}{[L-H]}$	A x 1000			$\frac{[L-H]}{[Co^{2+}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 679$	$\lambda = 554$	$\lambda = 529$		$\lambda = 679$	$\lambda = 554$	$\lambda = 529$
0'00	0	0	0	0'00	0	0	0
0'04	1	10	58	0'04	2	8	15
0'10	5	42	140	0'10	4	16	29
0'16	13	77	232	0'16	6	23	46
0'20	17	99	285	0'20	6	30	60
0'30	25	126	348	0'30	8	44	87
0'36	22	123	355	0'36	9	49	99
0'40	18	113	349	0'40	11	57	113
0'50	15	106	345	0'50	13	72	145
				0'60	16	94	187
				0'70	19	115	226

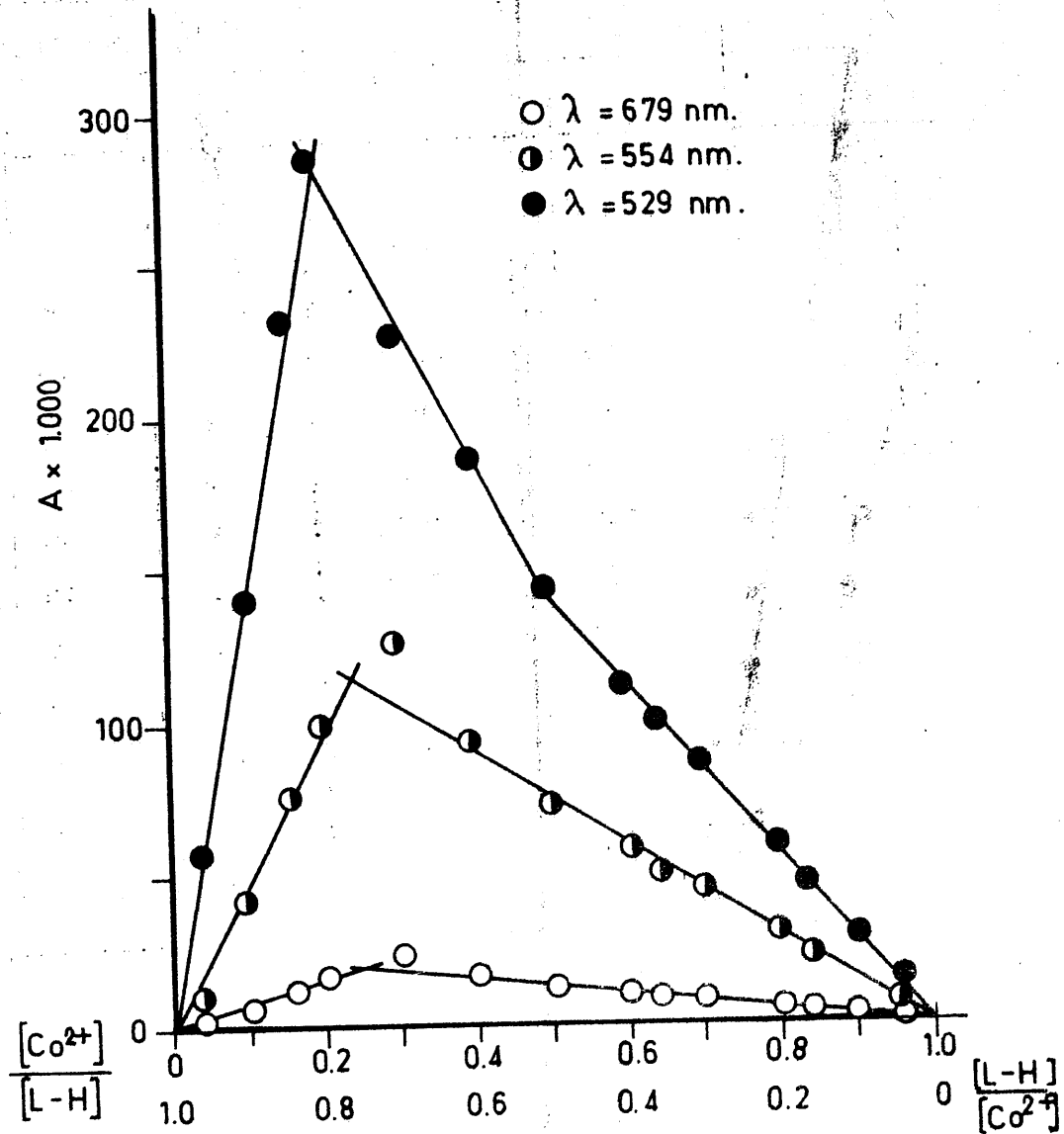


FIGURA 4.115.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $Co^{2+}/L-H$ y $L-H/Co^{2+}$, en medio etanol

TABLA 4.57

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS L-H / Ni²⁺ y Ni²⁺ / L-H

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$					$[Ni^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$				
$\frac{[Ni^{2+}]}{[L-H]}$	A x 1000				$\frac{[L-H]}{[Co^{2+}]}$	A x 1000			
	$\lambda=513$	$\lambda=478$	$\lambda=448$	$\lambda=418$		$\lambda=513$	$\lambda=478$	$\lambda=448$	$\lambda=418$
0'00	0	0	0	0	0'00	0	0	0	0
0'04	12	19	30	54	0'04	3	5	4	4
0'10	25	31	37	83	0'10	8	10	13	15
0'16	41	50	65	133	0'20	18	20	25	28
0'20	51	63	84	167	0'30	30	32	40	49
0'30	78	95	132	251	0'40	39	42	54	65
0'40	96	115	165	315	0'50	53	57	71	88
0'50	103	125	182	324	0'60	66	70	89	112

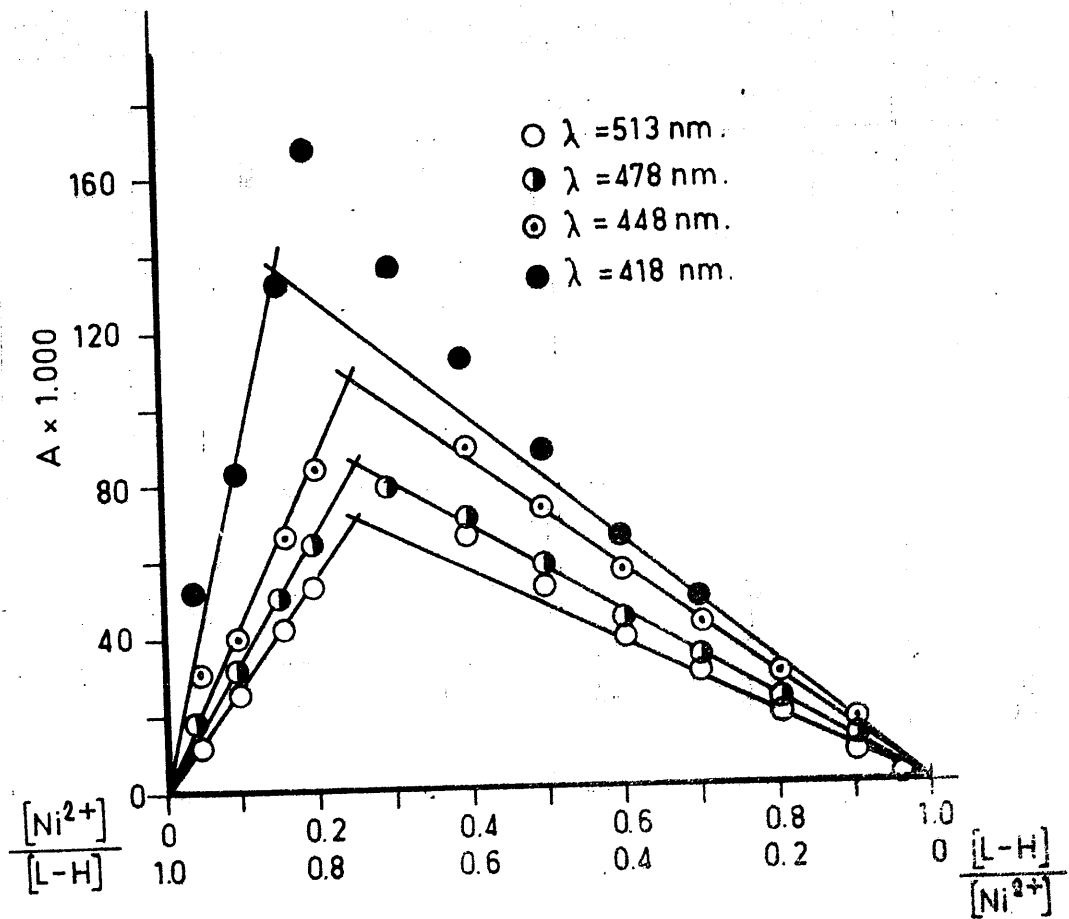


FIGURA 4.116.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $Ni^{2+}/L-H$ y $L-H/Ni^{2+}$, en medio etanol

TABLA 4.58

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H/Cu^{2+}$ y $Cu^{2+}/L-H$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$				$[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$			
$\frac{[Cu^{2+}]}{[L-H]}$	A x 1000			$\frac{[L-H]}{[Cu^{2+}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 690$	$\lambda = 589$	$\lambda = 519$		$\lambda = 690$	$\lambda = 589$	$\lambda = 519$
0'00	0	0	0	0'00	0	0	0
0'04	14	19	35	0'04	11	7	5
0'10	48	54	107	0'10	21	14	19
0'16	74	77	159	0'20	45	32	44
0'20	96	91	197	0'30	67	51	70
0'30	137	114	267	0'40	84	67	93
0'40	164	121	301	0'50	104	89	122
0'50	181	119	310	0'60	124	110	153

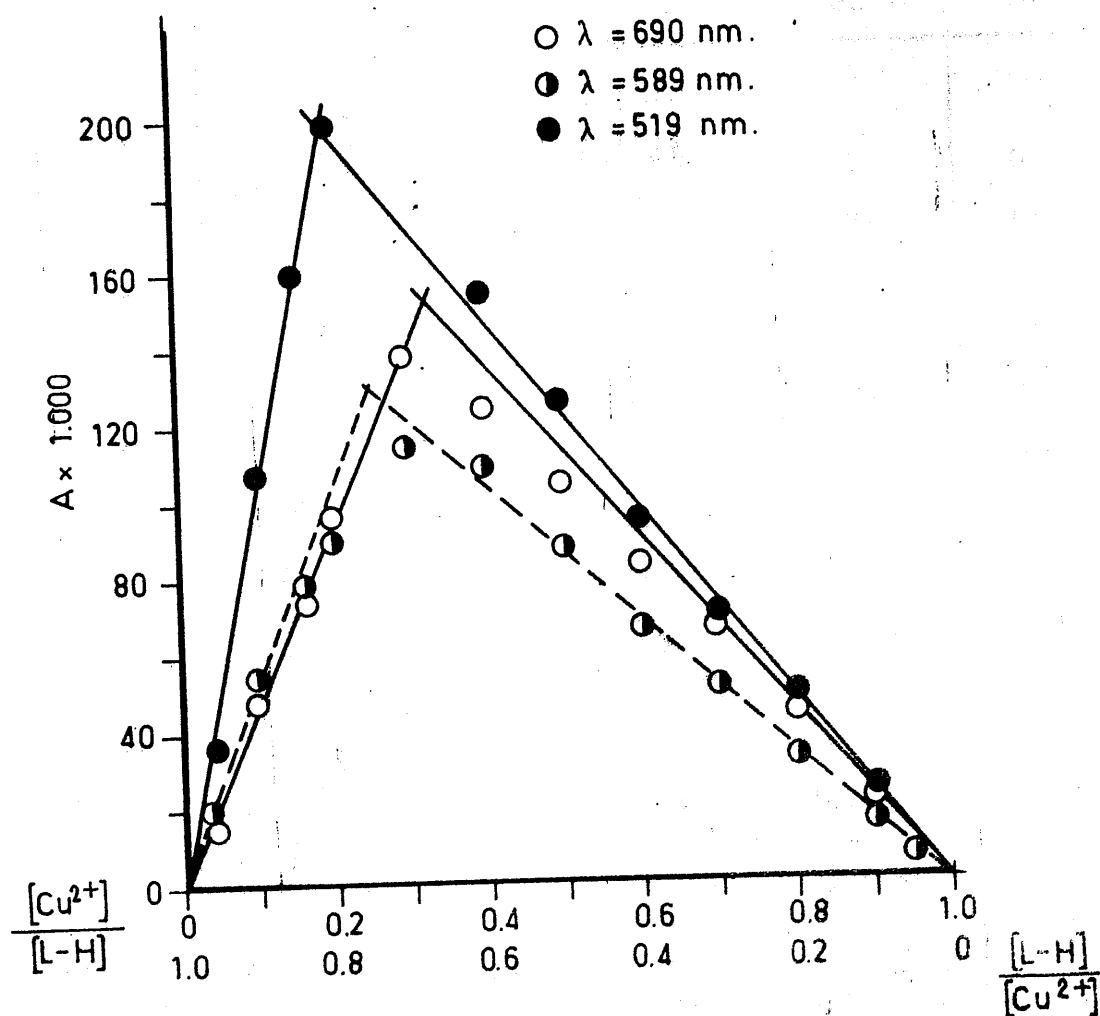


FIGURA 4.117.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $Cu^{2+}/L-H$ y $L-H/Cu^{2+}$, en medio etanol

TABLA 4.59

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H / Zn^{2+}$ y $Zn^{2+} / L-H$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$			$[Zn^{2+}] = 2 \times 10^{-3} M$		
$[Zn^{2+}] / [L-H]$	A x 1000		$[L-H] / [Zn^{2+}]$	A x 1000	
	$\lambda = 594$	$\lambda = 504$		$\lambda = 594$	$\lambda = 504$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'04	-7	1	0'04	2	3
0'10	-16	2	0'10	8	6
0'16	-15	4	0'16	10	8
0'20	-25	6	0'20	15	12
0'30	-24	10	0'30	23	18
0'36	-32	11	0'40	31	24
0'40	-25	14	0'50	39	29
0'50	-28	18	0'56	42	31
			0'60	50	35
			0'70	59	40

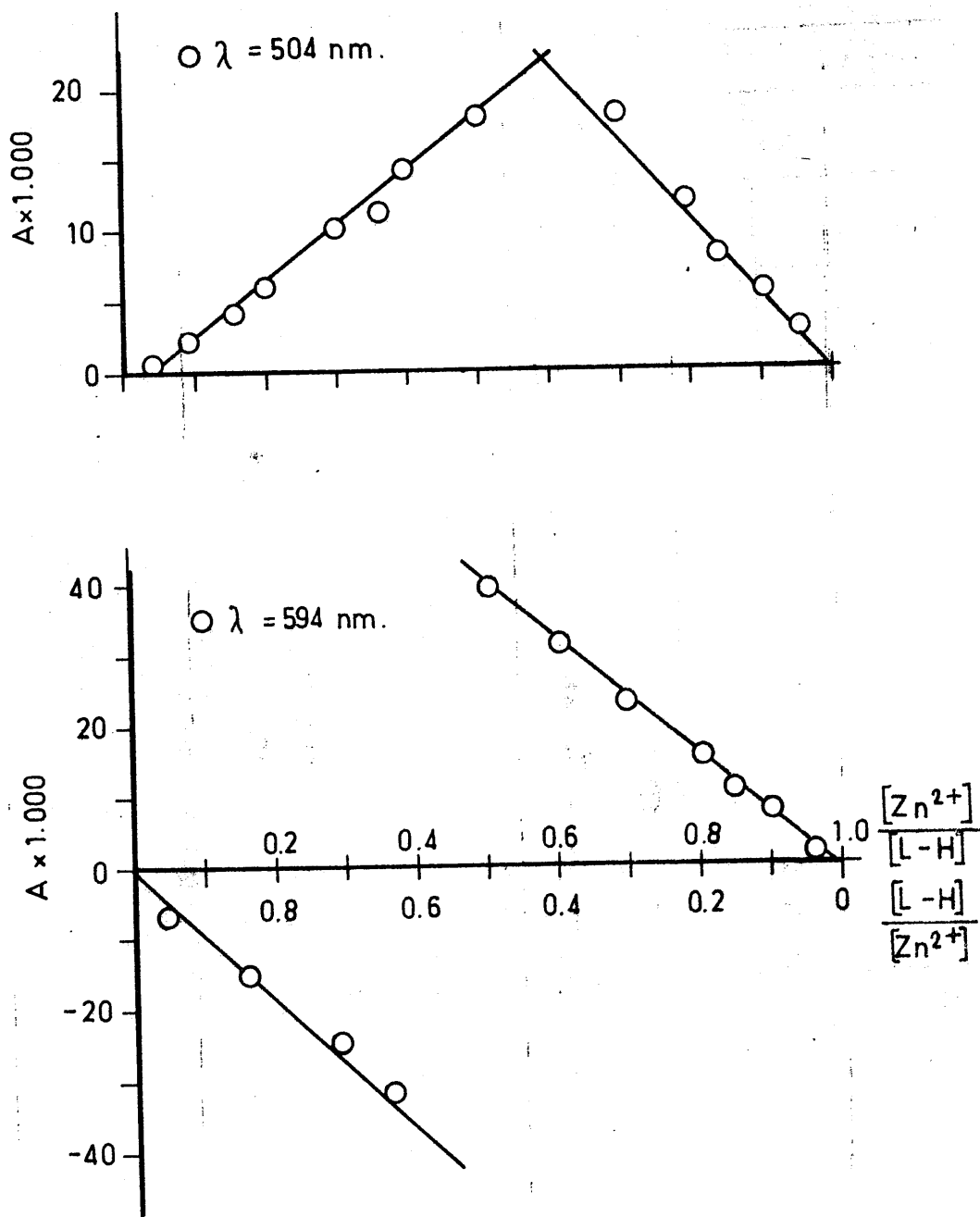


FIGURA 4.118.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $\text{Zn}^{2+}/\text{L-H}$ y $\text{L-H}/\text{Zn}^{2+}$, en medio etanol

TABLA 4.60

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H/Ti^{3+}$ y $Ti^{3+}/L-H$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$			$[Ti^{3+}] = 2 \times 10^{-3} M$		
$[Ti^{3+}]/[L-H]$	A x 1000		$[L-H]/[Ti^{3+}]$	A x 1000	
	$\lambda = 638$	$\lambda = 608$		$\lambda = 638$	$\lambda = 608$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'04	- 3	- 2	0'04	1	1
0'10	- 8	- 4	0'10	2	5
0'20	- 7	- 7	0'16	5	10
0'30	-13	-10	0'20	7	13
0'40	-17	-12	0'30	12	20
			0'40	15	25
			0'50	21	36

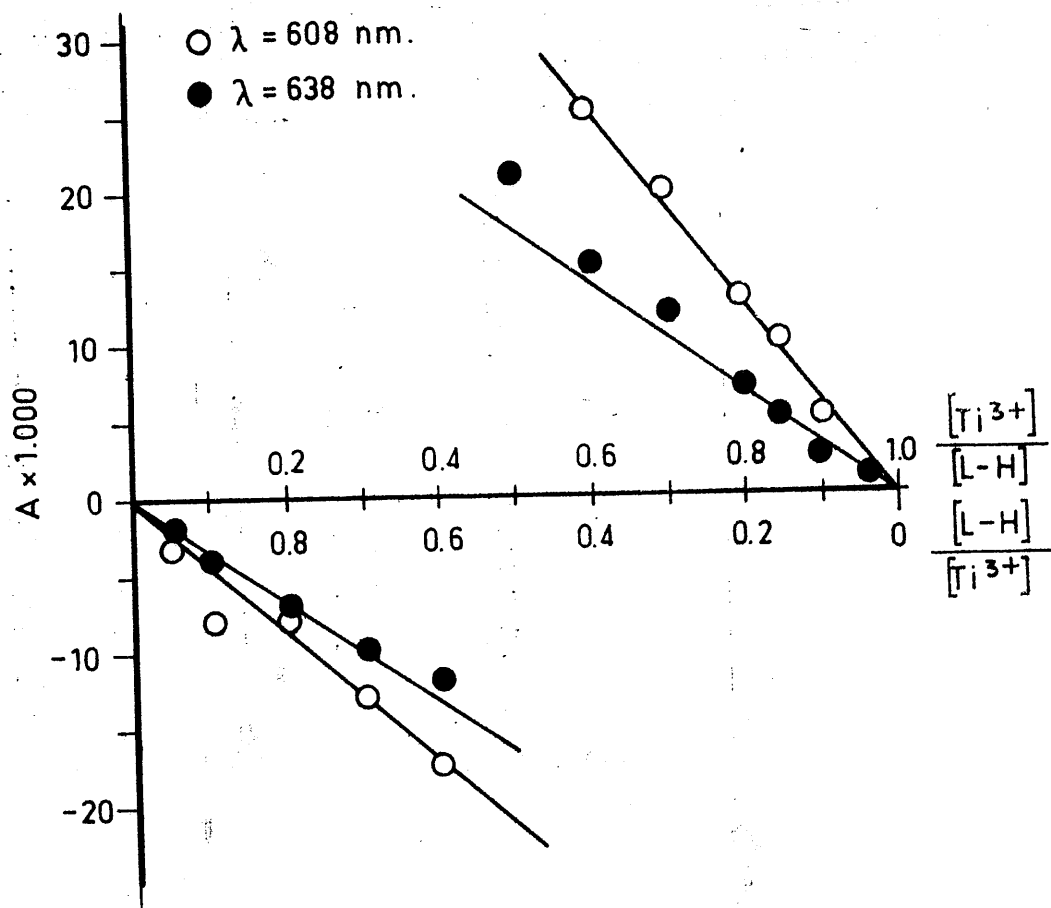


FIGURA 4.119.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas Ti^{3+}/L y $L-H/Ti^{3+}$, en medio etanol

TABLA 4.61

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H / V^{3+}$ y $V^{3+} / L-H$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$					$[V^{3+}] = 2 \times 10^{-3} M$				
$\frac{[V^{3+}]}{[L-H]}$	A x 1000				$\frac{[L-H]}{[V^{3+}]}$	A x 1000			
	$\lambda=729$	$\lambda=654$	$\lambda=604$	$\lambda=404$		$\lambda=729$	$\lambda=654$	$\lambda=604$	$\lambda=404$
0'00	0	0	0	0	0'00	0	0	0	0
0'04	3	16	23	-18	0'04	3	8	8	-
0'10	12	23	43	-13	0'10	10	14	24	-
0'20	41	65	109	7	0'20	30	49	88	6
0'24	51	69	122	16	0'26	43	72	131	18
0'30	64	89	153	27	0'30	50	82	154	22
0'40	85	125	214	46	0'40	61	105	205	34
0'50	106	150	254	61	0'50	76	143	267	51

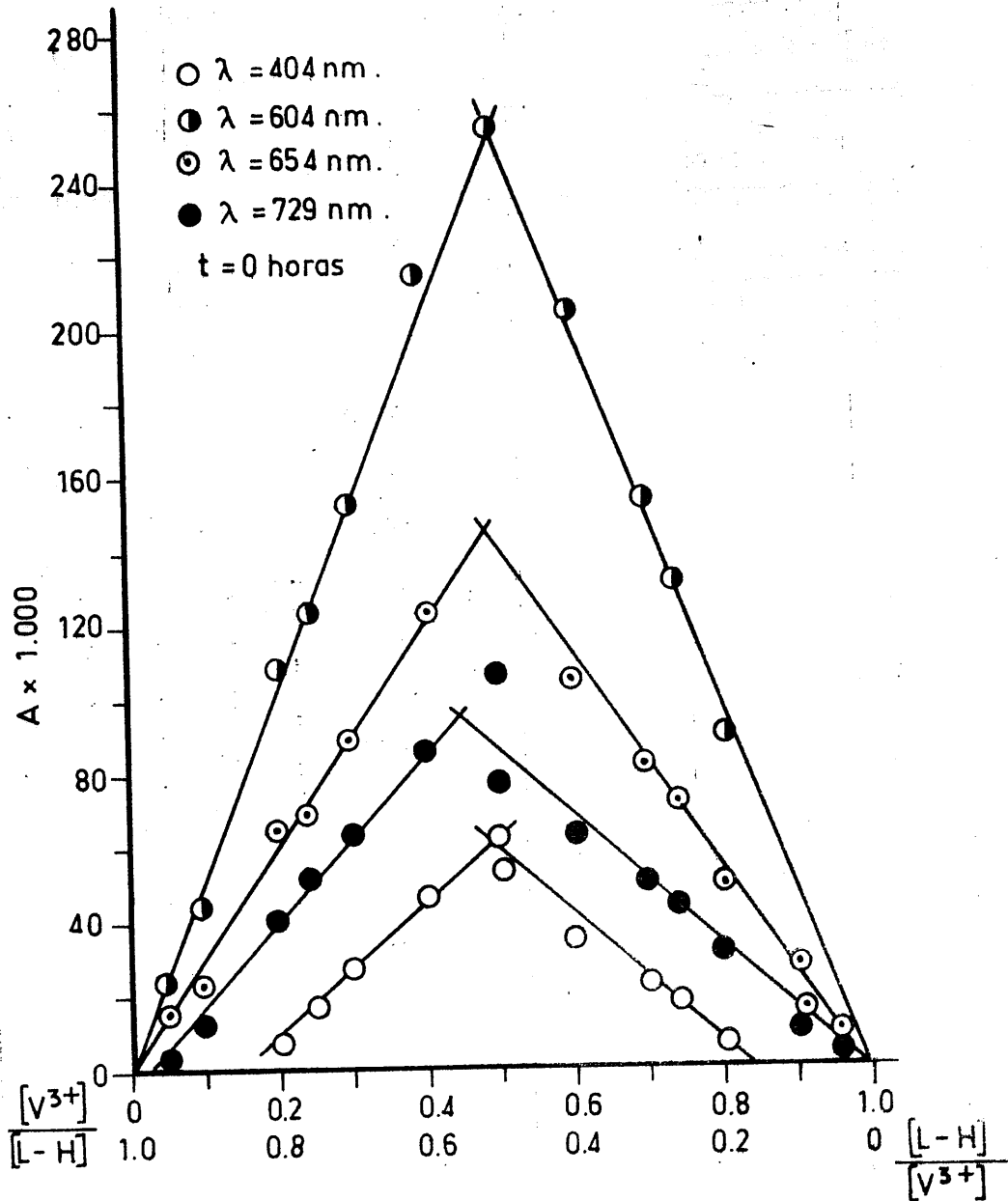


FIGURA 4.120.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $V^{3+}/L-H$ y $L-H/V^{3+}$, en medio etanol

TABLA 4.62

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS L-H / Cr³⁺ y Cr³⁺ / L-H

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$				$[Cr^{3+}] = 2 \times 10^{-3} M$			
$\frac{[Cr^{3+}]}{[L-H]}$	A x 1000			$\frac{[L-H]}{[Cr^{3+}]}$	A x 1000		
	t = 0 horas				t = 0 horas		
	$\lambda = 554$	$\lambda = 529$	$\lambda = 494$		$\lambda = 554$	$\lambda = 529$	$\lambda = 494$
0'00	0	0	0	0'00	0	0	0
0'04	7	13	18	0'04	8	10	14
0'10	17	31	48	0'10	19	26	39
0'16	24	45	72	0'16	31	44	65
0'20	29	53	83	0'20	37	53	77
0'30	40	73	119	0'30	56	78	114
0'36	46	83	136	0'36	66	93	133
0'40	51	92	150	0'40	73	100	142
0'50	60	108	174	0'50	86	119	167
				0'56	98	134	189
				0'60	102	137	192
				0'70	114	150	209
				0'80	124	164	227

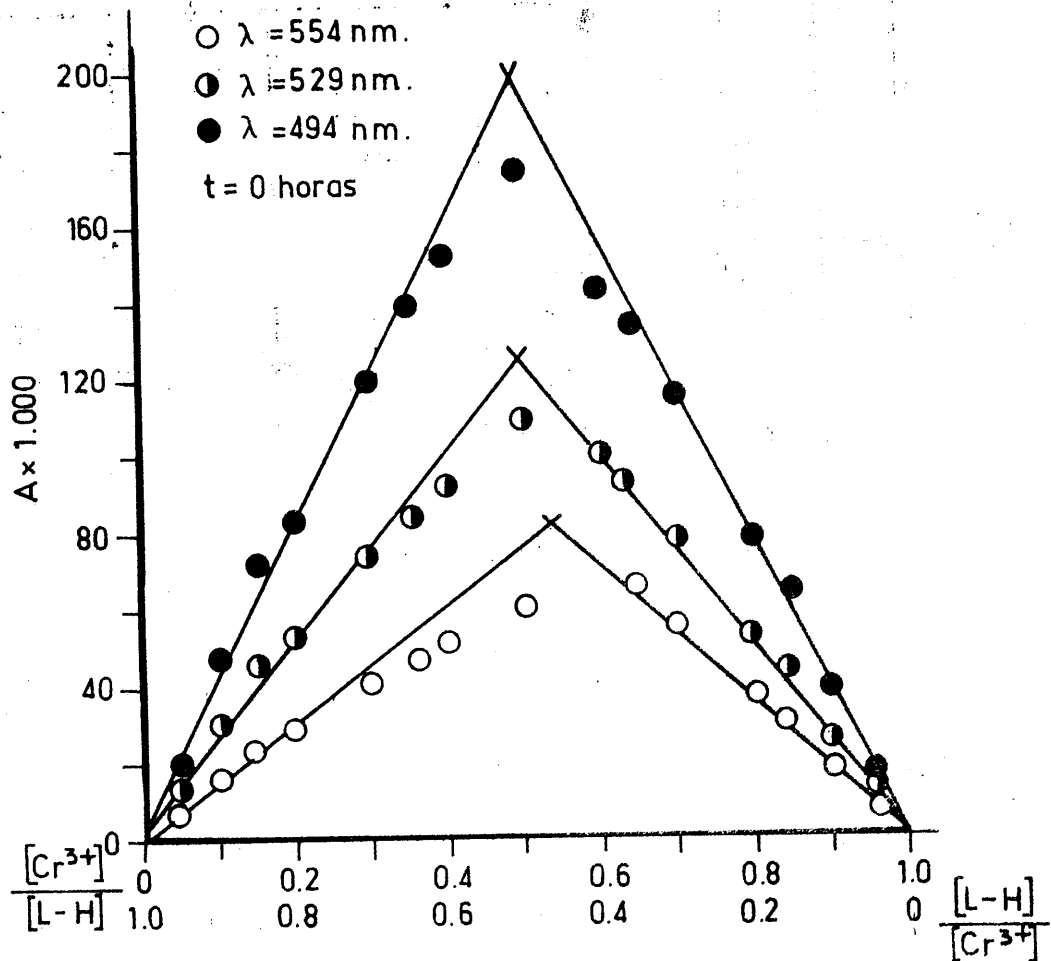


FIGURA 4.121.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$ y $\text{L-H}/\text{Cr}^{3+}$, en medio etanol. $t = 0 \text{ horas}$

TABLA 4.62 (Continuación)

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS L-H / Cr^{3+} y Cr^{3+} / L-H

$[\text{L-H}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$				$[\text{Cr}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$			
$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000			$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Cr}^{3+}]}$	A x 1000		
	t = 0 horas				t = 0 horas		
	$\lambda = 554$	$\lambda = 529$	$\lambda = 494$		$\lambda = 554$	$\lambda = 529$	$\lambda = 494$
0'04	8	11	15	0'04	4	4	7
0'10	20	32	45	0'10	12	16	20
0'16	29	48	71	0'16	20	26	34
0'20	33	56	83	0'20	26	33	42
0'30	47	81	120	0'30	38	50	65
0'36	52	92	138	0'36	48	63	80
0'40	58	101	152	0'40	54	68	86
0'50	63	112	171	0'50	56	86	109
				0'56	70	103	129
				0'60	71	105	131
				0'70	82	117	145
				0'80	94	135	168

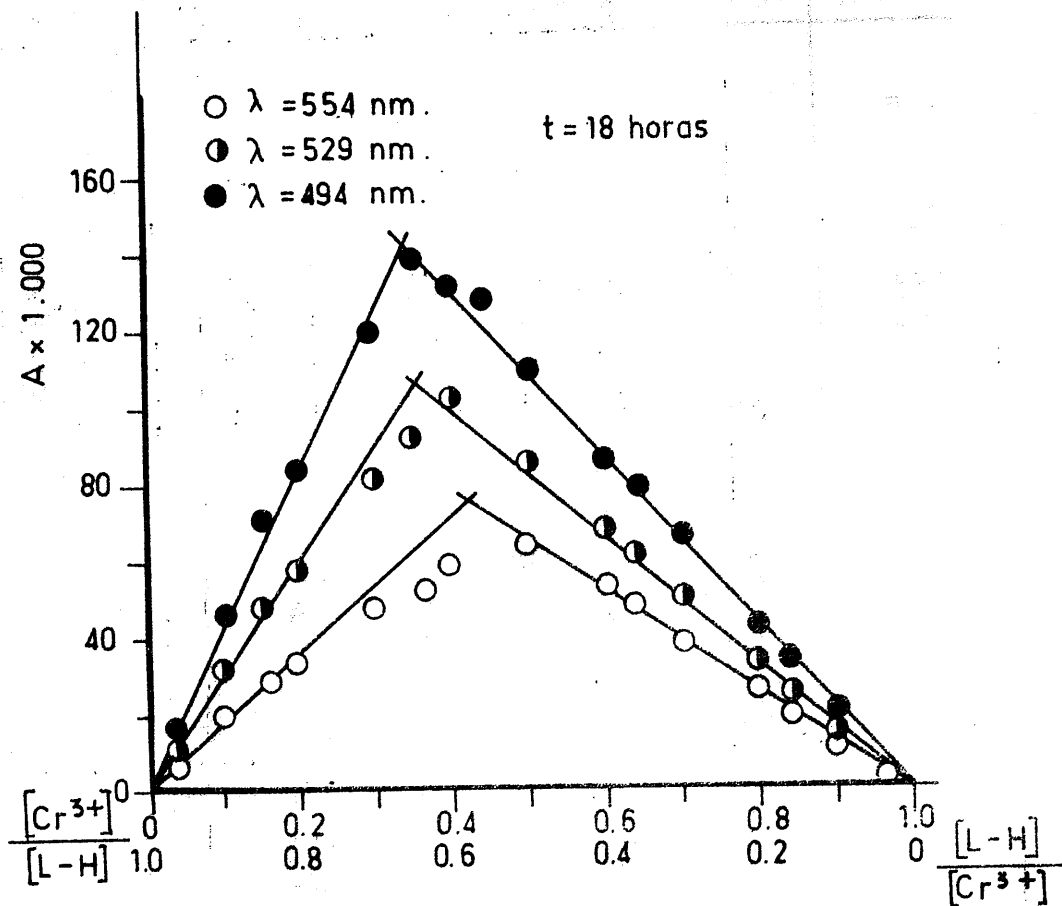


FIGURA 4.122.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $Cr^{3+}/L-H$ y $L-H/Cr^{3+}$, en medio etanol. t = 18 horas

TABLA 4.62

(Continuación)

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS L-H / Cr^{3+} y Cr^{3+} / L-H

$[\text{L-H}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$				$[\text{Cr}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$			
$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000			$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Cr}^{3+}]}$	A x 1000		
	t = 25 horas				t = 25 horas		
	$\lambda = 554$	$\lambda = 529$	$\lambda = 494$		$\lambda = 554$	$\lambda = 529$	$\lambda = 494$
0'04	8	11	15	0'04	7	11	13
0'10	20	32	45	0'10	10	15	18
0'16	29	48	71	0'16	17	24	
0'20	33	56	83	0'20	23	30	37
0'30	47	81	120	0'30	36	47	57
0'36	52	92	138	0'36	44	57	69
0'40	58	101	152	0'40	49	63	75
0'50	63	112	171	0'50	60	79	94
				0'56	72	93	112
				0'60	74	94	113
				0'70	83	108	128
				0'80	96	123	147

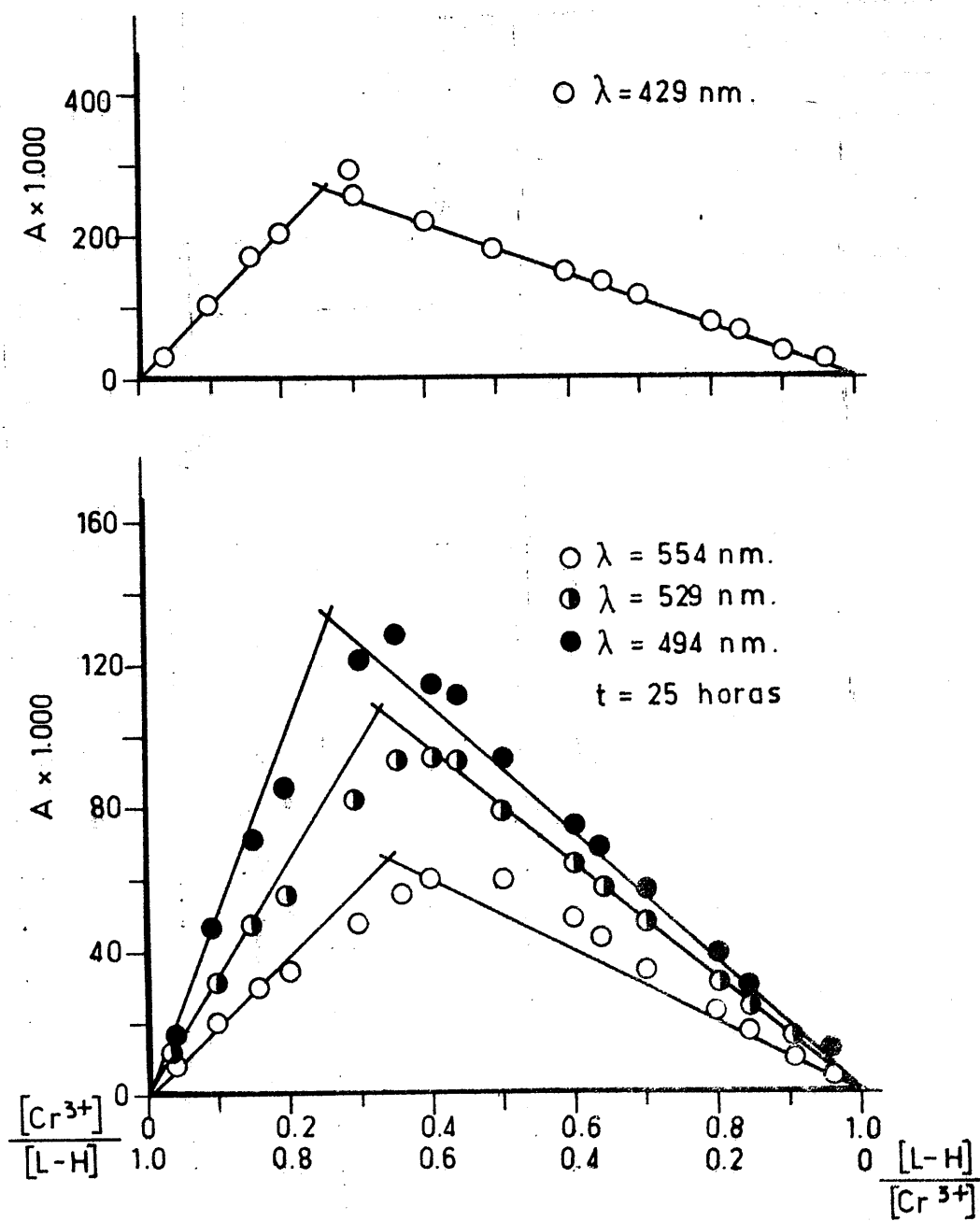


FIGURA 4.123.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $Cr^{3+}/L-H$ y $L-H/Cr^{3+}$, en medio etanol. $t = 25$ horas

TABLA 4.63

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICO L-H/Fe³⁺ y Fe³⁺/L-H

[L-H] = 5 × 10 ⁻⁴ M					[Fe ³⁺] = 5 × 10 ⁻⁴ M				
[Fe ³⁺]	A × 1000				[L-H]	A × 1000			
[L-H]	λ = 695	λ = 650	λ = 610	λ = 535	[Fe ³⁺]	λ = 695	λ = 650	λ = 610	λ = 535
0'00	0	0	0	0	0'00	0	0	0	0
0'04	9	28	47	25	0'04	3	4	8	24
0'10	200	461	575	232	0'10	9	19	26	33
0'20	364	871	1095	429	0'16	24	60	79	43
0'30	431	1050	1324	517	0'20	33	81	103	53
0'36	478	1165	1470	570	0'30	57	143	186	87
0'40	445	1083	1369	533	0'40	127	313	397	163
0'50	474	1154	1454	565	0'60	238	588	749	300
					0'70	286	697	882	349

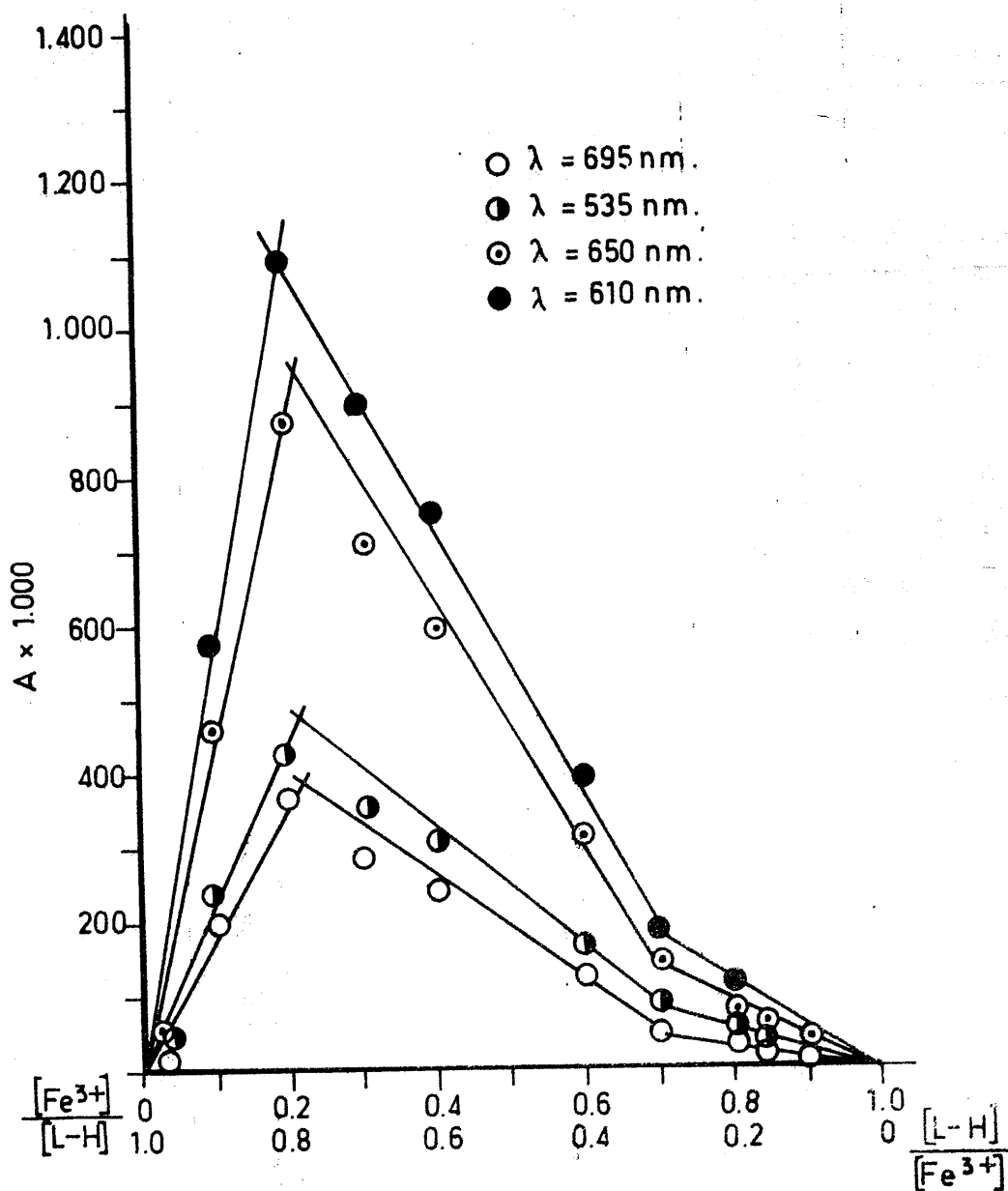


FIGURA 4.124.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ y $\text{L-H}/\text{Fe}^{3+}$, en medio etanol.

TABLA 4.64

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING A LA DETERMINACION DE LAS ESTEQUIOMETRIAS DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS ETANOLICOS $L-H/Ga^{3+}$ y $Ga^{3+}/L-H$

$[L-H] = 2 \times 10^{-3} M$		$[Ga^{3+}] = 2 \times 10^{-3} M$	
$[Ga^{3+}]/[L-H]$	Ax1000	$[L-H]/[Ga^{3+}]$	Ax1000
	$\lambda = 388$		$\lambda = 388$
0'00	0	0'00	0
0'04	5	0'04	6
0'10	20	0'10	13
0'16	20	0'20	23
0'20	35	0'30	34
0'30	53	0'36	39
0'36	60	0'40	41
0'40	65	0'50	43
0'44	68		

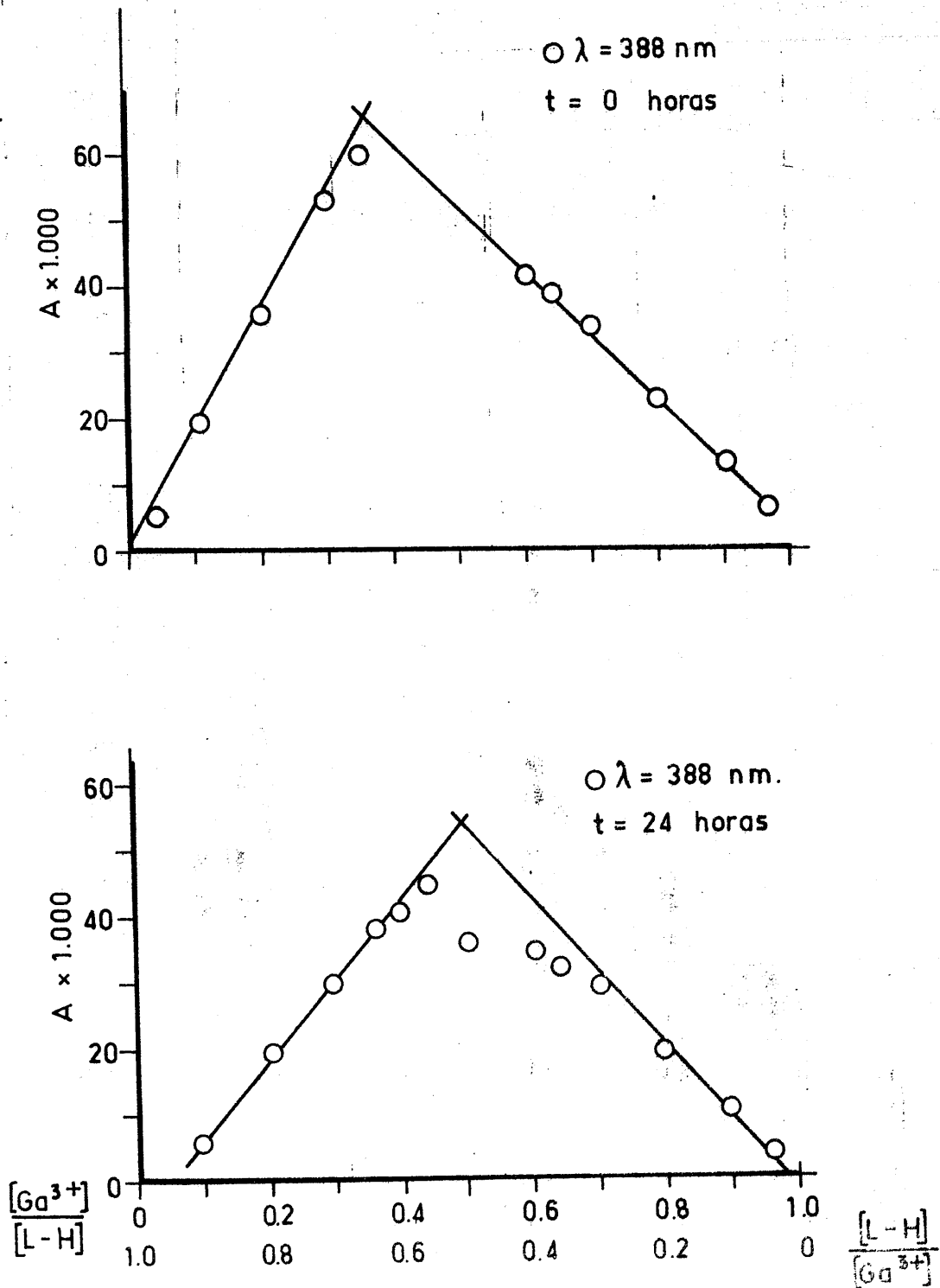


FIGURA 4.125.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en los sistemas $\text{Ga}^{3+}/\text{L-H}$ y $\text{L-H}/\text{Ga}^{3+}$, en medio etanol.

4.3.3.1. - Medio acuoso

A. - Método de Bjerrum

La aplicación del método propuesto por Bjerrum (60) para la determinación de constantes de estabilidad de especies complejas en disolución acuosa, a las Figuras 4.53 y 4.54 ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en las Tablas 4.65 a 4.67. La representación de parte de esos datos en la forma $p[A^-]$ en función de n (número medio de iones L^- coordinados a M^{n+}) aparece en las Figuras 4.126 y 4.127.

B. - Método de Job

El método de Job ha sido aplicado a la determinación de las constantes de estabilidad, K_1 , de las especies complejas de estequiometría definida por la relación $[M^{n+}]/[L-H]$ igual a 1/1. De acuerdo con lo establecido por este método (63), a partir de las Figuras 4.63 a 4.68, se han determinado los valores de K_1 que aparecen en la Tabla 4.68.

C. - Método de Yoe-Jones

La aplicación del método propuesto por Yoe y Jones, a las Figuras 4.69 a 4.72 ha permitido calcular las constantes de estabilidad, K_1 , de las especies complejas de estequiometría definida por valores de $[M^{n+}]/[L-H]$ inferiores a la unidad. Los valores de K_1 así obtenidos aparecen indicados en la Tabla 4.69.

TABLA 4.65

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN EL SISTEMA ACUOSO $L-H / Fe^{2+}$

\underline{a}	\underline{pH}	\underline{V} (ml)	\underline{n}	$A \times 10^7$ ($mol.l^{-1}$)
0'05	5'17	25'08	0'127	0'439
0'10	5'33	25'16	0'219	0'601
0'15	5'49	25'24	0'313	0'821
0'20	5'66	25'32	0'408	1'113
0'25	5'82	25'40	0'506	1'540
0'30	6'00	25'48	0'603	2'180
0'35	6'18	25'56	0'701	3'050
0'40	6'31	25'64	0'800	3'790
0'45	6'42	25'72	0'900	4'460
0'50	6'47	25'80	0'999	4'540
0'60	6'57	25'96	1'199	4'540
0'70	6'65	26'12	1'399	4'070
0'80	6'74	26'28	1'599	3'320
0'90	6'92	26'44	1'799	2'500
1'00	7'49	26'68	1'999	0'039

TABI A 4.66

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
 EN EL SISTEMA ACUOSO $L-H/Co^{2+}$

a	pH	V (ml)	n	$\bar{A} \times 10^5$ (mol.l ⁻¹)
0'05	5'67	25'08	0'108	0'014
0'10	6'15	25'16	0'201	0'040
0'15	6'60	25'24	0'297	0'106
0'20	7'02	25'32	0'389	0'263
0'25	7'42	25'40	0'474	0'618
0'30	7'85	25'48	0'535	1'550
0'35	8'20	25'56	0'564	3'220
0'40	8'50	25'64	0'547	5'930
0'45	8'72	25'72	0'511	9'050
0'50	8'90	25'80	0'454	12'500
0'60	9'16	25'96	0'377	18'700
0'70	9'35	26'12	0'374	22'800
0'80	9'57	26'28	0'257	29'200
0'90	9'75	26'44	0'259	32'100

TABLA 4.67

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
EN EL SISTEMA ACUOSO L-H/ Cu^{2+}

a	pH	V (ml)	n	$\bar{A} \times 10^7$ (mol. l ⁻¹)
0'05	4'49	25'08	0'230	0'086
0'10	4'67	25'16	0'286	0'126
0'15	4'85	25'24	0'357	0'183
0'20	5'05	25'32	0'436	0'275
0'25	5'22	25'40	0'524	0'383
0'30	5'41	25'48	0'616	0'557
0'35	5'60	25'56	0'710	0'798
0'40	5'79	25'64	0'806	1'140
0'45	5'92	25'72	0'904	1'400
0'50	6'05	25'80	1'003	1'720
0'60	6'25	25'96	1'201	2'170
0'70	6'77	26'12	1'400	3'230
0'75	7'04	26'20	1'499	4'460
0'80	7'70	26'28	1'597	6'630
0'90	8'57	26'44	1'792	15'200
1'00	9'45	26'60	1'985	6'650

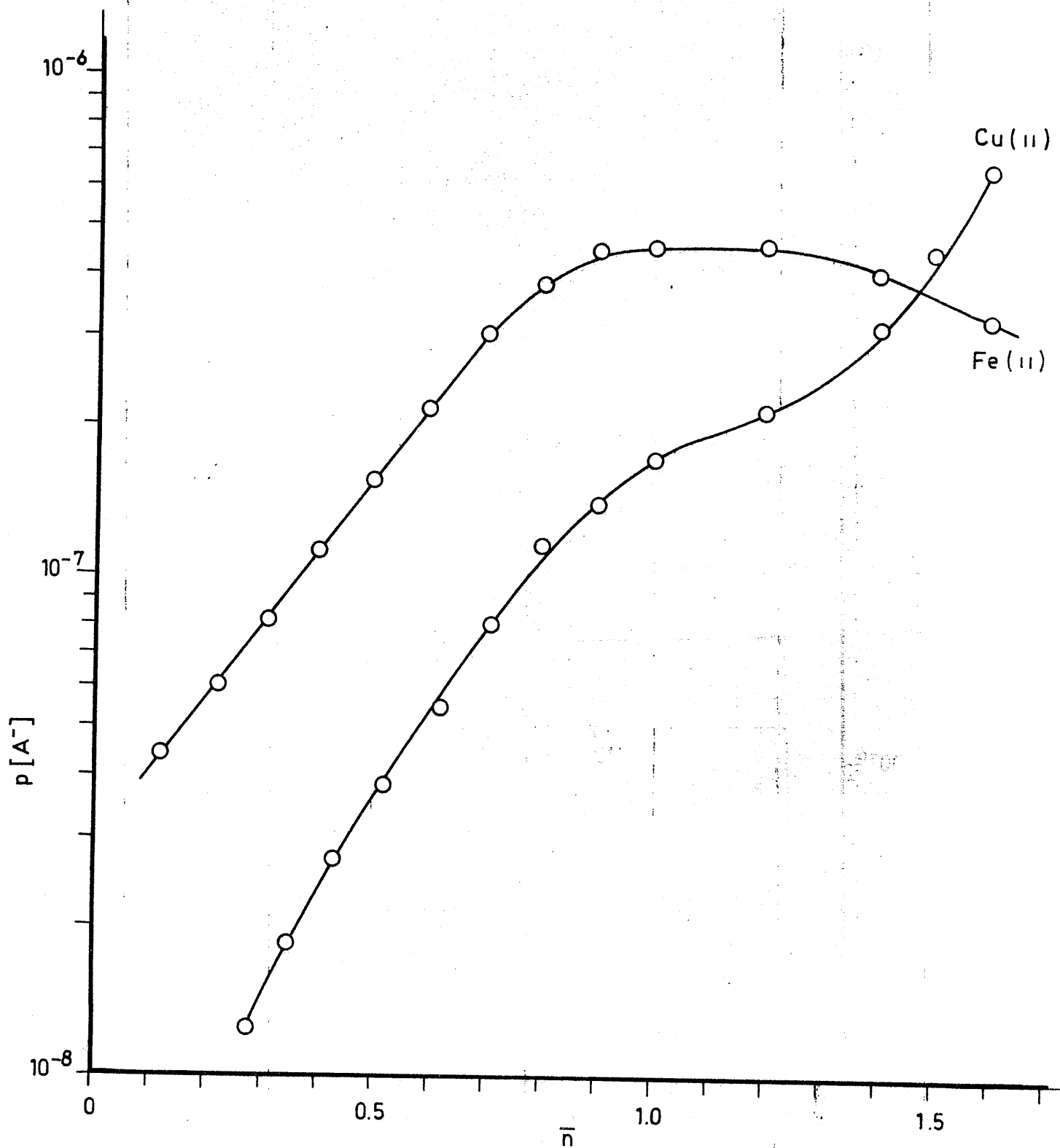


FIGURA 4.126.- Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas de Fe^{II} y Cu^{II} . (medio acuoso)

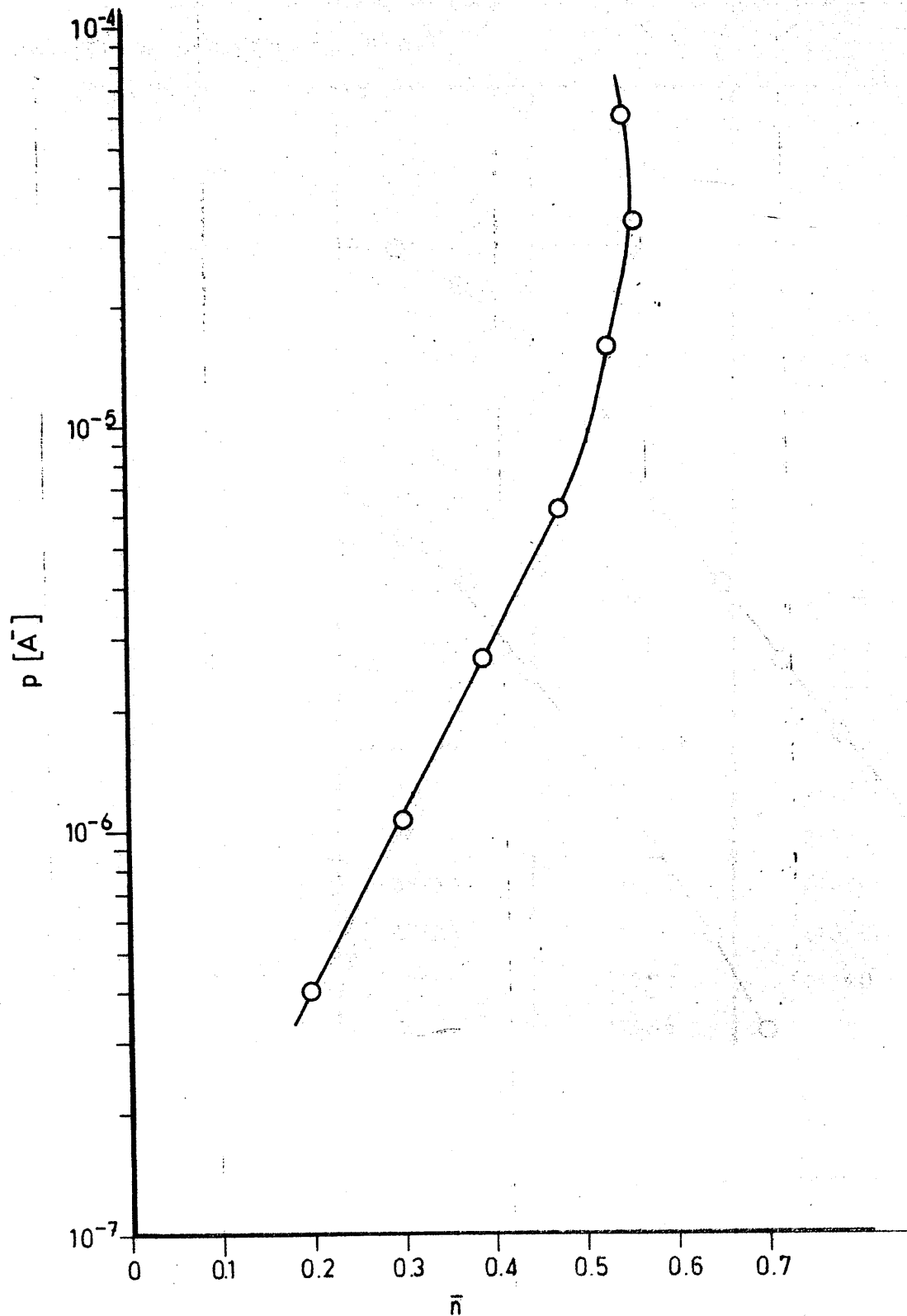


FIGURA 4.127.- Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de la especie compleja de Co^{II} . (medio acuoso)

TABLA 4.68

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS
DE COMPOSICION DEFINIDA POR LA RELACION ESTEQUIOMETRICA
 $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$ (METODO DE JOB ; DISOLUCION ACUOSA)

M^{n+}	K (mol. l ⁻¹)
Cu ²⁺	1'85 . 10 ⁷
Ti ³⁺	1'96 . 10 ³

TABLA 4.69

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS
DE COMPOSICION DEFINIDA POR LA RELACION ESTEQUIOMETRICA
 $[M^{n+}]/[L-H] < 1/1$ (METODO YOE-JONES; DISOLUCION ACUOSA)

M^{n+}	K ₂ (mol. l ⁻¹)	K ₃ (mol. l ⁻¹)
Fe ²⁺	—	2'66 . 10 ⁹
Co ²⁺	—	3'44 . 10 ⁸
Cu ²⁺	3'18 . 10 ⁶	—
Ti ³⁺	8'58 . 10 ⁶	—

4.3.3.2. - Medio etanólico

A. - Método de Bjerrum

La aplicación del método de Bjerrum a las curvas potenciométricas de valoración en medio etanólico, de las Figuras 4.79 y 4.80 ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en las Tablas 4.70 a 4.74. La representación de parte de esos datos en la forma $p[\bar{A}]$ en función de \underline{n} , aparece en las Figuras 4.128 y 4.129.

B. - Método de Job

La determinación de las constantes de estabilidad, \underline{K}_1 , de las especies complejas de estequiometría definida por la relación estequiométrica $[M^{n+}] / [L-H]$ igual a 1/1 se ha realizado a partir de las Figuras 4.97 a 4.103. Dichos valores de \underline{K}_1 se indican en la Tabla 4.75.

C. - Método de Yoe-Jones

Las constantes de estabilidad de las especies complejas cuya estequiometría, determinada por este método, viene dada por una relación $[M^{n+}] / [L-H] < 1$, se han calculado a partir de las Figuras 4.104 a 4.113; encontrando para las mismas los valores que se indican en la Tabla 4.76.

TABLA 4.70

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
 EN EL SISTEMA ETANOLICO $[Co^{2+}]/[L-H] = 1/2$

a	pH	V (ml)	n	$A^- \times 10^7$ (mol. l ⁻¹)
0'07	5'56	25'10	0'154	0'57
0'098	5'65	25'14	0'207	0'68
0'126	5'70	25'18	0'262	0'74
0'140	5'75	25'20	0'289	0'81
0'168	5'82	25'24	0'343	0'92
0'196	5'90	25'28	0'398	1'07
0'224	5'95	25'32	0'453	1'16
0'238	6'00	25'34	0'480	1'28
0'266	6'05	25'38	0'536	1'38
0'280	6'10	25'40	0'563	1'51
0'322	6'20	25'46	0'646	1'79
0'350	6'28	25'50	0'702	2'06
0'392	6'38	25'56	0'785	2'43
0'420	6'43	25'60	0'840	2'59
0'462	6'56	25'66	0'924	3'24
0'490	6'63	25'70	0'979	3'60
0'532	6'78	25'76	1'062	4'66
0'560	6'90	25'80	1'117	5'77
0'578	7'00	25'84	1'153	6'96
0'606	7'10	25'88	1'208	8'16
0'634	7'20	25'92	1'263	9'54
0'662	7'30	25'96	1'318	11'00
0'690	7'40	26'00	1'373	12'80
0'700	7'50	26'02	1'391	15'60
0'728	7'60	26'06	1'445	17'70
0'756	7'70	26'10	1'500	20'00
0'770	7'79	26'12	1'525	23'20
0'798	7'90	26'16	1'579	26'30
0'812	7'98	26'18	1'605	29'50
0'826	8'05	26'20	1'631	32'10
0'882	8'38	26'28	1'729	47'70
0'910	8'50	26'32	1'781	49'30

TABLA 4.71

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
 EN EL SISTEMA ETANOLICO $[Ni^{2+}] / [L-H] = 1/2$

a	pH	V (ml)	n	$A^- \times 10^7$ (mol.l ⁻¹)
0'070	6'15	25'10	0'142	2'22
0'098	6'20	25'14	0'198	2'42
0'140	6'29	25'20	0'281	2'83
0'168	6'32	25'24	0'337	2'93
0'196	6'40	25'28	0'392	3'40
0'224	6'45	25'32	0'448	3'67
0'252	6'50	25'36	0'503	3'97
0'280	6'55	25'40	0'559	4'28
0'308	6'60	25'44	0'615	4'61
0'350	6'63	25'50	0'699	4'63
0'378	6'70	25'54	0'754	5'19
0'406	6'79	25'58	0'809	6'10
0'434	6'90	25'62	0'865	7'47
0'462	7'20	25'66	0'916	14'10
0'500	7'60	25'72	0'982	33'00
0'528	7'75	25'76	1'031	44'00
0'556	7'90	25'80	1'079	58'40
0'584	8'00	25'84	1'129	68'90
0'612	8'20	25'88	1'165	102'00
0'626	8'30	25'90	1'180	124'00
0'654	8'57	25'94	1'182	215'00
0'668	8'70	25'96	1'170	281'00

TABLA 4.72

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
 EN EL SISTEMA ETANOLICO $[Cu^{2+}] / [L-H] = 1/2$

a	pH	V (ml)	n	$A^- \times 10^9$ (mol.l ⁻¹)
0'070	3'70	25'10	1'142	0'36
0'084	3'73	25'12	1'104	0'41
0'098	3'79	25'14	1'101	0'52
0'112	3'83	25'16	0'968	0'59
0'126	3'90	25'18	0'886	0'75
0'140	3'98	25'20	0'808	0'96
0'154	4'04	25'22	0'768	1'14
0'168	4'10	25'24	0'737	1'34
0'196	4'25	25'28	0'676	1'98
0'208	4'30	25'30	0'670	2'23
0'222	4'40	25'32	0'646	2'86
0'238	4'49	25'34	0'640	3'53
0'250	4'55	25'36	0'643	4'04
0'278	4'70	25'40	0'657	5'64
0'308	4'80	25'44	0'697	6'88
0'320	4'89	25'46	0'706	8'40
0'348	5'00	25'50	0'747	10'40
0'376	5'10	25'54	0'793	12'60
0'404	5'28	25'58	0'835	18'50
0'432	5'60	25'62	0'877	37'10
0'460	7'05	25'64	0'915	10'00
0'500	8'45	25'72	0'868	23'60
0'514	8'70	25'74	0'797	41'10
0'528	8'90	25'76	0'695	64'00
0'542	9'10	25'78	0'517	100'00
0'556	9'20	25'80	0'409	124'00
0'570	9'30	25'82	0'264	154'00
0'584	9'45	25'84	0'074	218'00

TABLA 4.73

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
 EN EL SISTEMA ETANOLICO $[Zn^{+}] / [L-H] = 1/2$

a	pH	V (ml)	n	$A^{-} \times 10^7$ (mol.l ⁻¹)
0'070	5'40	25'10	0'160	0'39
0'084	5'45	25'12	0'186	0'43
0'098	5'49	25'14	0'212	0'47
0'112	5'52	25'16	0'239	0'49
0'126	5'56	25'18	0'266	0'53
0'140	5'60	25'20	0'292	0'57
0'154	5'64	25'22	0'319	0'62
0'168	5'70	25'24	0'346	0'70
0'182	5'72	25'26	0'373	0'72
0'196	5'80	25'28	0'400	0'85
0'210	5'84	25'30	0'427	0'91
0'238	5'90	25'34	0'482	1'01
0'266	6'00	25'38	0'536	1'23
0'280	6'05	25'40	0'564	1'35
0'308	6'12	25'44	0'619	1'52
0'336	6'20	25'48	0'674	1'75
0'350	6'30	25'50	0'701	2'16
0'378	6'39	25'54	0'757	2'54

TABI A 4.74

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES
 EN EL SISTEMA ETANOLICO $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$

a	pH	V (ml)	n	$A^- \times 10^9$ (mol.l ⁻¹)
0'280	3'65	25'40	1'697	0'11
0'315	3'72	25'45	1'600	0'17
0'350	3'80	25'50	1'508	0'26
0'385	3'90	25'55	1'413	0'39
0'420	4'00	25'60	1'352	0'54
0'455	4'13	25'65	1'290	0'79
0'490	4'25	25'70	1'269	1'00
0'500	4'30	25'72	1'258	1'22
0'560	4'50	25'80	1'283	1'87
0'630	4'75	25'90	1'352	2'99
0'700	5'00	26'00	1'452	4'49
0'770	5'30	26'10	1'556	7'06
0'840	5'70	26'20	1'690	12'60
0'910	6'22	26'30	1'823	23'70
0'980	6'90	26'40	1'960	25'40

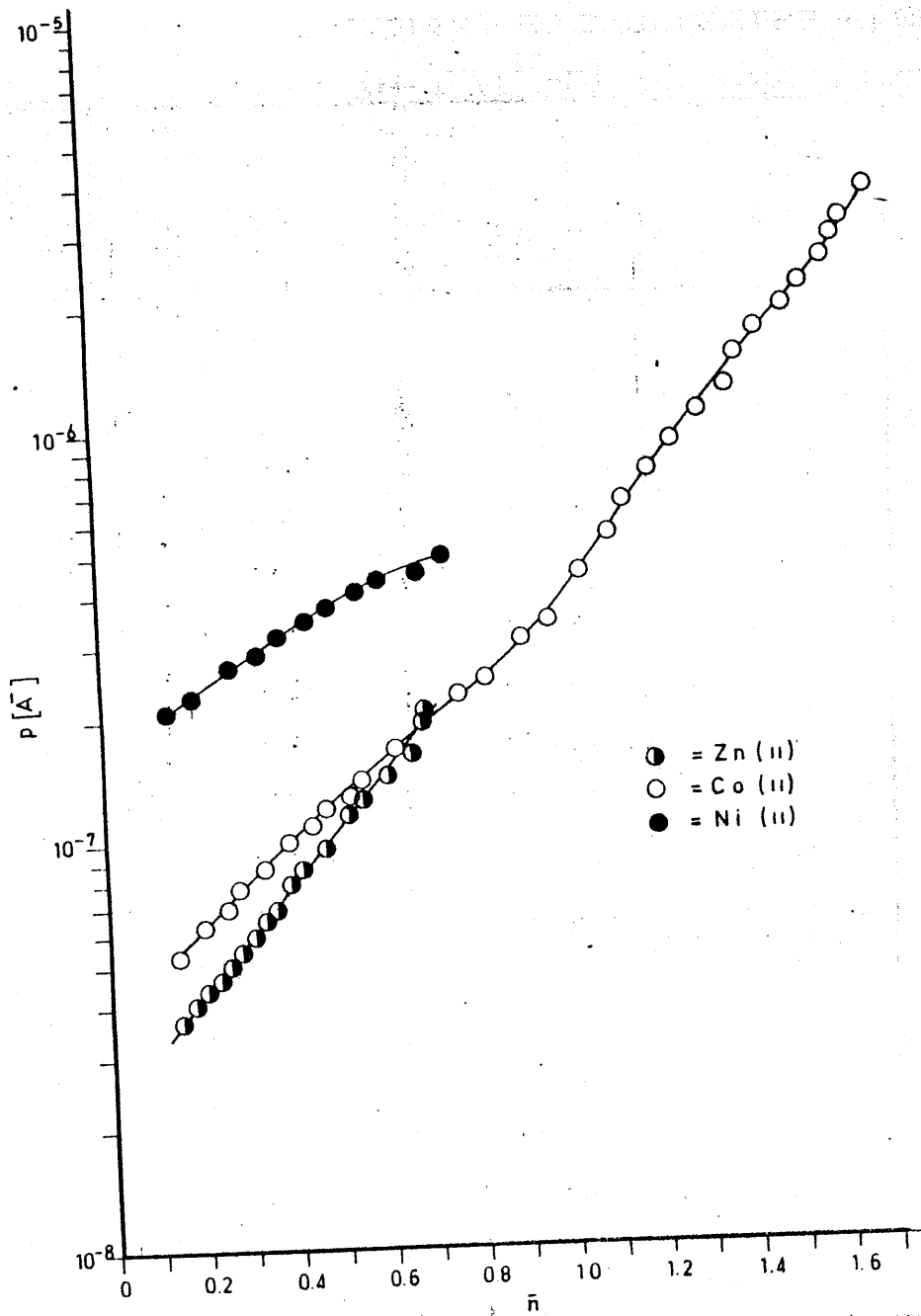


FIGURA 4.128. - Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas de Co^{II} , Ni^{II} y Zn^{II} . (medio etanol)

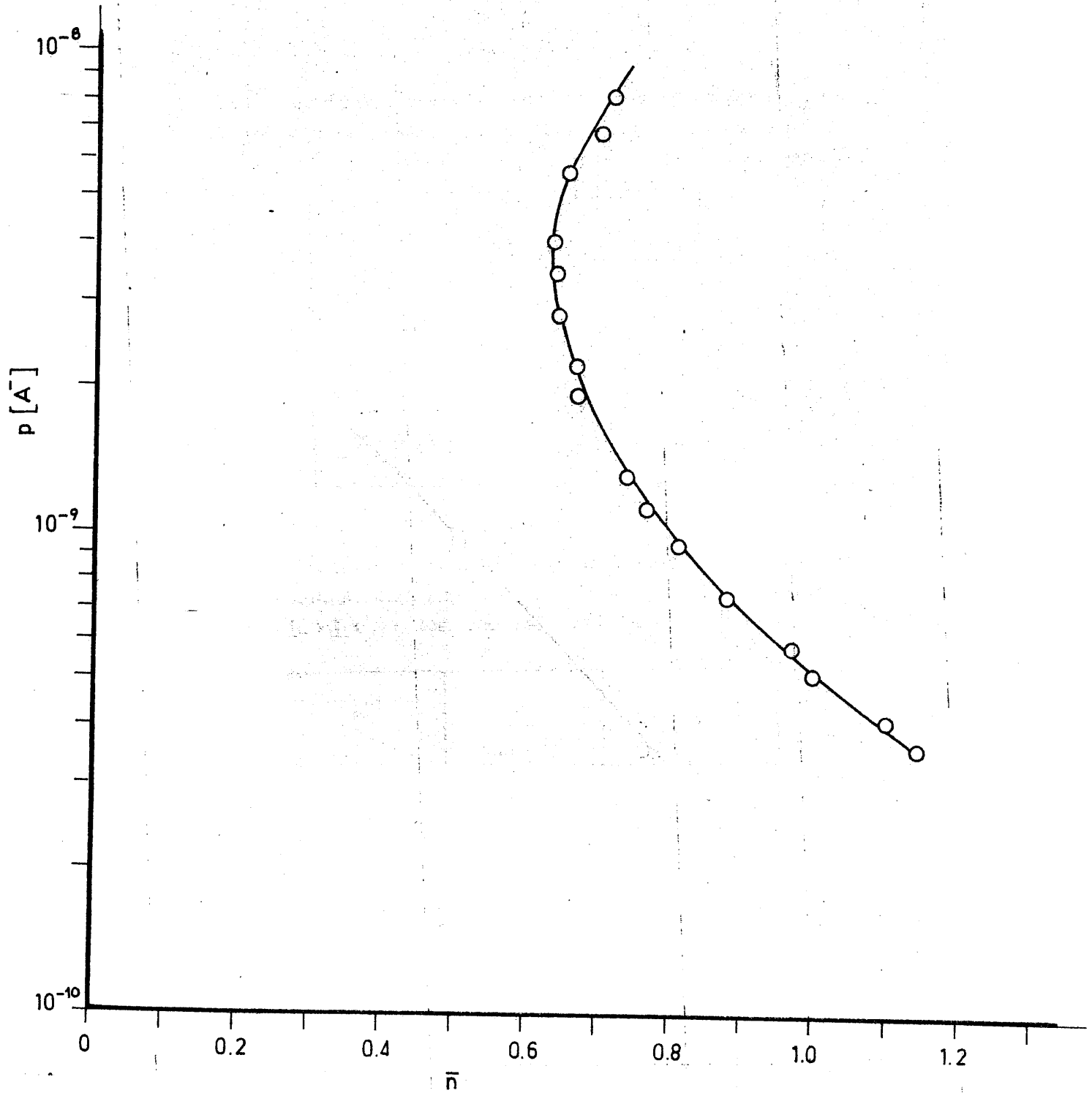


FIGURA 4.128 (Continuación). - Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de la especie compleja de Cu^{II} . (medio etanol)

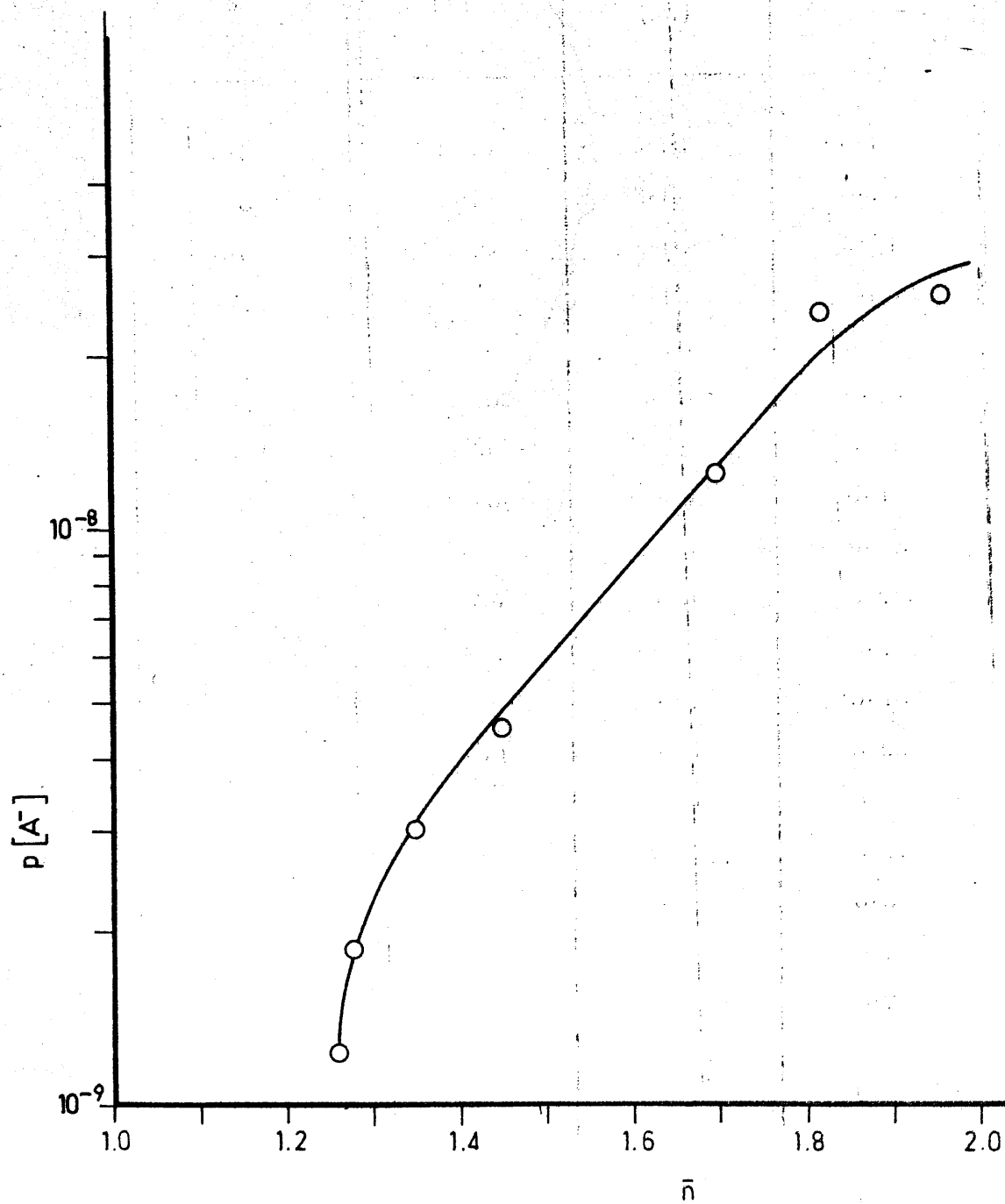


FIGURA 4.129. - Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de la especie compleja de Cr^{III} . (medio etanol)

TABLA 4.75

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DE
 COMPOSICION DEFINIDA POR LA RELACION ESTEQUIOMETRICA
 $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$ (METODO DE JOB ; DISOLUCION ETANOLICA)

M^{n+}	K (mol.l ⁻¹)
Zn ²⁺	4166 . 10 ³
Ti ³⁺	5196 . 10 ³
V ³⁺	6148 . 10 ⁴
Cr ³⁺	1198 . 10 ³
Ga ³⁺	5100 . 10 ³

TABLA 4.76

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DE
 COMPOSICION DEFINIDA POR LA RELACION ESTEQUIOMETRICA
 $[M^{n+}]/[L-H] < 1/1$ (METODO DE YOE-JONES ; DISOLUCION ETANOLICA)

M^{n+}	K ₂ (mol.l ⁻¹)	K ₃ (mol.l ⁻¹)
Cu ²⁺	—	5121 . 10 ⁹
Ni ²⁺	—	1133 . 10 ⁹
Cu ²⁺	—	5195 . 10 ⁸
Zn ²⁺	2105 . 10 ⁶	—
Cr ³⁺	4104 . 10 ⁶	—
Fe ³⁺	—	2100 . 10 ⁹
Ga ³⁺	5190 . 10 ⁶	—

4.4.- ESTUDIO DE LAS ESPECIES COMPLEJAS OBTENIDAS EN FASE SÓLIDA, COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES, EN MEDIO ACUOSO, ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN Y L-H

Sólo en el caso de los cationes Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Ti^{3+} se han podido obtener fases sólidas como productos de reacción, en medio acuoso, entre M^{n+} y L-H. El estudio de dichos sólidos ha comprendido la realización de análisis químicos, la obtención de espectros de absorción en las zonas ultravioleta, visible e infrarroja del espectro, así como de los diagramas de ATD y T.G. Asimismo, se ha medido, en todos los casos, la susceptibilidad magnética de las citadas fases sólidas. La utilización de dichas técnicas ha permitido obtener los resultados que, se indican a continuación.

4.4.1.- Ión Fe^{2+}

Como producto de la reacción entre el SO_4Fe y L-H, en medio acuoso, se ha obtenido una fase sólida constituida por escamas de color azul-marino brillante, muy solubles en agua. El estudio de esta sustancia ha permitido obtener los siguientes resultados:

A.- Análisis químicos

C =	16'39	%
H =	3'00	%
N =	13'37	%
S =	7'32	%

Fe = 13'18 %

O (por diferencia)= 46'74 %

En la disolución acuosa (de color azul-marino intenso) de esta sustancia existen iones SO_4^{2-} , que pueden ser precipitados de la misma como SO_4Ba .

El contenido en iones SO_4^{2-} de la sustancia sólida es del : 22'71 % .

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

El espectro de absorción de la fase sólida aislada se ha obtenido a partir de una disolución acuosa de la misma, obteniendo las curvas que se representan en las Figuras 4.130 y 4.131 .

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

En la Figura 4.132 se ha representado el espectro I.R. de la fase sólida objeto de estudio.

D.- Difractograma de rayos X

El correspondiente diagrama de difracción de rayos X de la muestra sólida, aparece en la Figura 4.133 .

E.- Estudio térmico

En las Figuras 4.134 y 4.135 se han representado los diagramas de ATD y de TG obtenidos para la fase sólida que contiene Fe^{2+} .

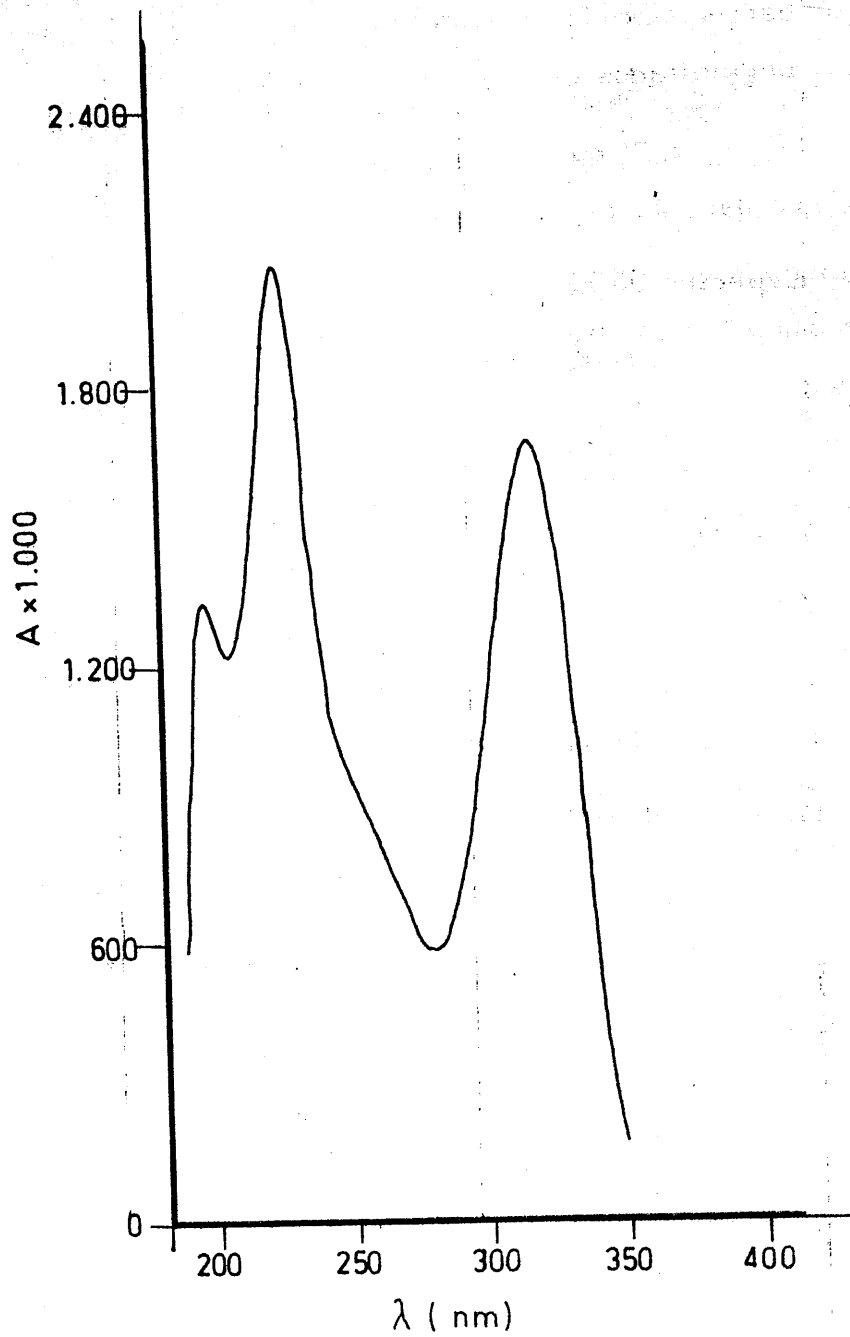


FIGURA 4.130. - Curva espectral en la zona del ultravioleta, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio acuoso, el ión Fe^{2+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

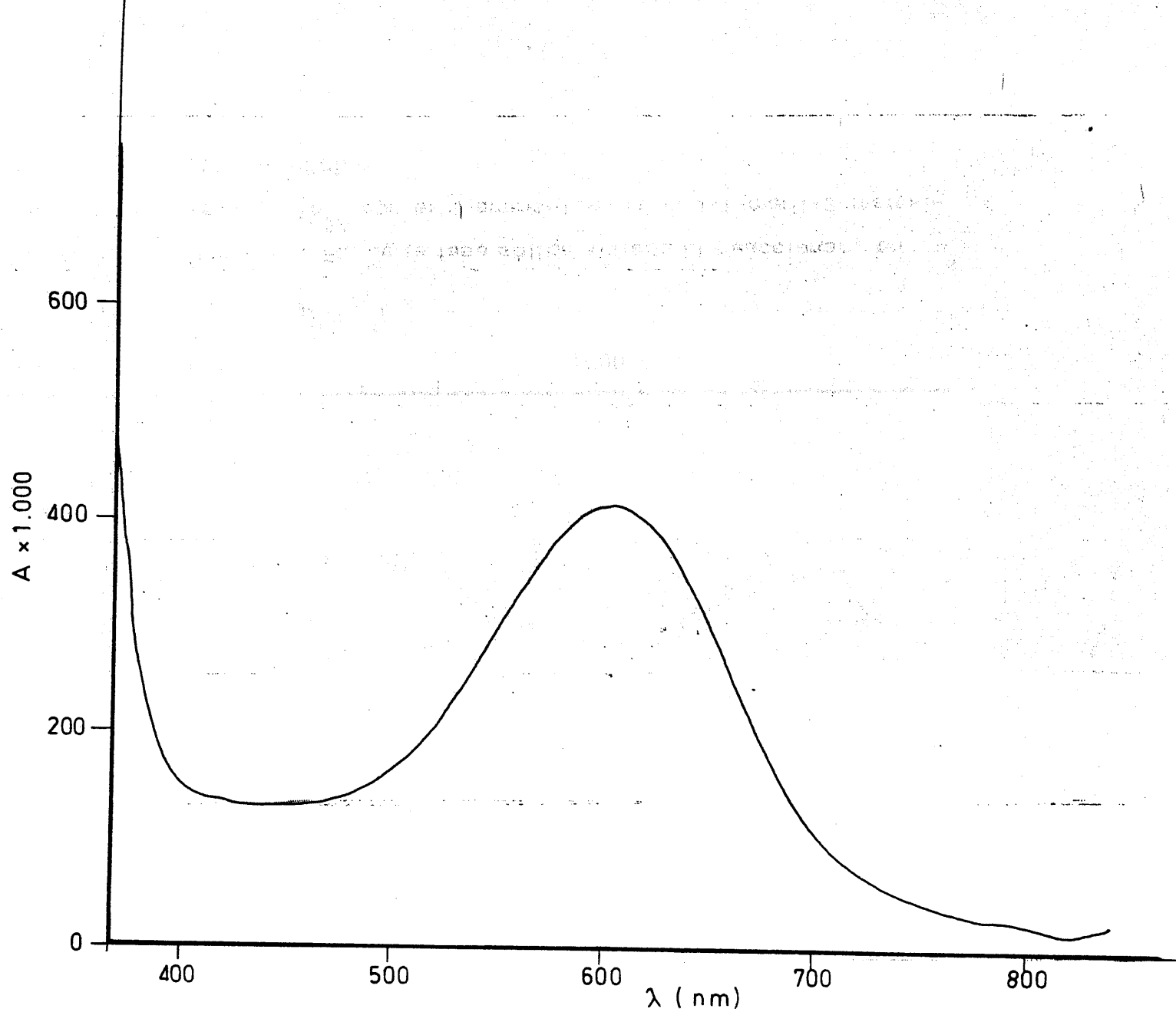


FIGURA 4.131.- Curva espectral en la zona del visible, de la fase sólida aislada al reaccionar en medio acuoso, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Fe^{2+}

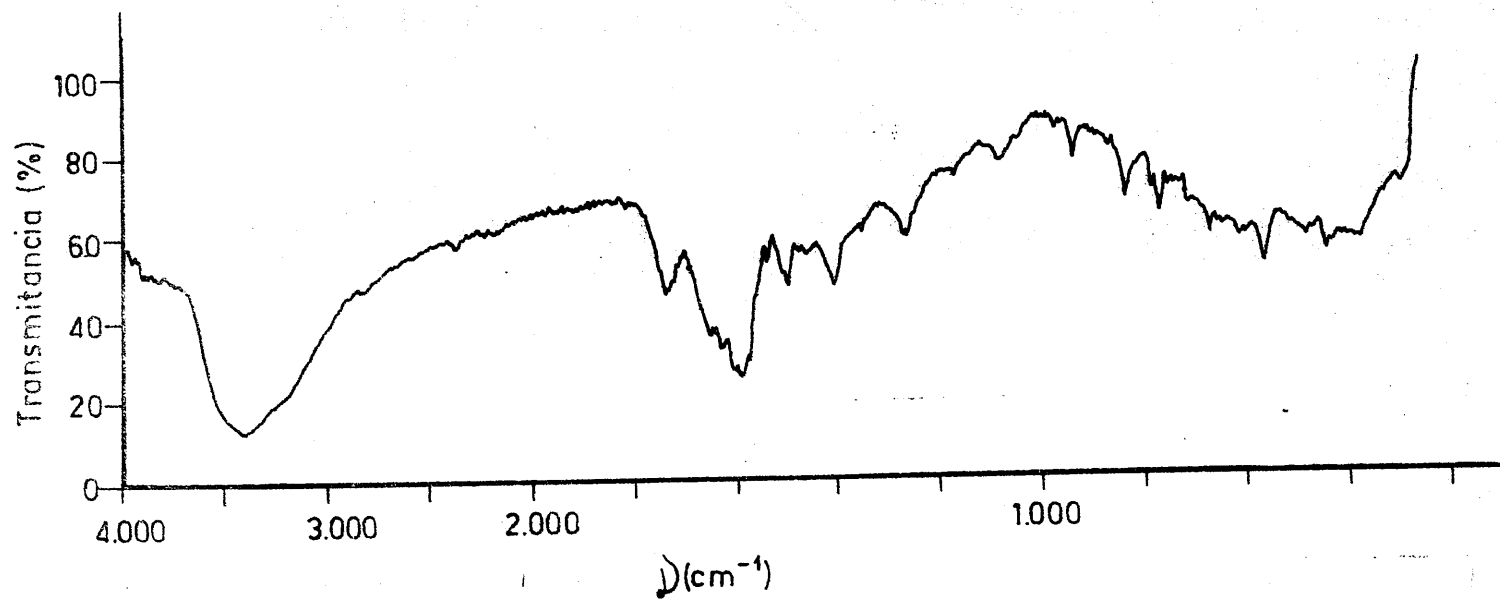


FIGURA 4.132.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio acuoso, el ión Fe^{2+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

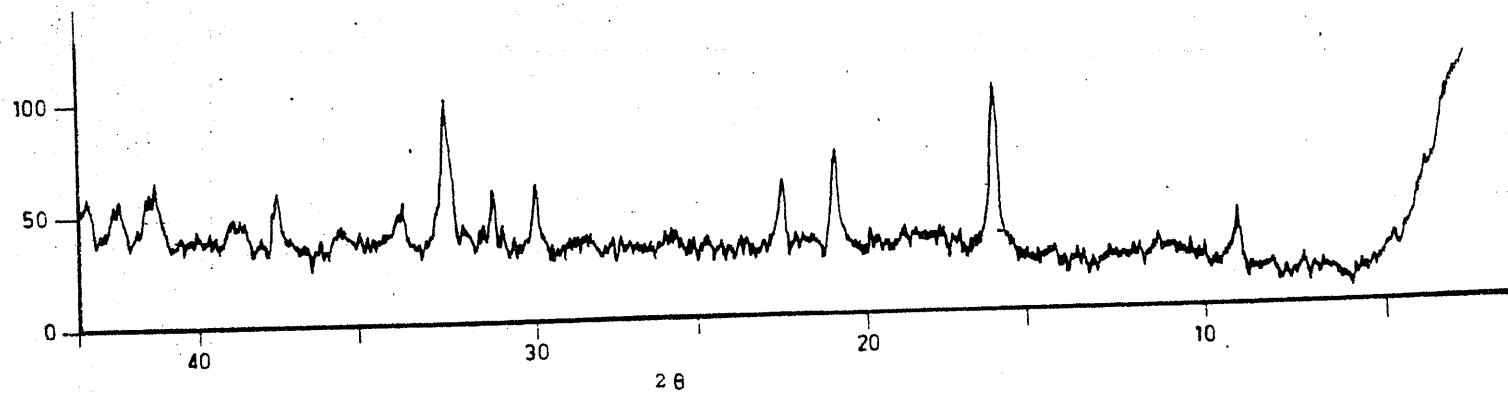


FIGURA 4.133. - Difractograma de rayos X de la fase sólida aislada del sistema acuoso Fe^{2+} / L-H

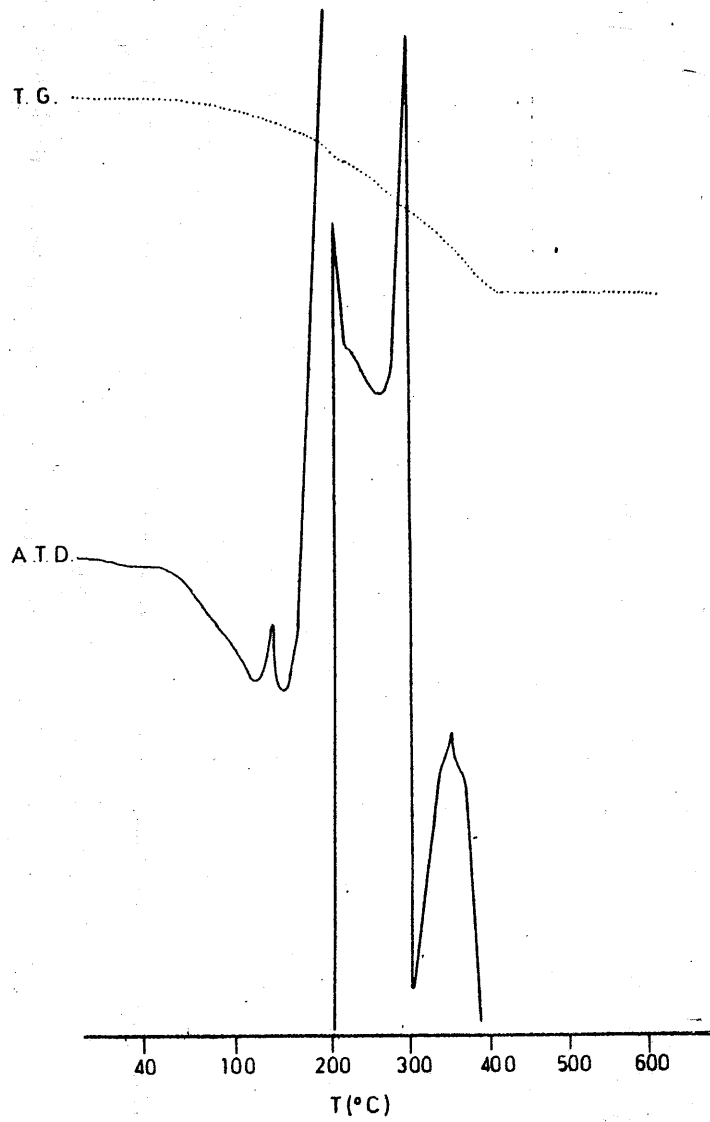


FIGURA 4.134.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida resultante de la reacción entre L-H y el SO_4Fe en medio acuoso

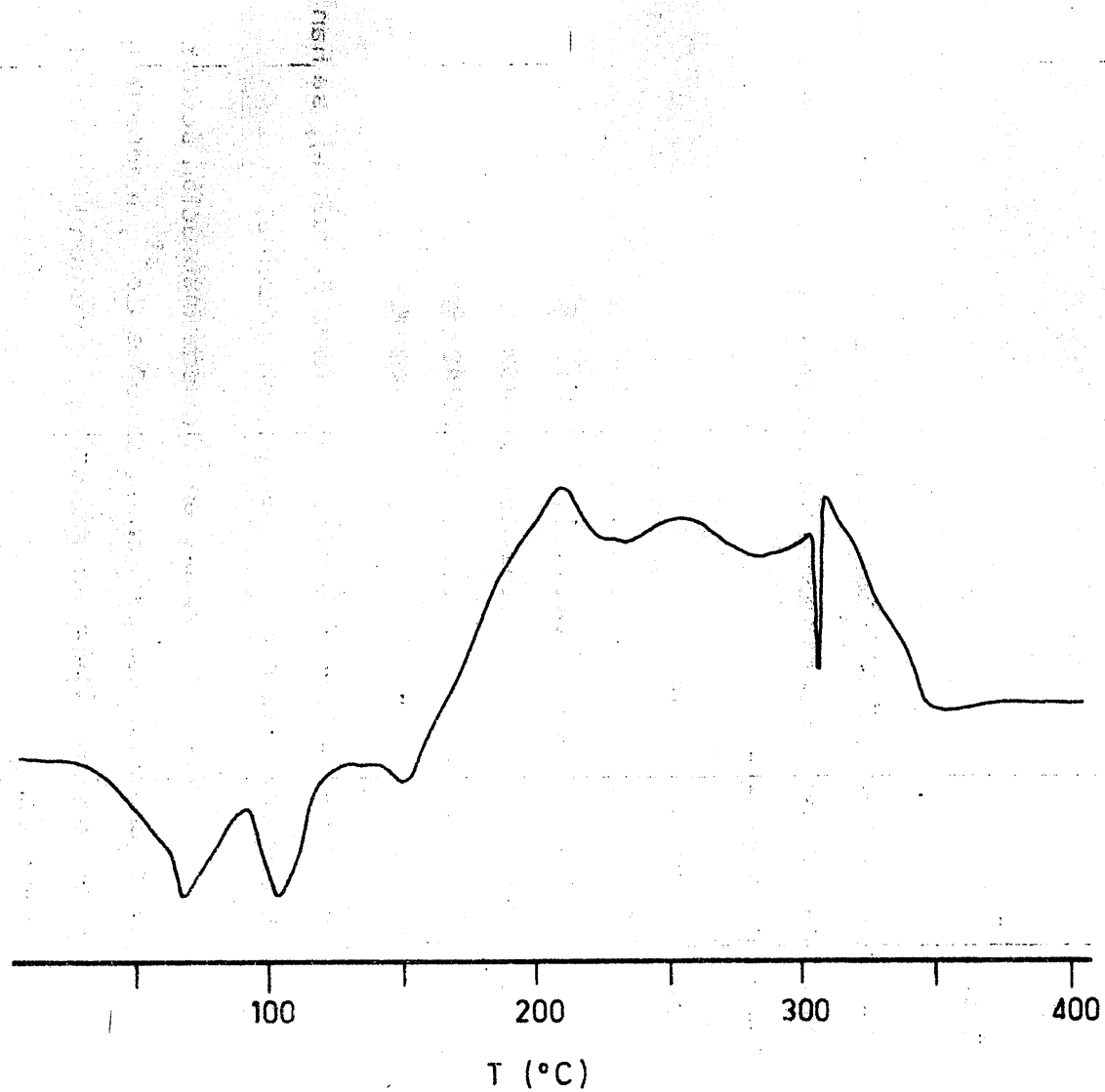


FIGURA 4.135. - Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida aislada del sistema acuoso Fe^{2+} / L-H

F.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio es:

$$\chi = 23'071 \times 10^{-6} \text{ u. cgs } \cdot \text{g}^{-1}$$

4.4.2.- Ión Co^{2+}

La reacción entre $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}$ y L-H, en medio acuoso, ha permitido obtener una fase sólida constituida por escamas de color naranja - fuerte, muy solubles en agua.

A.- Análisis químico

C =	27'60	%
H =	3'17	%
N =	24'32	%
Co	10'42	%
O (por diferencia)=	34'49	%

En la disolución acuosa (de color naranja fuerte), se han encontrado iones NO_3^- (ensayo con brucina).

Por otra parte , en la citada disolución acuosa se ha ensayado la presencia de iones Co^{2+} , mediante la reacción con SCNK en medio eter, obteniendo resultado positivo.

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

El espectro de absorción de la fase sólida aislada se ha obtenido a partir de una disolución acuosa de la misma; las correspondientes curvas espectrales aparecen en las Figuras 4.136 y 4.137 .

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro infrarrojo de la fase sólida aislada, se ha representado en la Figura 4.138 .

D.- Difractograma de rayos X

El diagrama de rayos X de la especie sólida aislada, se ha representado en la Figura 4.139 .

E.- Estudio térmico

En las Figuras 4.140 y 4.141 aparecen los diagramas de ATD y TG de la especie sólida aislada del sistema acuoso $L-H / Co^{2+}$.

F.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida aislada del sistema acuoso $L-H / Co^{2+}$ es :

$$\chi = 0.141 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. } \cdot \text{g}^{-1}$$

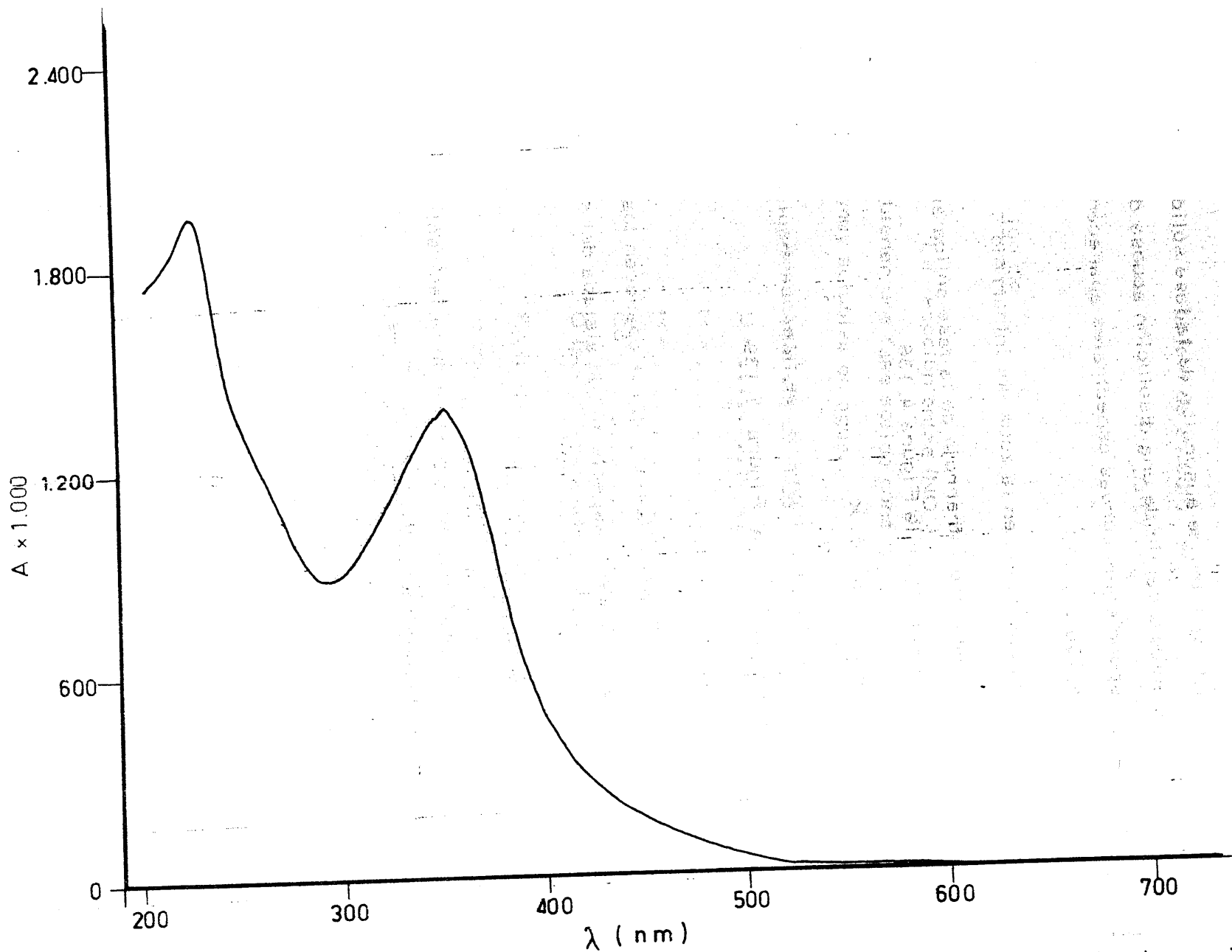


FIGURA 4.136.- Curva espectral en la zona ultravioleta, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio acuoso, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Co^{2+}

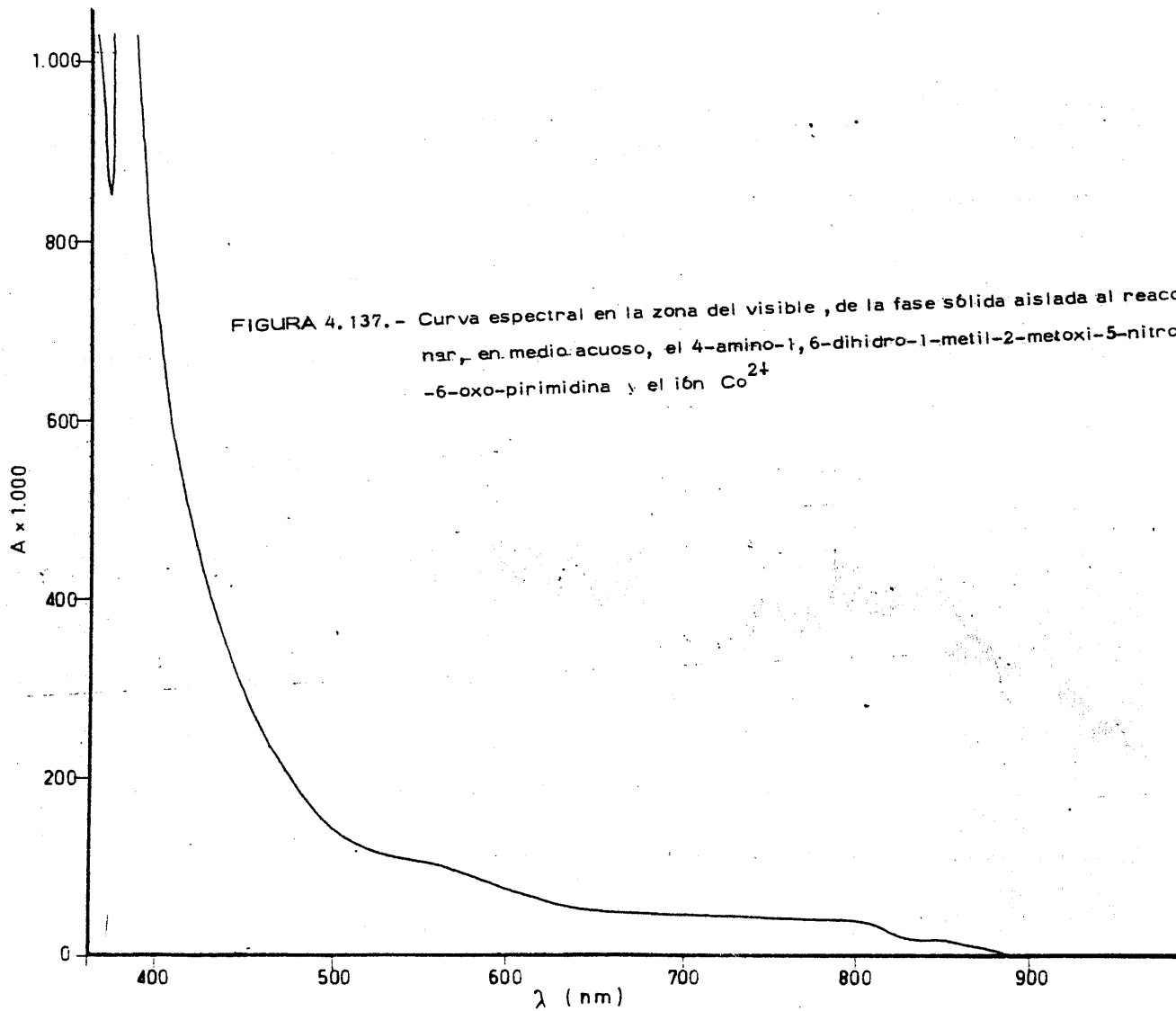
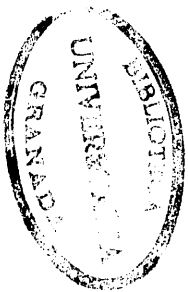


FIGURA 4.137.- Curva espectral en la zona del visible, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio acuoso, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Co^{2+}



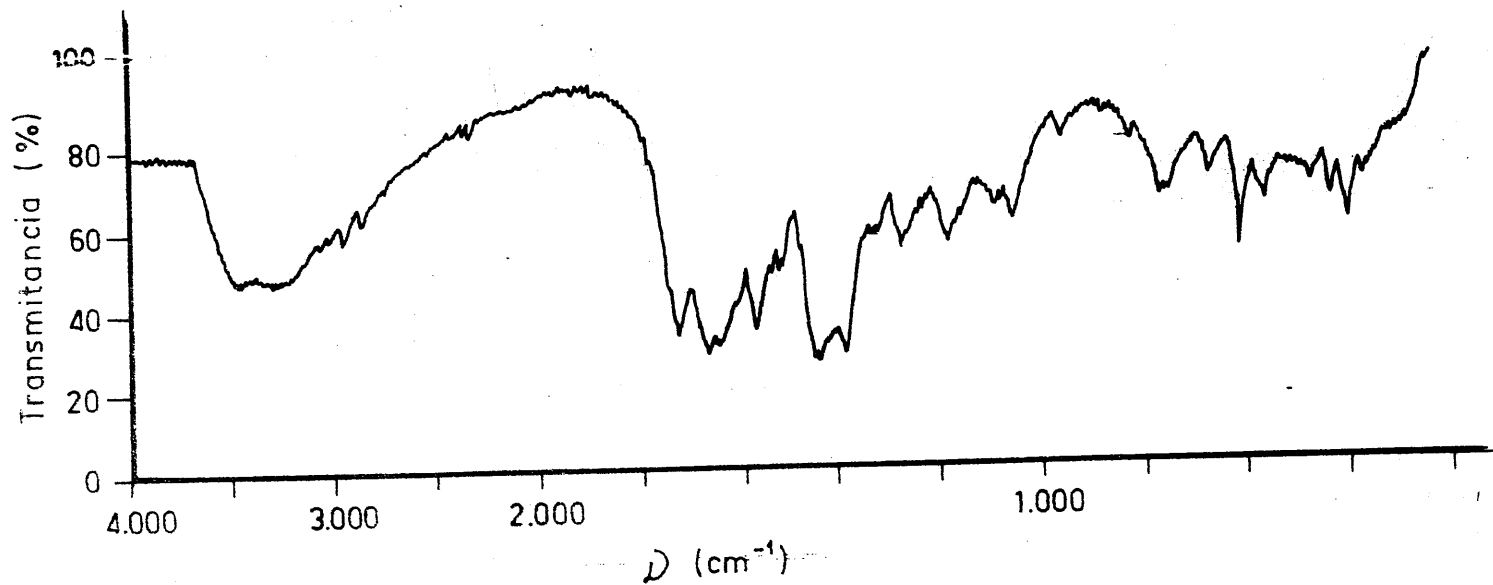
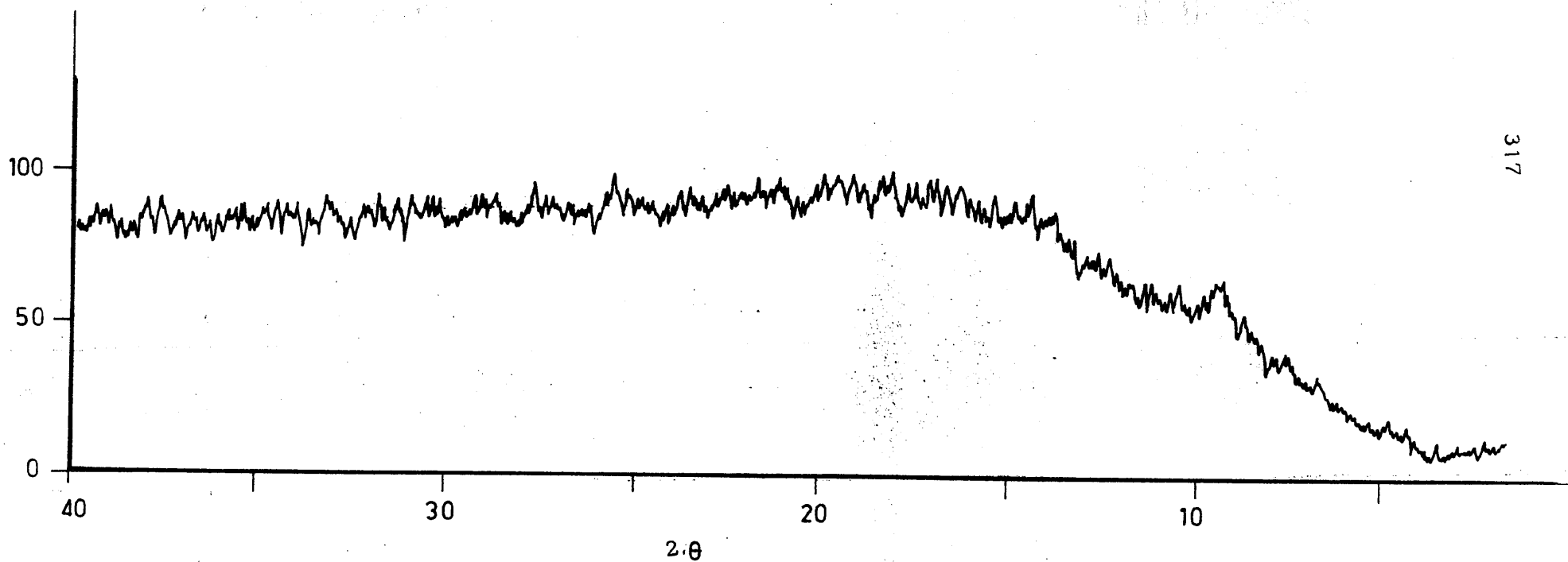


FIGURA 4.138.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio acuoso, el ión Co^{2+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina.



317

FIGURA 4.139.- Difractograma de rayos X de la fase sólida aislada del sistema
acuoso Co^{2+} / L-H

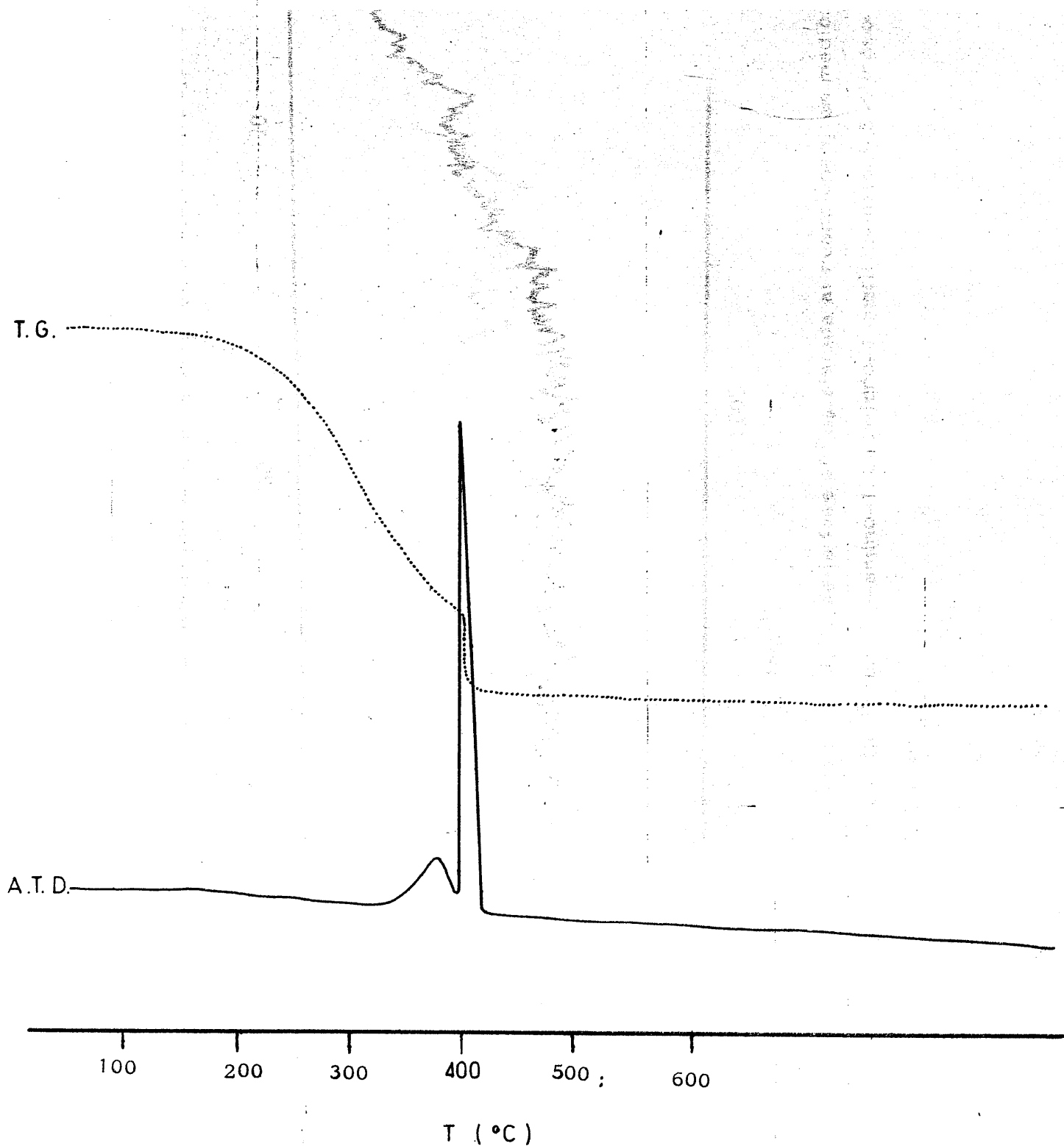


FIGURA 4.140.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida resultante de la reacción entre L-H y el $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ en medio acuoso

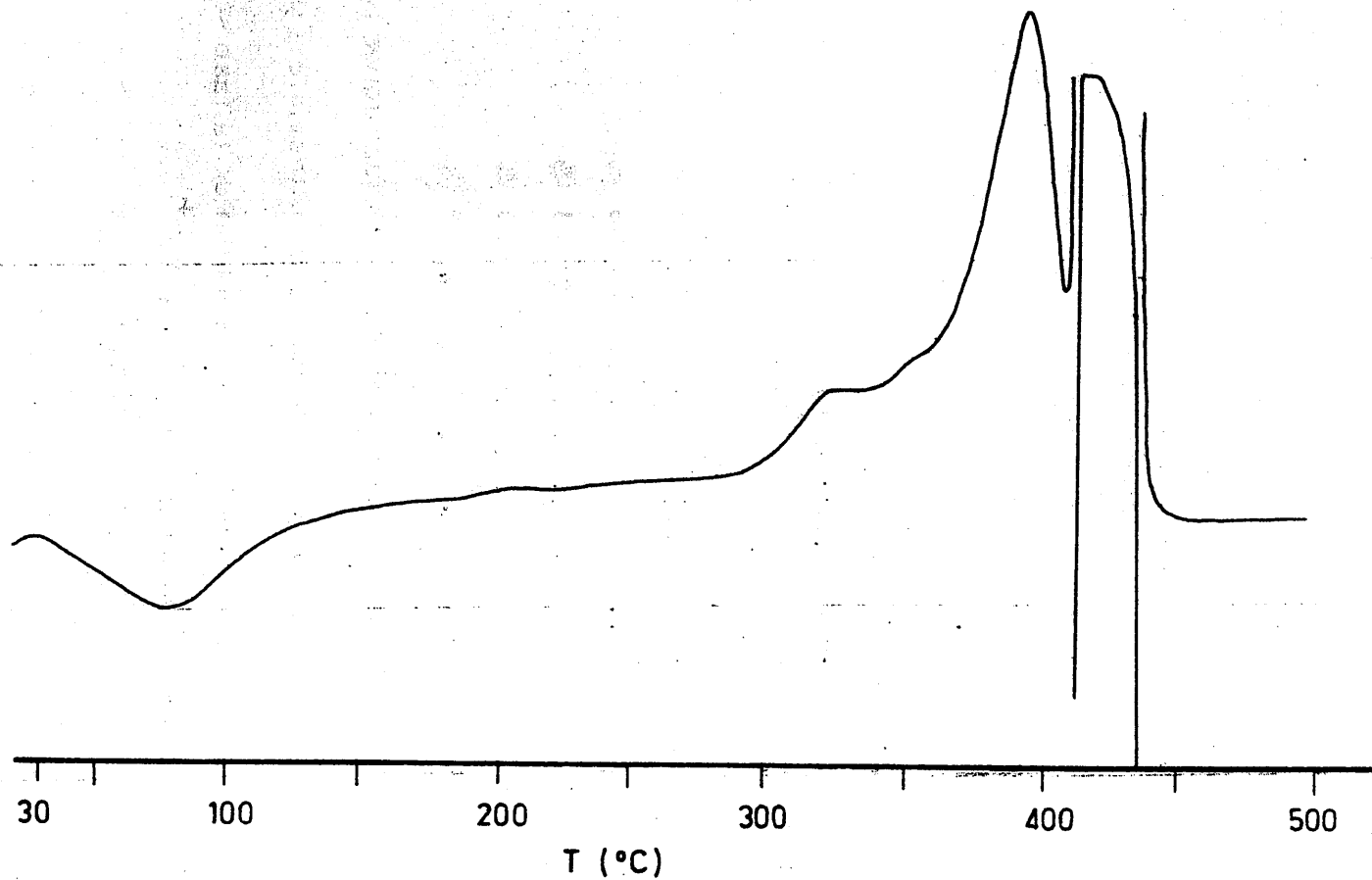


FIGURA 4.141.- Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida aislada del sistema acuoso Co^{2+} / L-H

4.4.3. - Ión Cu²⁺

La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ y L-H en medio acuoso ha originado la formación de dos fases sólidas claramente diferenciadas; una de color verde y otra de color marrón oscuro (que es la más abundante).

4.4.3.1. - Sólido verde

Este sólido pulverulento de color verde, es soluble en agua, dando una disolución de color verde esmeralda.

A. - Análisis químico

C =	20'85	%
H =	2'85	%
N =	21'13	%
Cu	19'00	%
O (por diferencia)	36'17	%

En la disolución acuosa, se han detectado iones NO_3^- .

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

Los espectros de absorción de la fase sólida verde, aislada del sistema acuoso L-H/ Cu^{2+} aparecen recogidos en las Figuras 4.142 y 4.143 .

C. - Espectro de absorción en la zona del Infrarrojo

El espectro infrarrojo de la fase sólida verde aislada del sistema acuoso L-H / Cu^{2+} se ha represen-

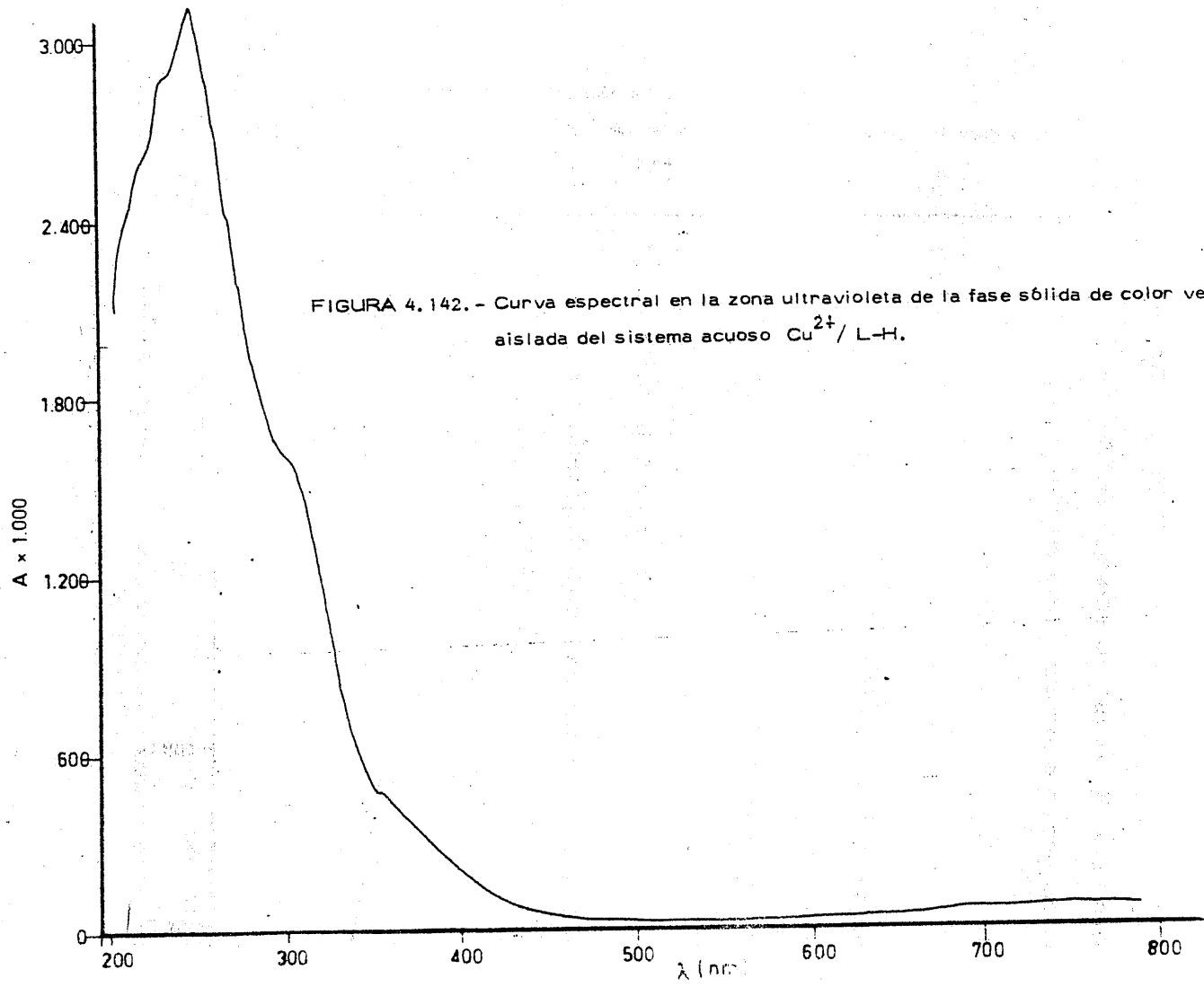
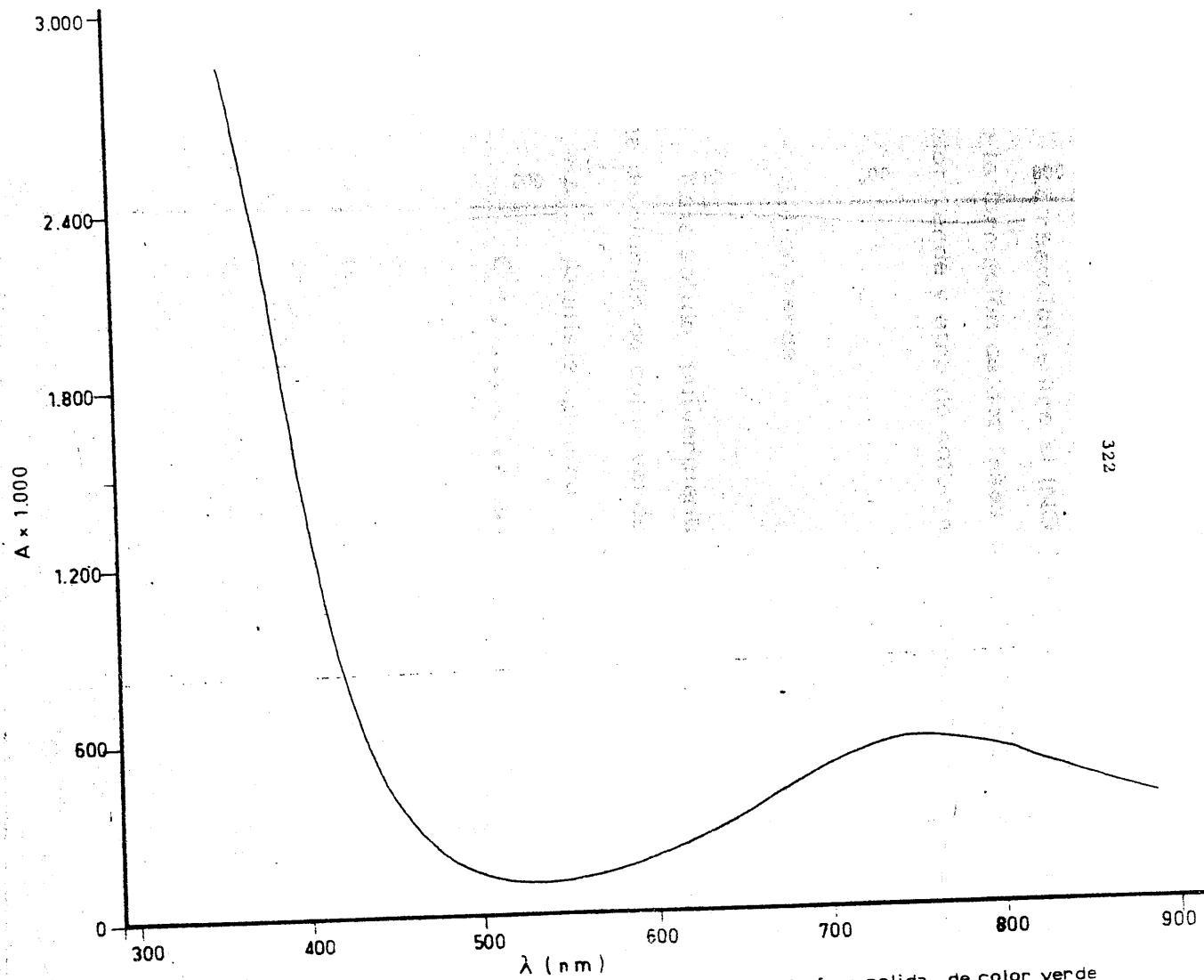


FIGURA 4.142. - Curva espectral en la zona ultravioleta de la fase sólida de color verde aislada del sistema acuoso $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$.



322

FIGURA 4.143. - Curva espectral en la zona del visible, de la fase solida, de color verde aislada del sistema acuoso $Cu^{2+}/L-H$

tado en la Figura 4.144 .

D.- Difractograma de Rayos X

El difractograma de rayos X correspondiente a la fase sólida en estudio, aparece recogido en la Figura 4.145 .

E.- Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG correspondientes a la fase sólida de color verde aislada del sistema acuoso L-H / Cu²⁺ se han representado en las Figuras 4.146 y 4.147 .

F.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida de color verde, aislada es :

$$\chi = 11326 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

4.4.3.2.- Sólido marrón

La fase de color marrón está constituida por un sólido pulverulento muy poco soluble en agua. La disolución acuosa presenta una ligera coloración amarilla.

A.- Análisis químico

$$C = \dots\dots\dots 30.93 \%$$

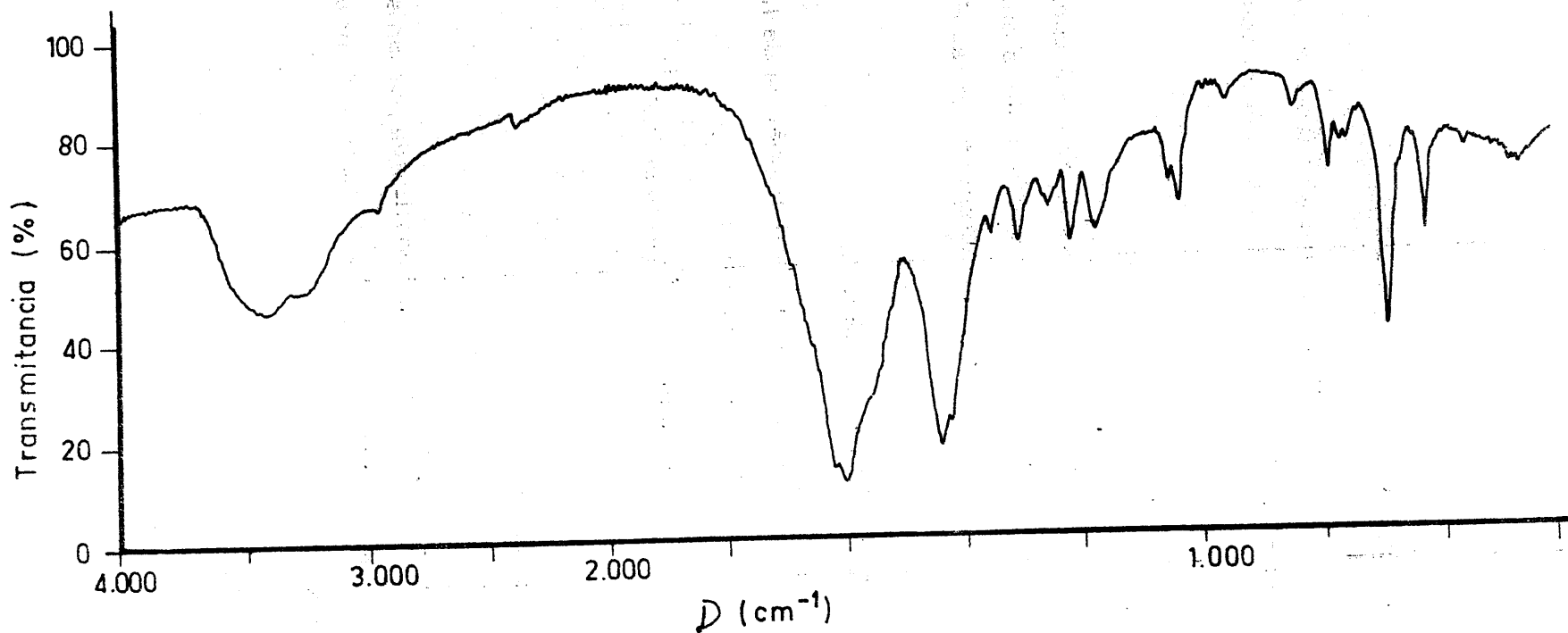


FIGURA 4.144.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida de color verde aislada al reaccionar, en medio acuoso, el ión Cu^{2+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

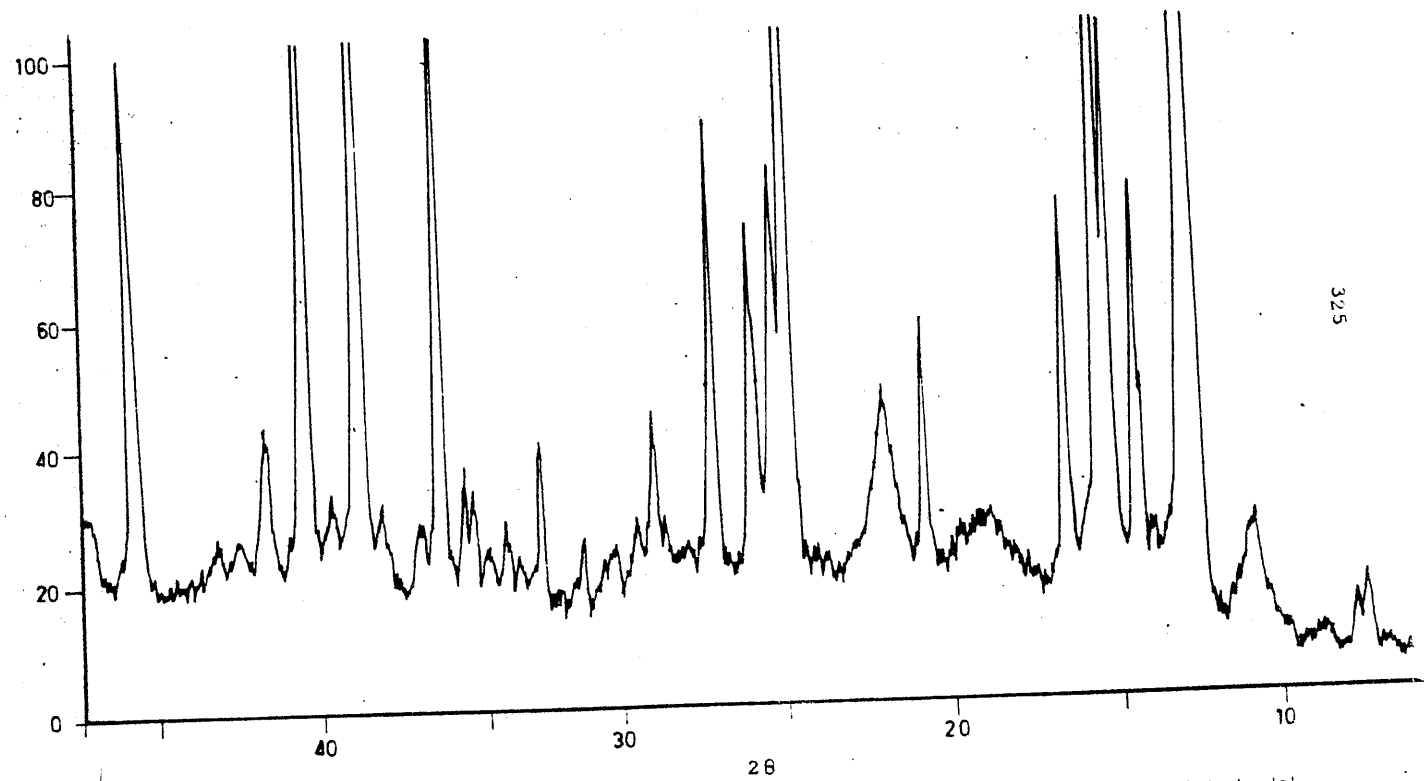


FIGURA 4.145. - Difractograma de rayos X de la fase sólida de color verde aislada del sistema acuoso Cu^{2+} / L-1.

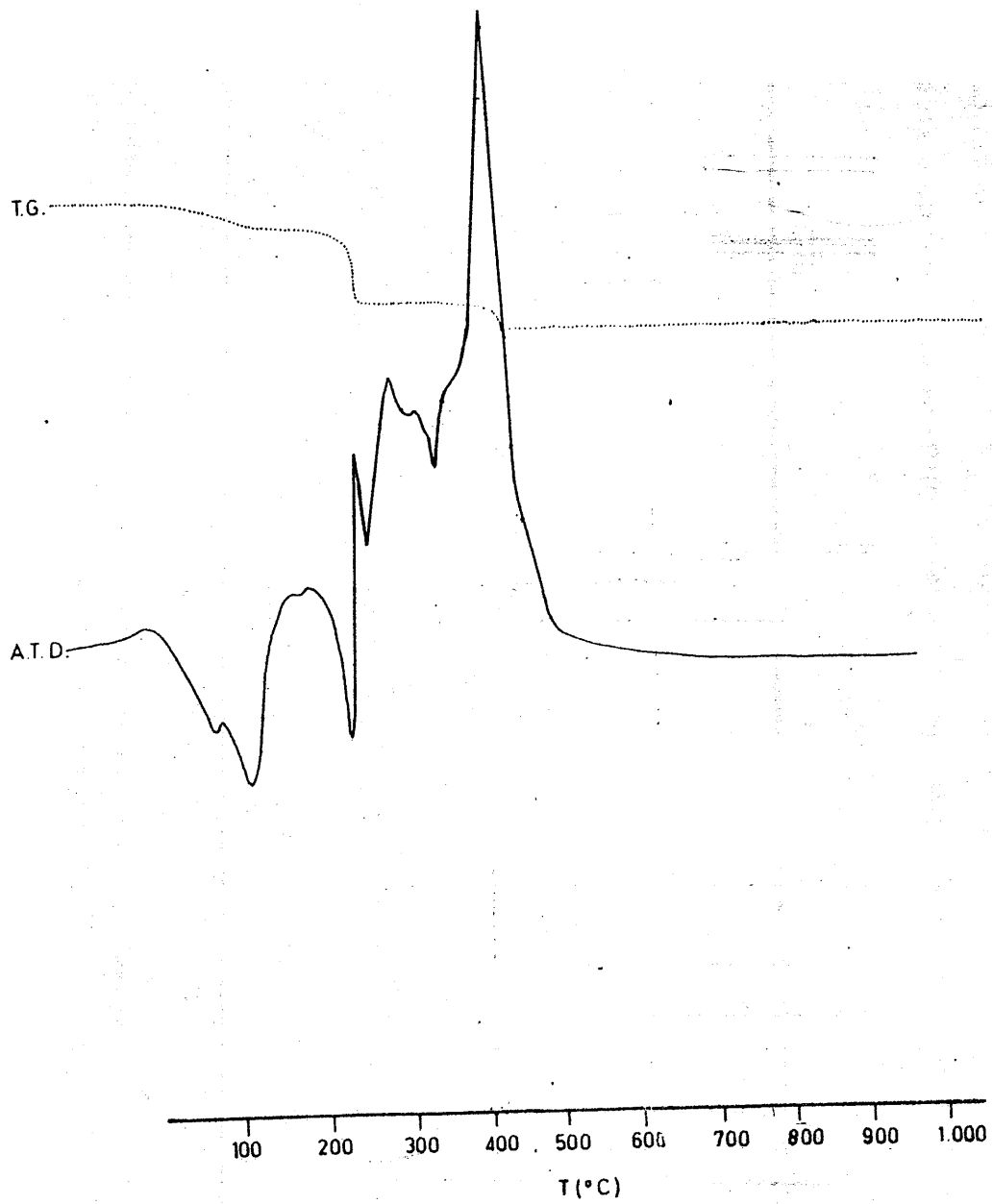


FIGURA 4.146. - Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida de color verde resultante de la reacción, en medio acuoso, entre L-H y el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$

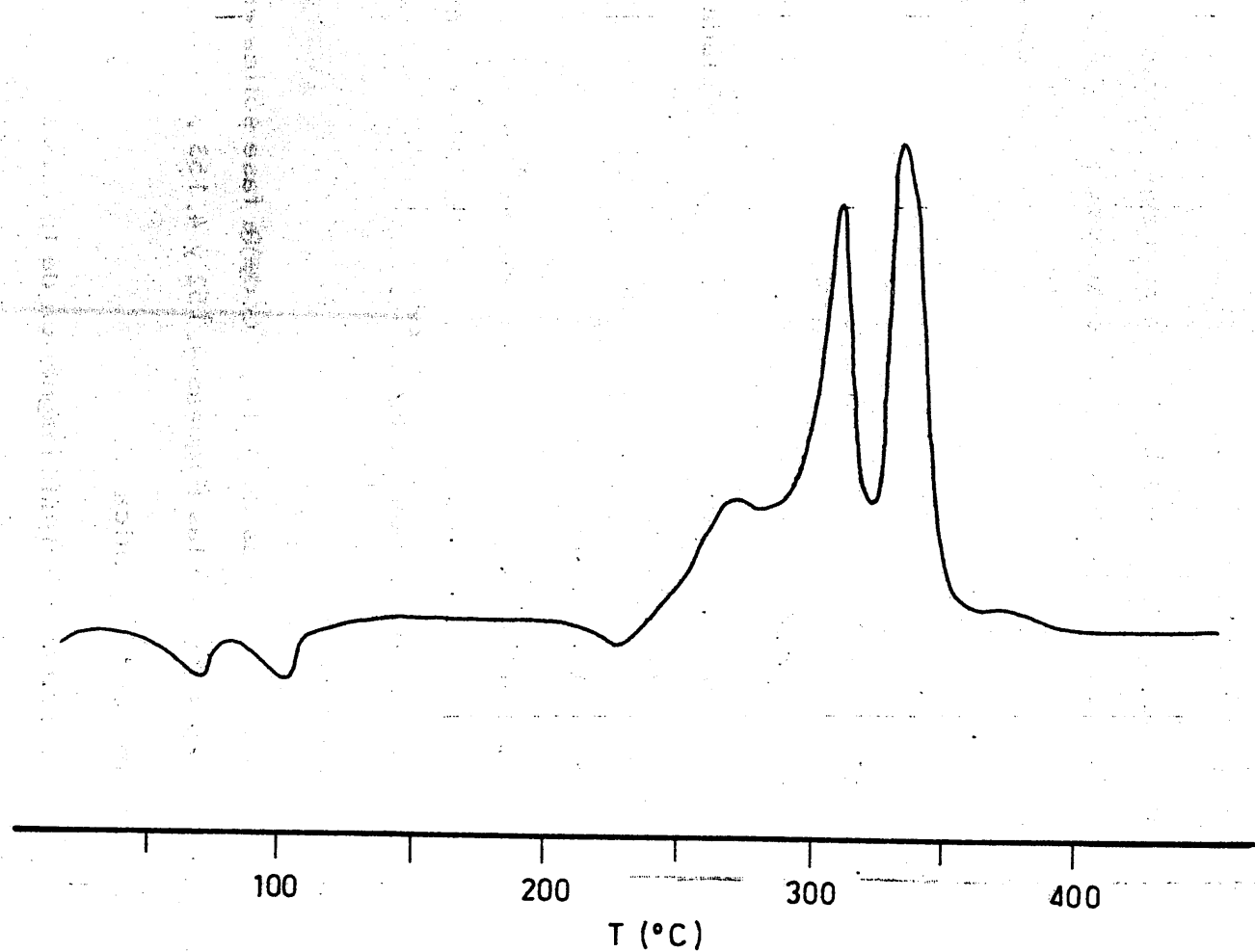


FIGURA 4.147.- Diagrama de A. T. D. scanning de la fase sólida de color verde aislada del sistema acuoso Cu^{2+} / L-H

H =	3'75	%
N =	24'16	%
Cu	14'73	%
O (por diferencia)	26'43	%

La investigación de iones NO_3^- en la correspondiente disolución acuosa, dió resultados negativos .

B.- Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible

Los espectros de absorción del sólido color marrón aislada del sistema acuoso L-H/ Cu^{2+} han sido recogidos en las Figuras 4.148 y 4.149 .

C.- Espectro de absorción en la zona del Infrarrojo

El espectro infrarrojo de la fase sólida aislada se ha representado en la Figura 4.150 .

D.- Difractograma de rayos X

En la Figura 4.151 se ha recogido el difractograma de rayos X correspondiente a la fase sólida de color marrón aislada del sistema acuoso L-H/ Cu^{2+} .

E.- Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG de la fase sólida en estudio, aparecen en las Figuras 4.152 y 4.153 .

F.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida de color marrón, aislada del sistema acuoso L-H/ Cu^{2+} es :

$$\chi = 2'599 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. } \cdot \text{g}^{-1}$$

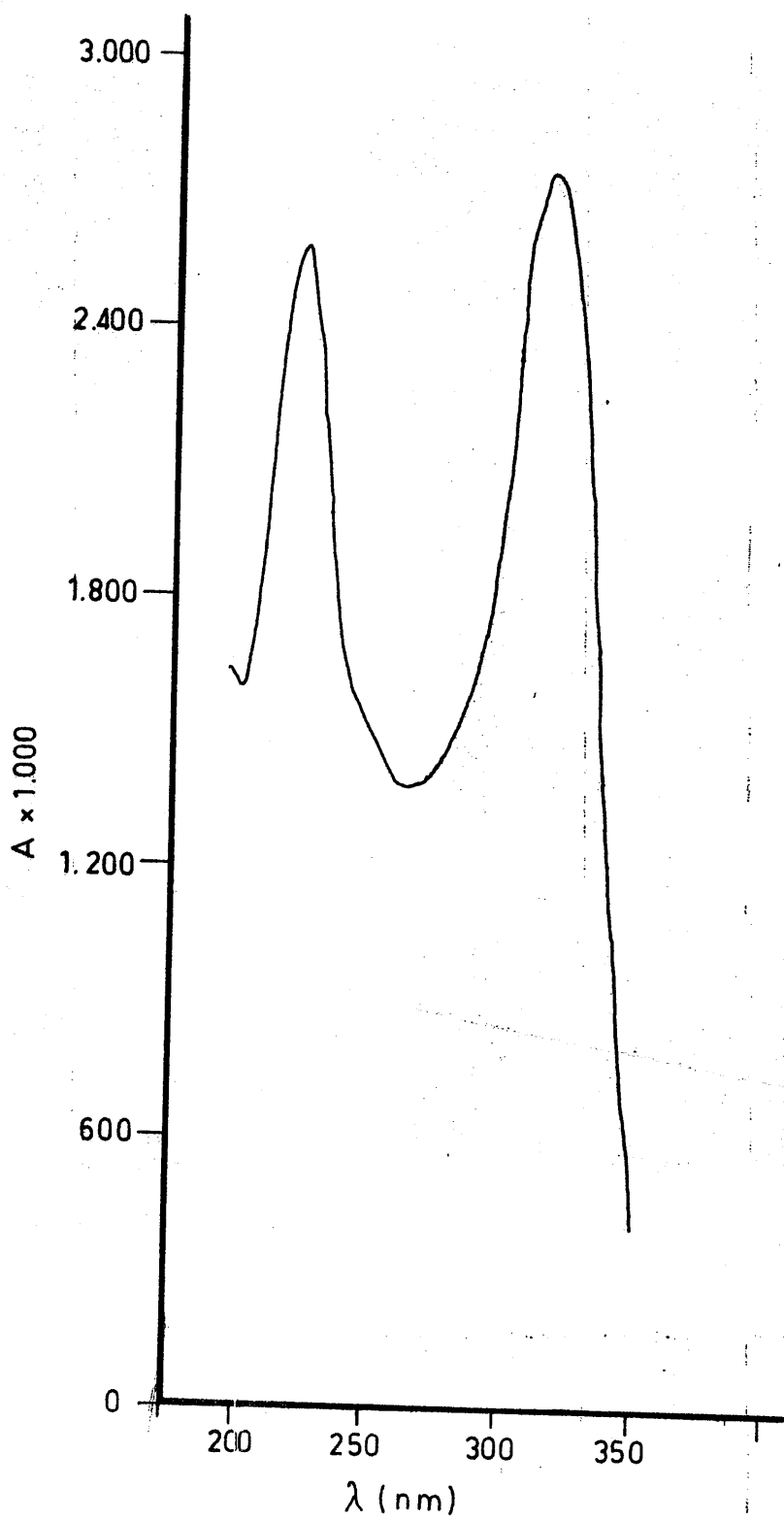


FIGURA 4.148.- Curva espectral de la fase sólida de color marrón, aislada del sistema acuoso Cu^{2+} / L-H

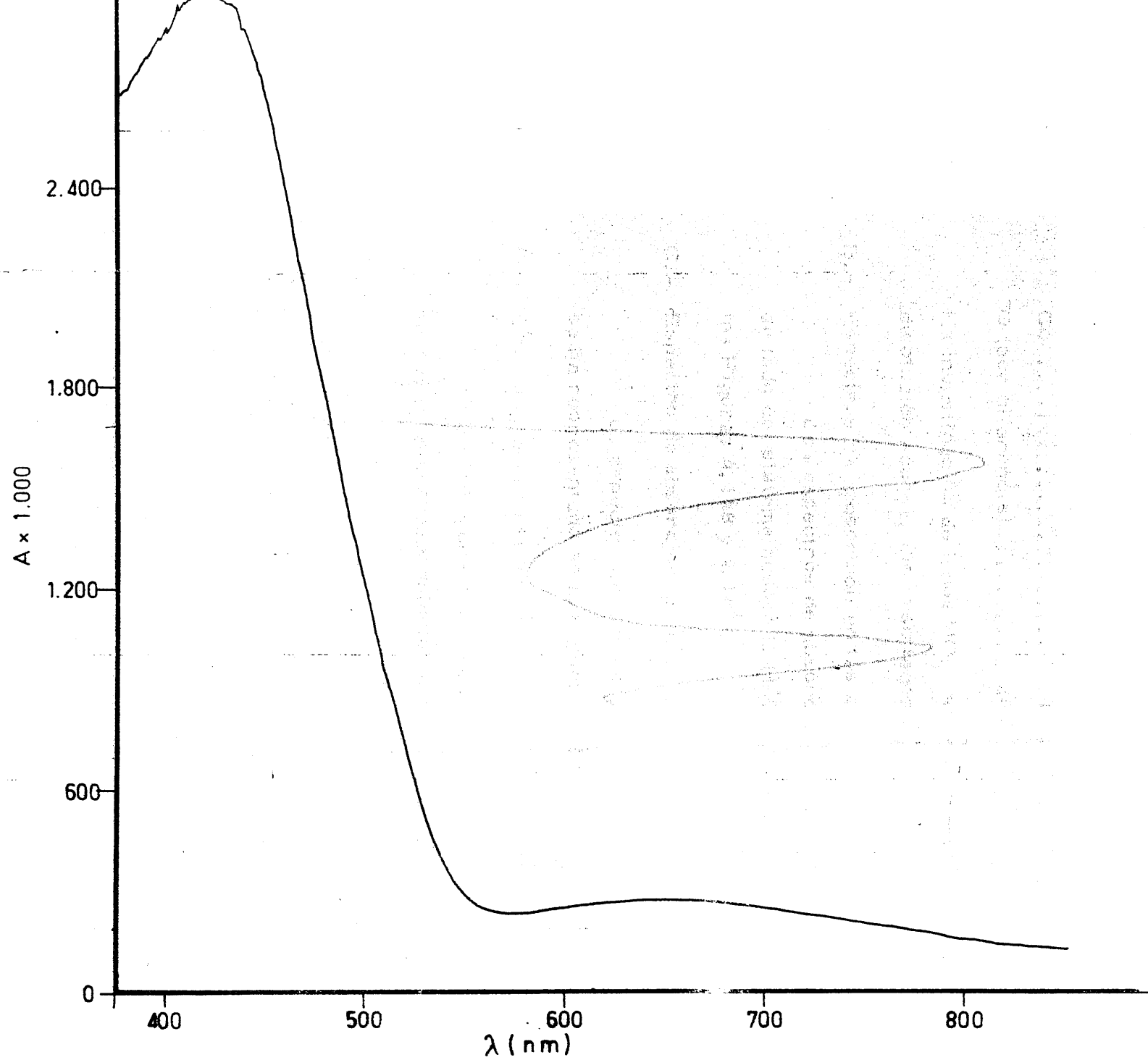


FIGURA 4. 149 Curva espectral en la zona del visible, de la fase sólida aislada del sistema

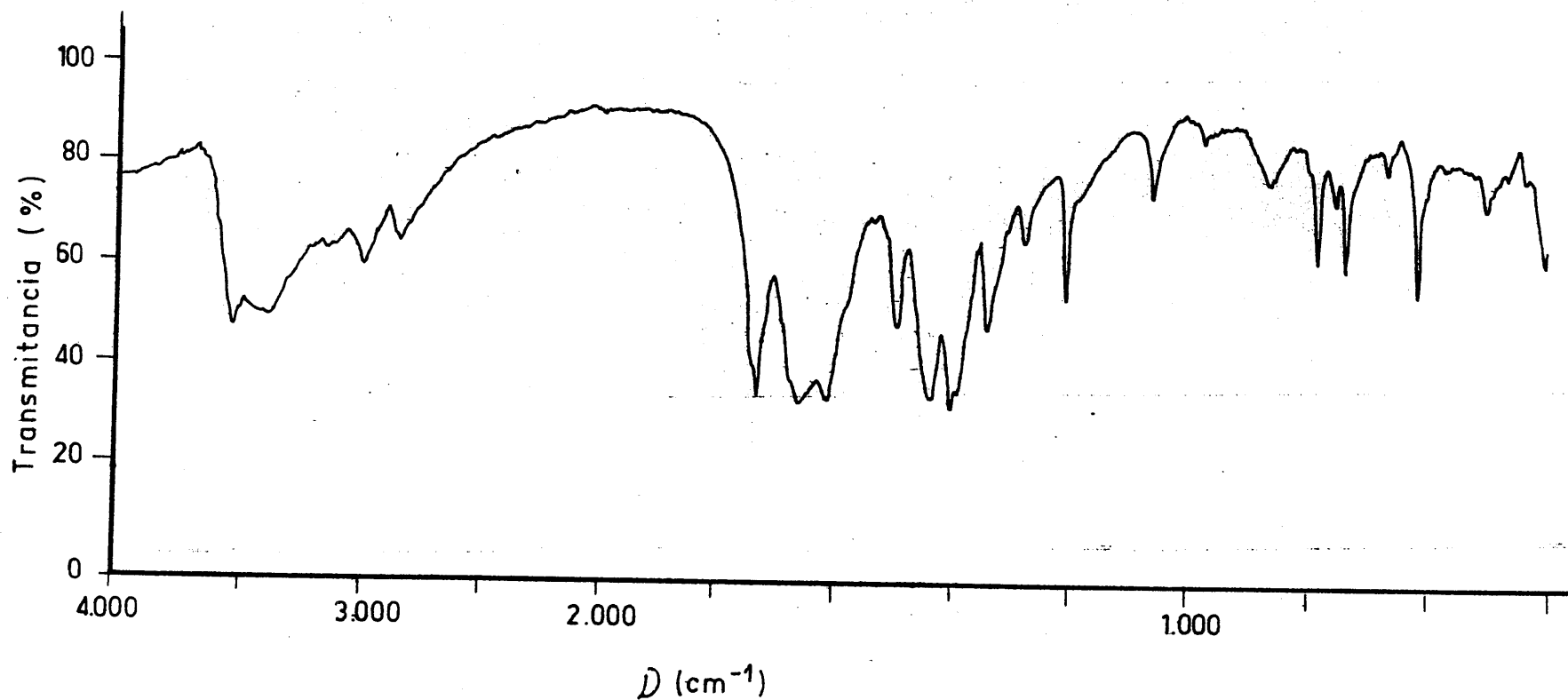
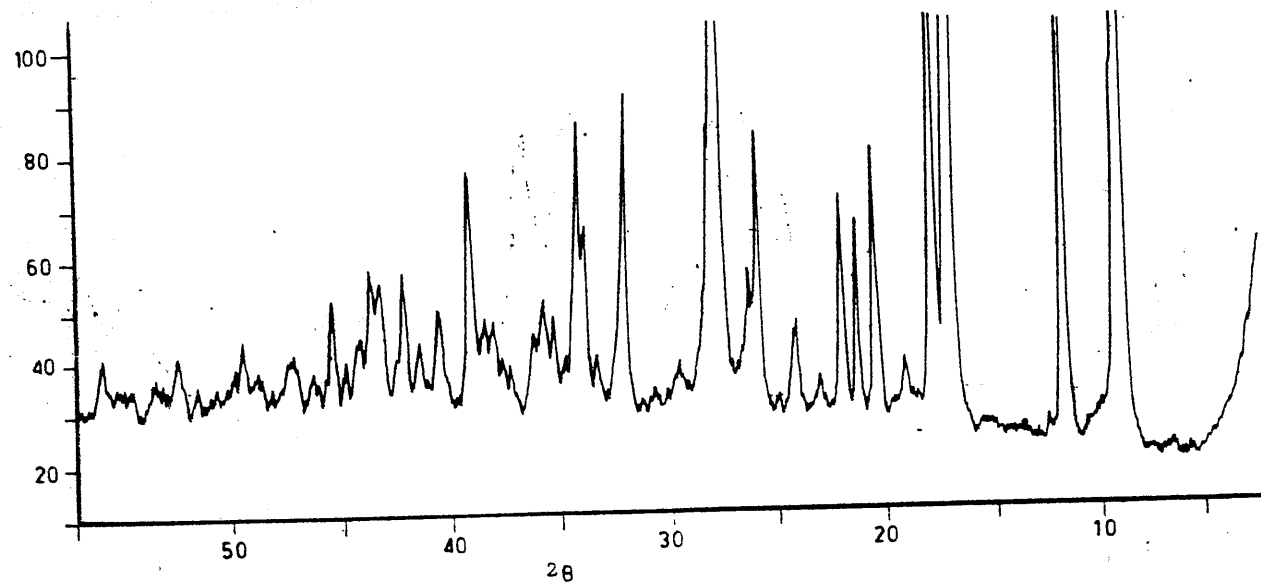


FIGURA 4.150.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida de color marrón aislada al reaccionar, en medio acuoso, el ión Cu^{2+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina



332

FIGURA 4.151.- Difractograma de rayos X de la fase sólida de color marron aislada del sistema acuoso Cu^{2+} / L-H

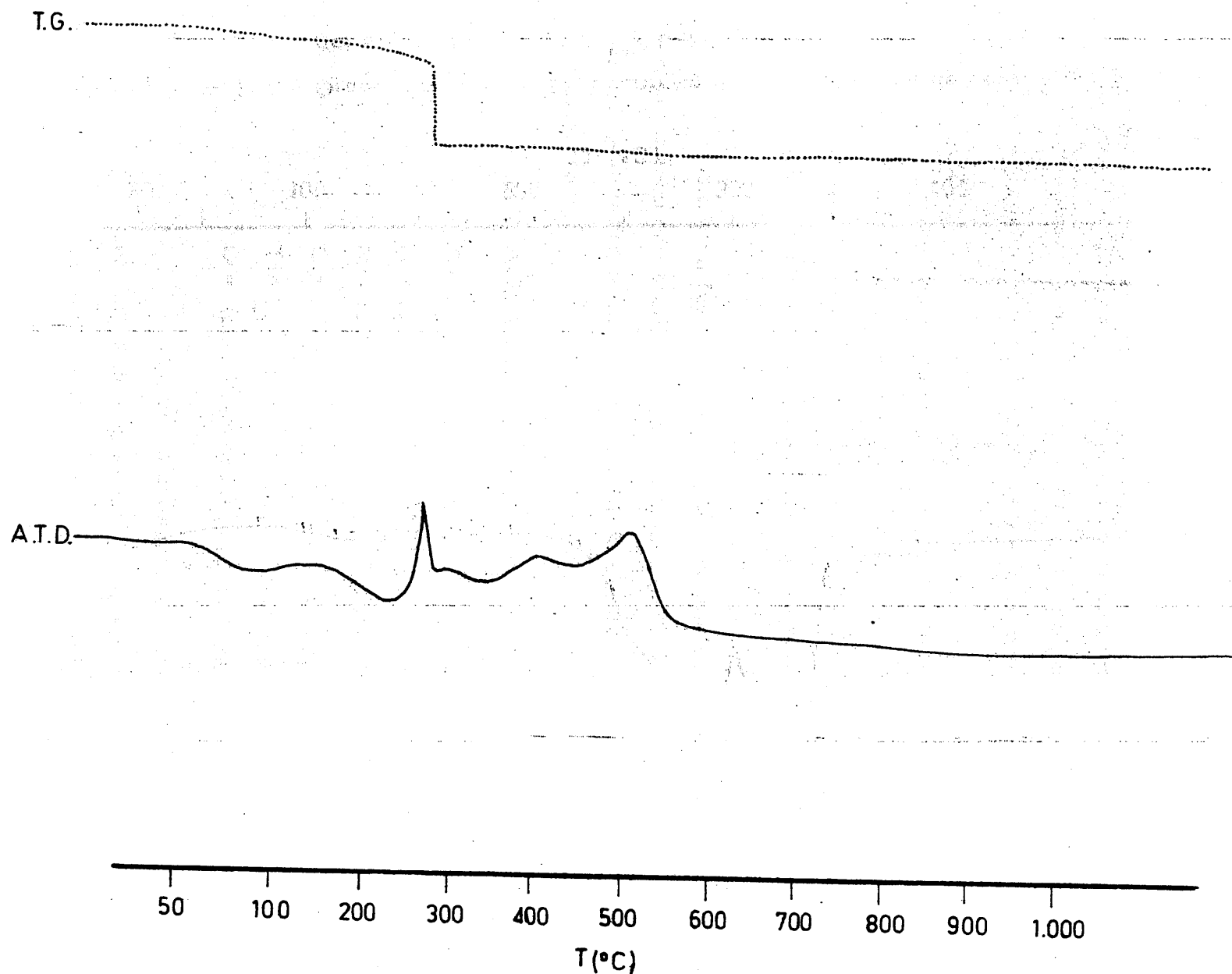


FIGURA 4.152.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida de color marrón aislada del sistema acuoso Cu^{2+} / L-H

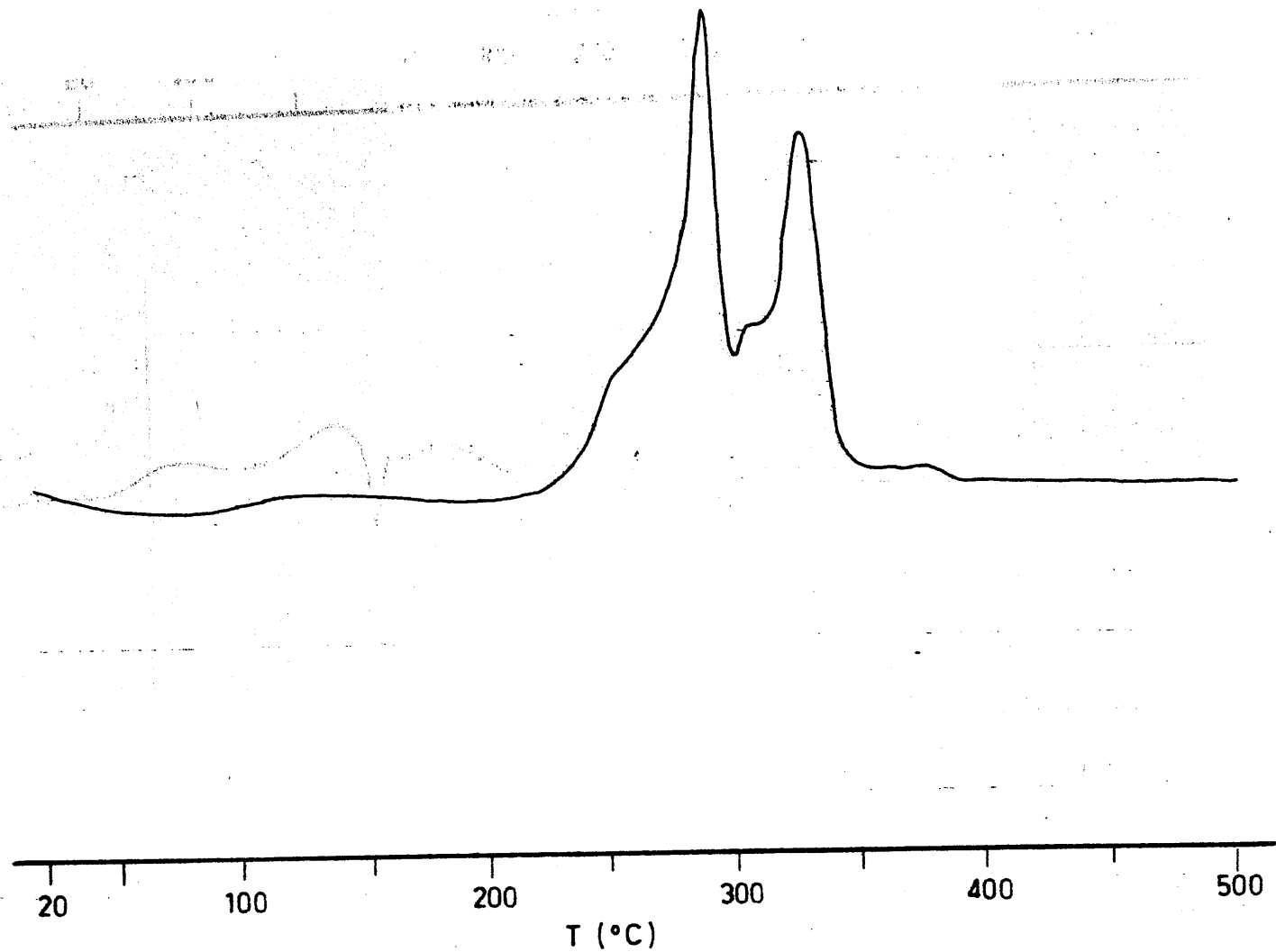


FIGURA 4.153. - Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida de color marrón, aislada del sistema acuoso Cu^{2+} / L-H

4.4.4. - Ión Ti^{3+}

La reacción entre el Cl_3Ti y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H), ha permitido obtener dos fases sólidas de características definidas y claramente distintas una de la otra.

De estas dos fases, una, muy soluble en agua, no contiene titanio ni cloro y puede considerarse como producto de hidrólisis ácida de L-H. Esta fase, que designaremos en principio como D-L-H, se ha estudiado separadamente, obteniéndose los resultados que se expondrán en el apartado 4.6.

La otra fase sólida, que sí contiene titanio, está constituida por un polvo microcristalino, de color amarillo intenso, muy poco soluble en agua. De los resultados obtenidos al estudiar esta fase, se da cuenta seguidamente.

A. - Análisis químico

C=	8'98	%
H =	1'89	%
N =	5'28	%
Cl=	20'16	%
Ti=	27'68	%
O = (por diferencia)	36'07	%

El cloro presente en la muestra no parece estar en forma de iones Cloruro, en primer lugar, por la escasa solubilidad del compuesto aislado y, en segundo lugar, porque al tratar las disoluciones acuosas saturadas con disolución

de NO_3Ag , no se observa la inmediata formación de ClAg sino que ésta se va produciendo muy lentamente .

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

Los espectros de absorción de la fase sólida aislada se han obtenido a partir de una disolución acuosa de dicha fase y se hayan recogidos en la Figura 4.154.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro infrarrojo de la fase sólida, aislada del sistema acuoso L-H/Ti^{3+} se ha recogido en la Figura 4.155 , como medio dispersante se utilizó BrK .

D. - Difractograma de Rayos X

El diagrama de Rayos X de la fase sólida aislada se ha representado en la Figura 4.156 .

E. - Estudio térmico

Los diagramas térmicos de ATD y TG de la fase sólida del sistema acuoso L-H/ Ti^{3+} se han recogido en las Figuras 4.157 y 4.158 .

F. - Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida aislada es :

$$\chi = -0,150 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

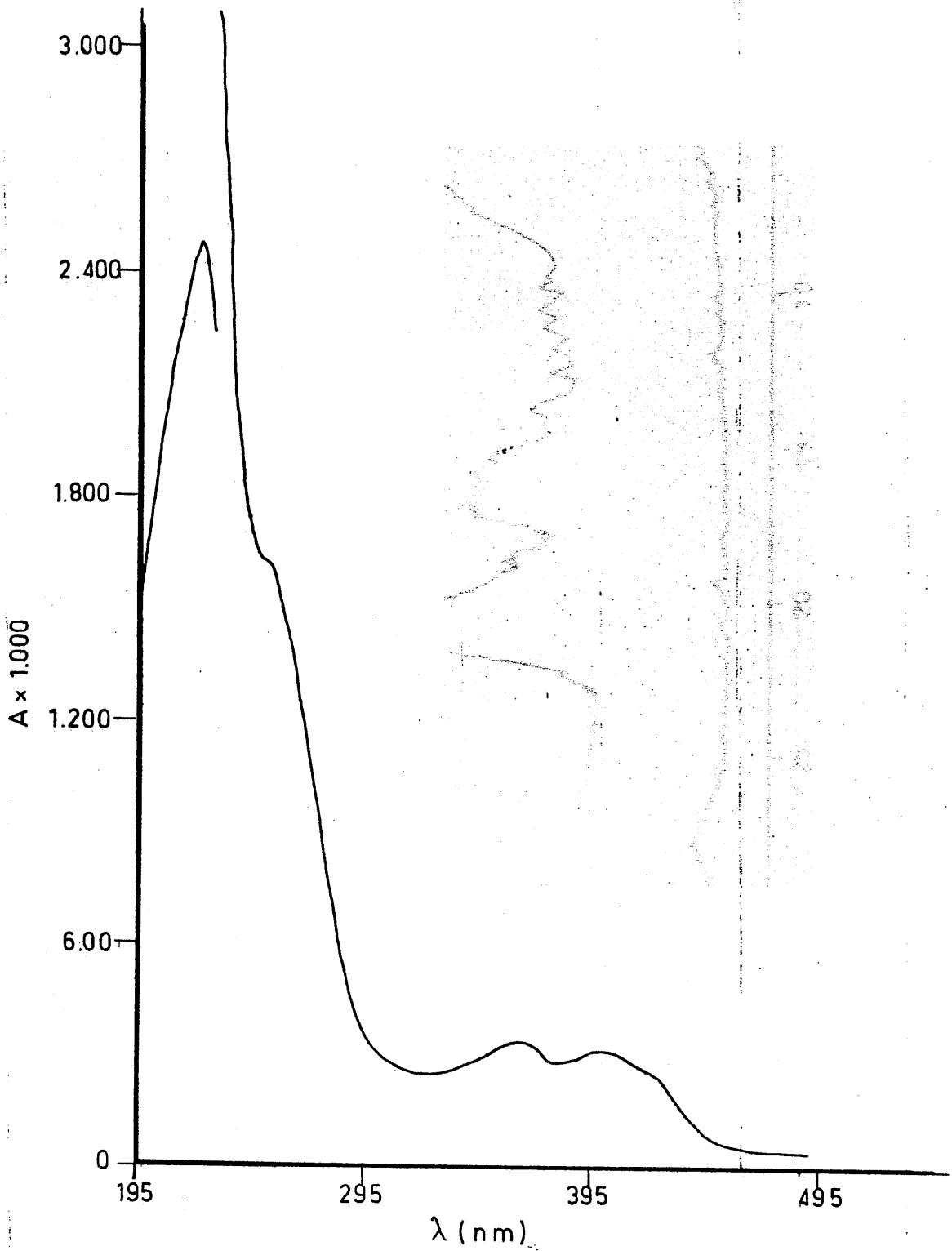


FIGURA 4.154.- Curva espectral en las zonas ultravioleta y visible de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio acuoso, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Ti^{3+}

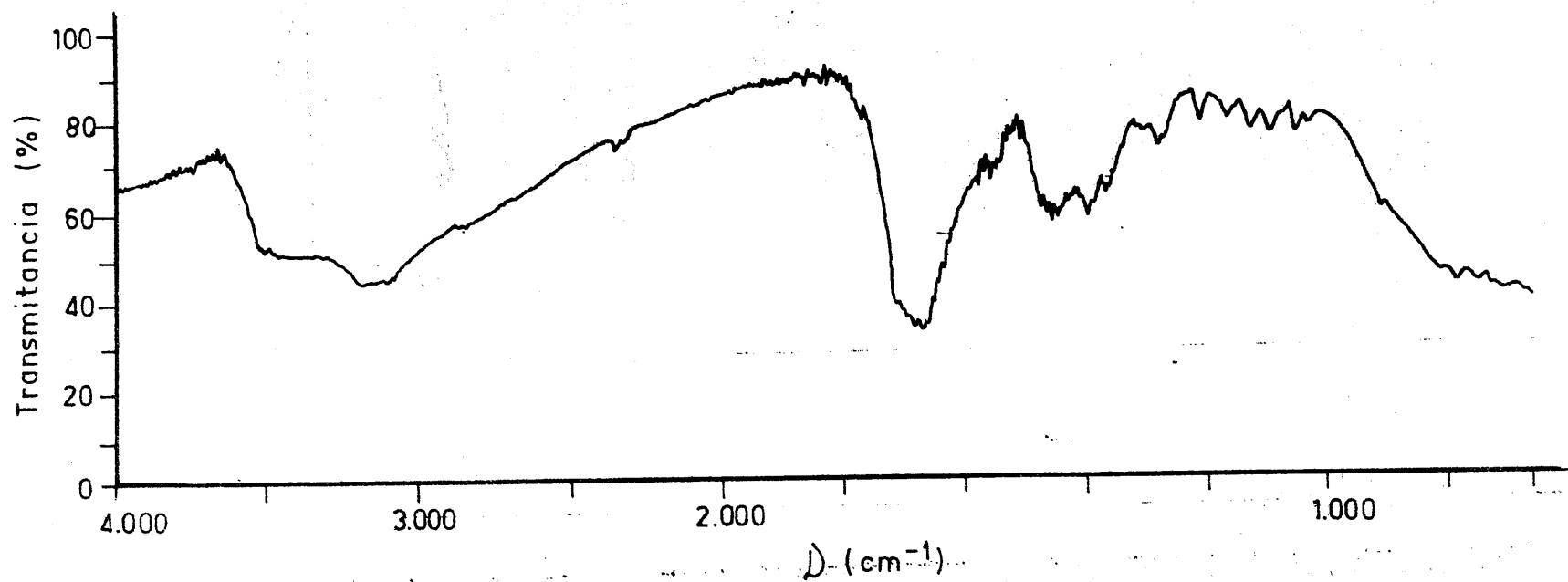


FIGURA 4.155. - Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema
acuoso Ti^{3+} / L-H.

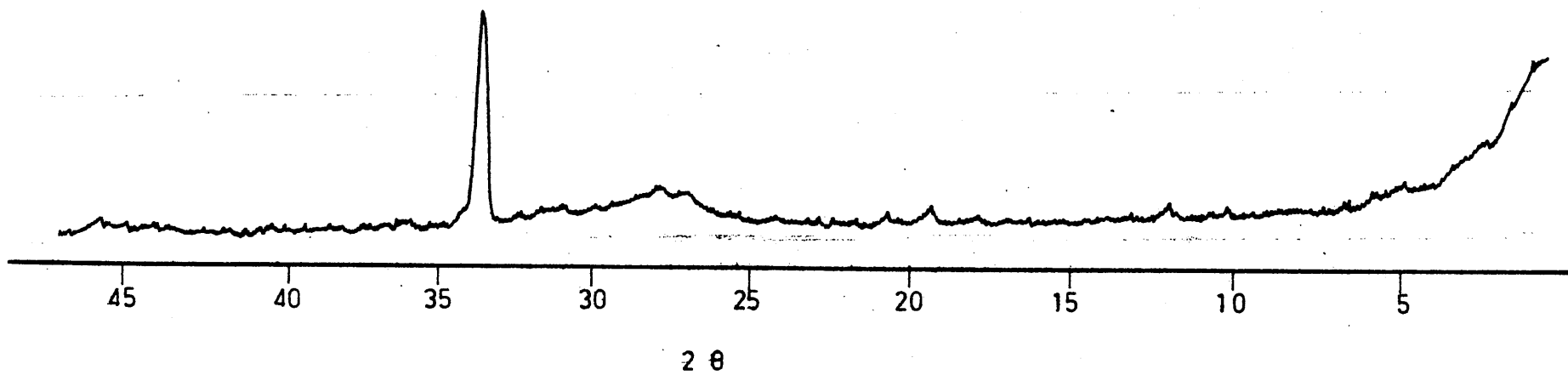


FIGURA 4.156.- Difractograma de rayos X de la fase sólida aislada del sistema acuoso Ti^{3+} / L-H

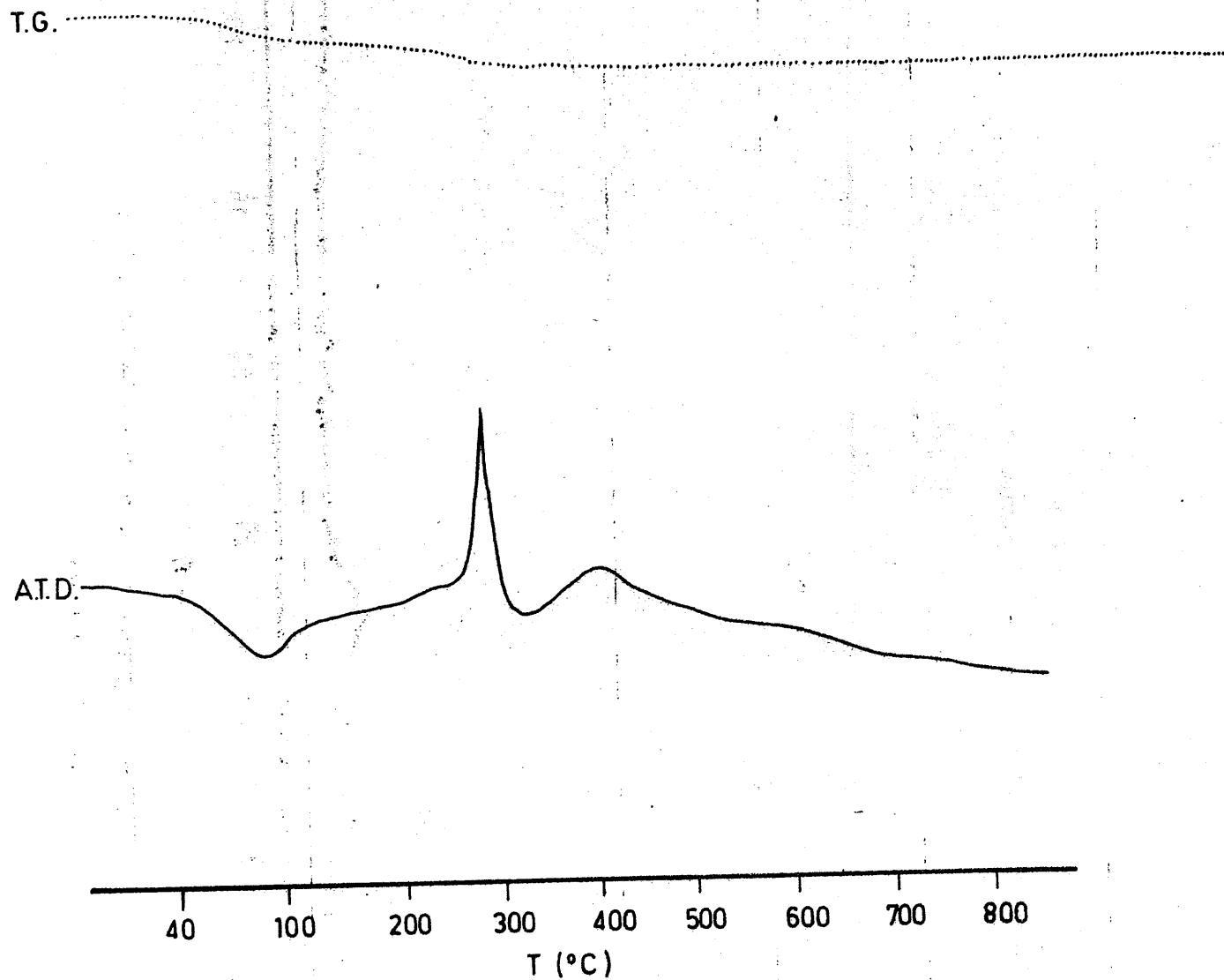


FIGURA 4.157.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida resultante de la reacción entre L-H y el Cl_3Ti en medio acuoso

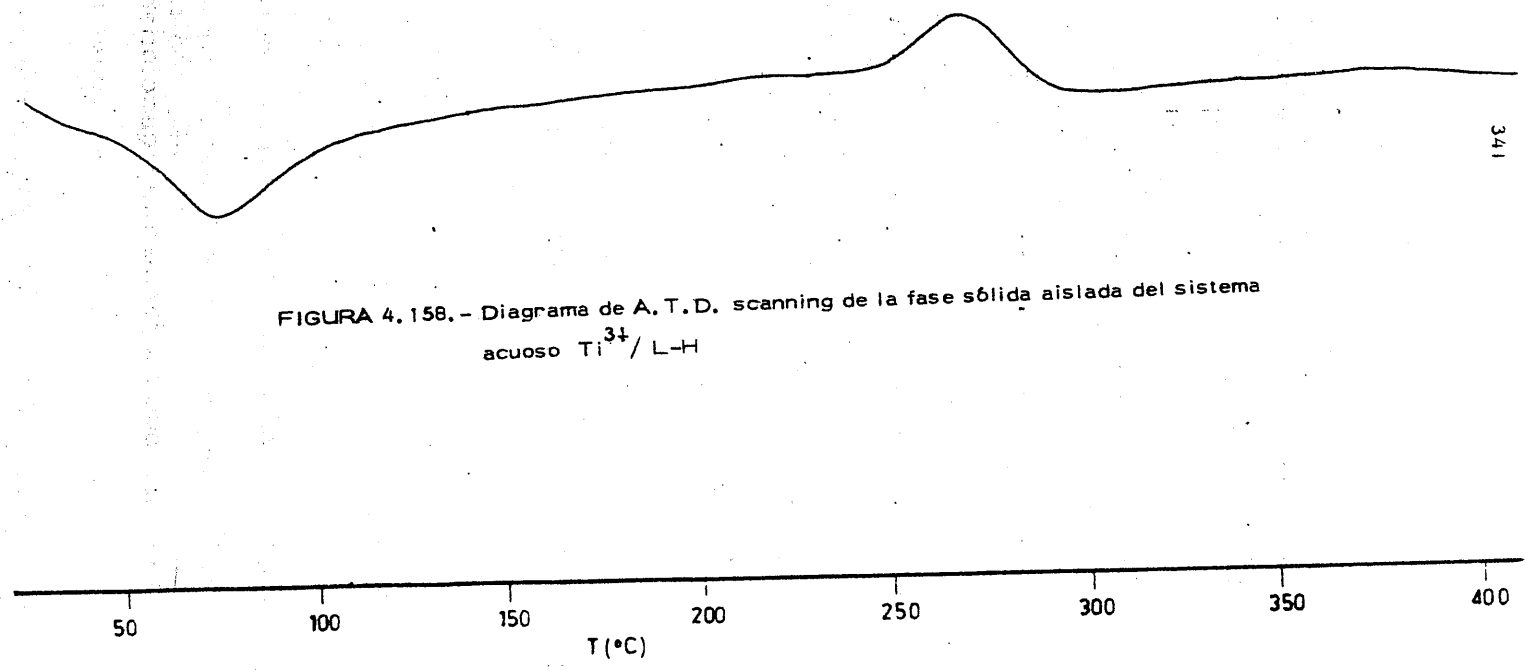


FIGURA 4.158. - Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida aislada del sistema acuoso Ti^{3+} / L-H

4. 5. - ESTUDIO DE LAS ESPECIES COMPLEJAS OBTENIDAS EN FASE SOLIDA COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES EN MEDIO - ETANOLICO ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H

En el caso en que se ha trabajado en medio etanólico, la reacción entre L-H y M^{n+} ha conducido a la obtención de fases sólidas en los casos en que M^{n+} era Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} y Fe^{3+} . En los restantes casos, como ya se ha indicado anteriormente, para los cationes Ti^{3+} , Cr^{3+} y Ga^{3+} , se obtuvieron sirupos que no permitieron recoger fase sólida alguna. Para el Fe^{2+} , la baja solubilidad del SO_4Fe en etanol, no permitió obtener sólido en cantidad apreciable. El Mn^{2+} no fué estudiado, ya que en disolución no se había detectado la formación de ninguna especie compleja.

El estudio de las fases sólidas obtenidas ha permitido llegar a obtener los siguientes resultados.

4. 5. 1. - Ión Co^{2+}

Se ha obtenido una fase sólida constituida por escamas brillantes de color naranja intenso, muy solubles en agua. El aspecto de dichas escamas es el mismo de las que se forman al reaccionar el $(NO_3)_2Co^{II}$ y L-H en medio acuoso.

A.- Análisis químico

C	27'60	%
H	3'05	%
N	24'34	%
Co	10'59	%
O (por diferencia).....	34'42	%

En la disolución acuosa de esta sustancia, se identificaron iones nitrato (86) y Co^{2+} (87) .

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

En las Figuras 4.159 y 4.160 se han recogido los espectros de absorción, en las zonas u.v y visible, de las disoluciones acuosas de la fase sólida de color naranja aislada del sistema etanólico L-H/ Co^{2+} .

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

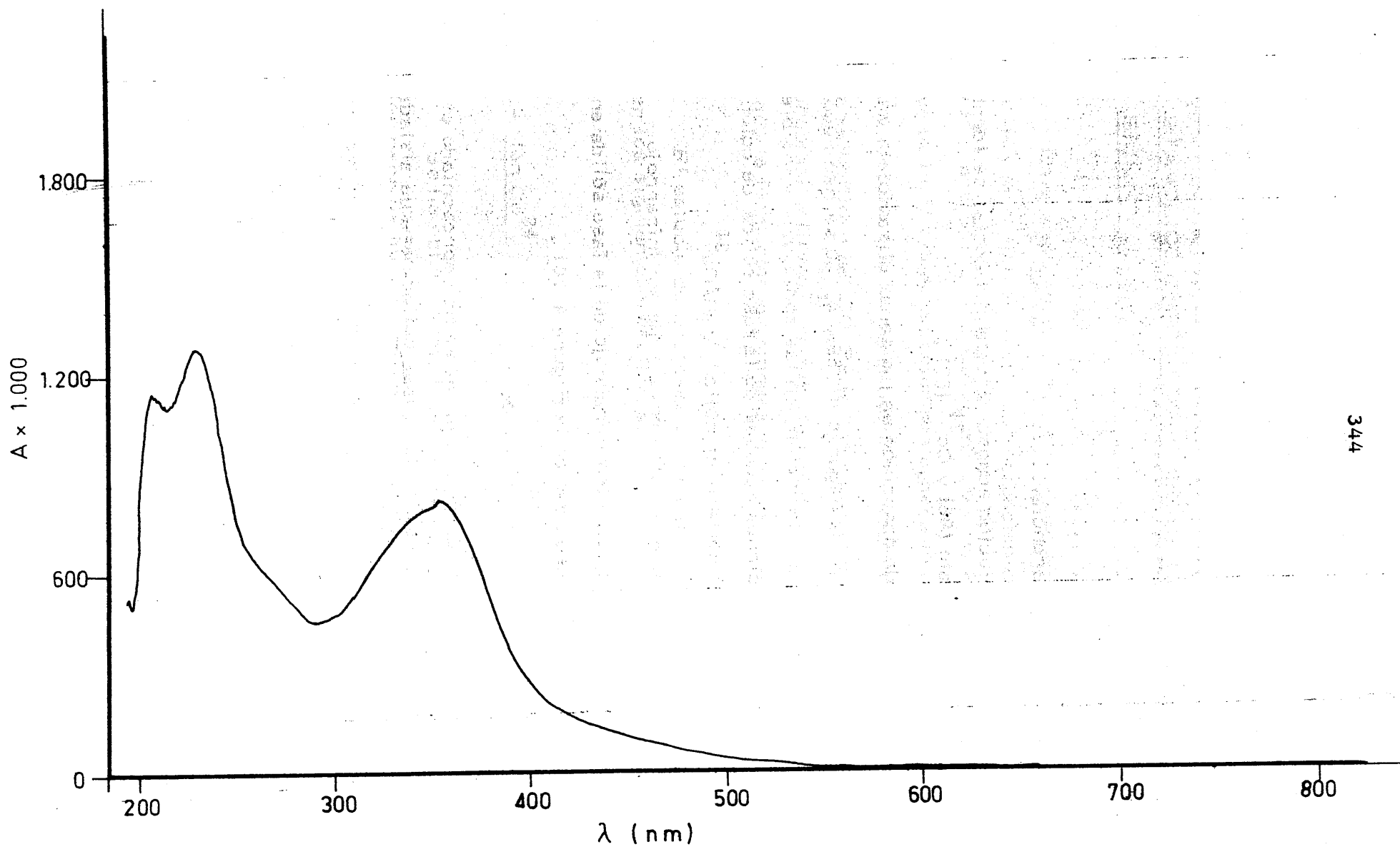
El espectro infrarrojo de la fase sólida en estudio, se ha representado en la Figura 4.161 .

D.- Difractograma de rayos X

En la Figura 4.162 se ha representado el difractograma de rayos X de la fase sólida naranja aislada del sistema etanólico L-H/ Co^{2+} .

E.- Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG de la fase en estudio se han representado en las Figuras 4.163 y 4.164 .



344

FIGURA 4.159.- Curva espectral en la zona ultravioleta y visible, de la fase solida aislada al reaccionar, en medio etanol, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Co^{2+}

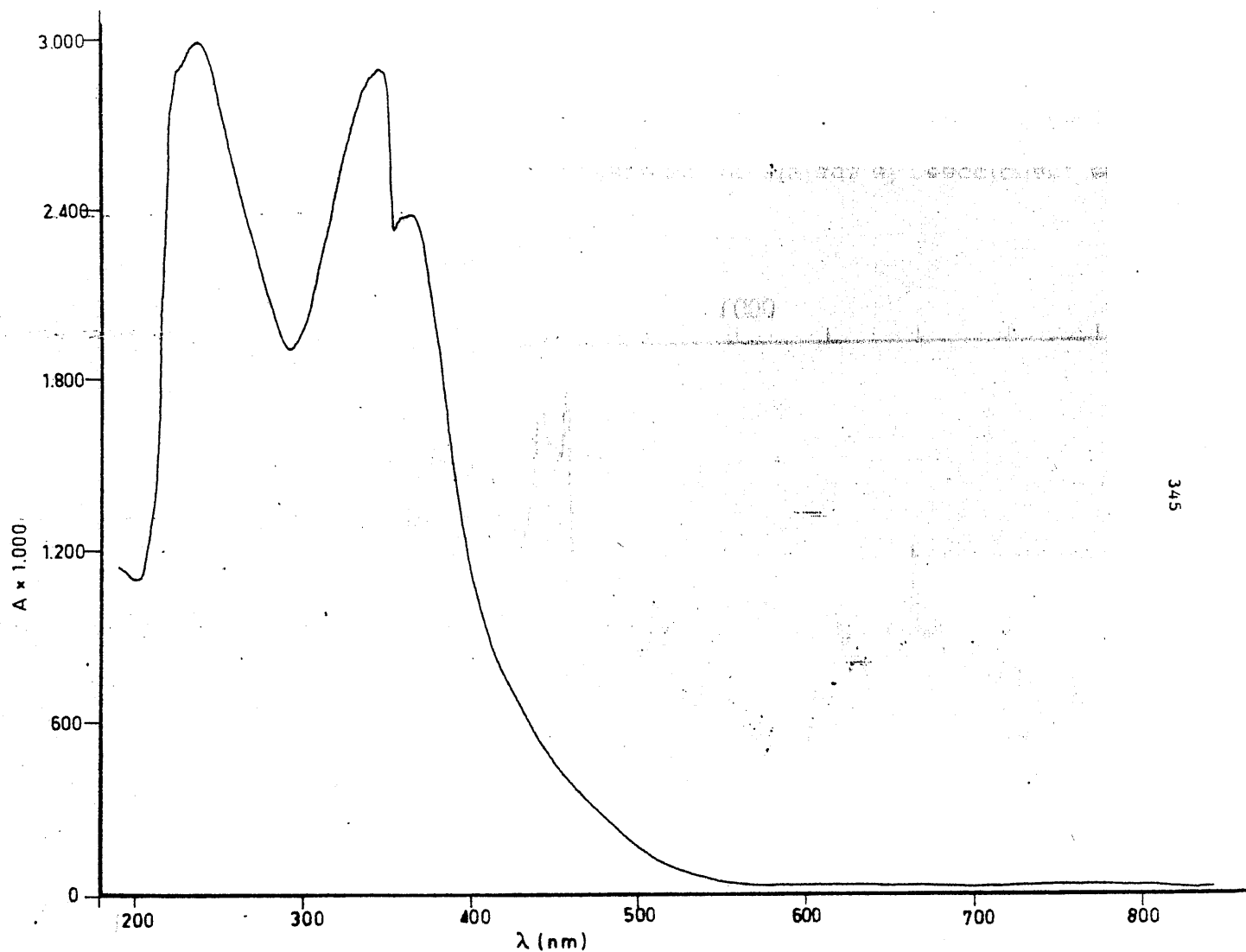


FIGURA 4.160.- Curva espectral en la zona del visible, de la fase solida aislada al reaccionar, en medio etanol, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Co^{2+}

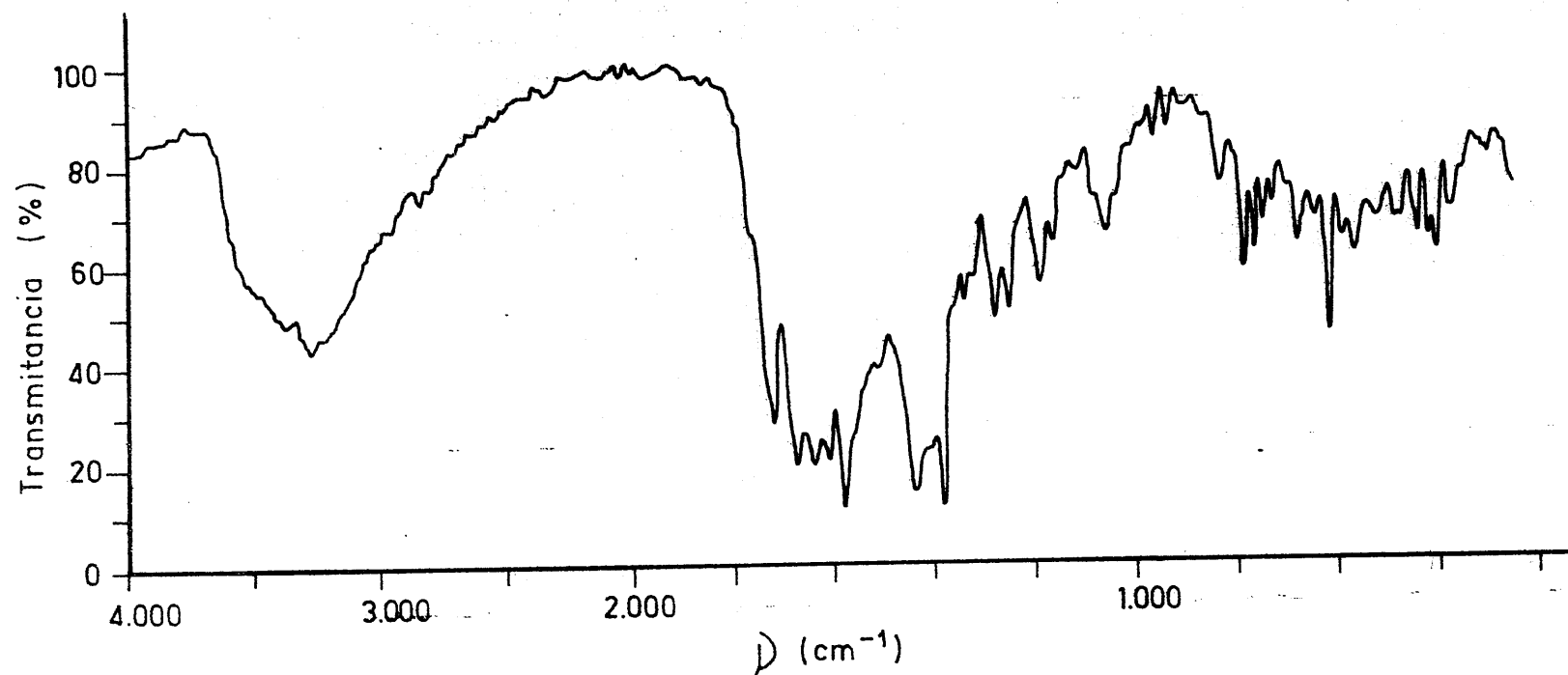


FIGURA 4.161.- Espectro de absorción I.R. de la fase solida aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Co^{2+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

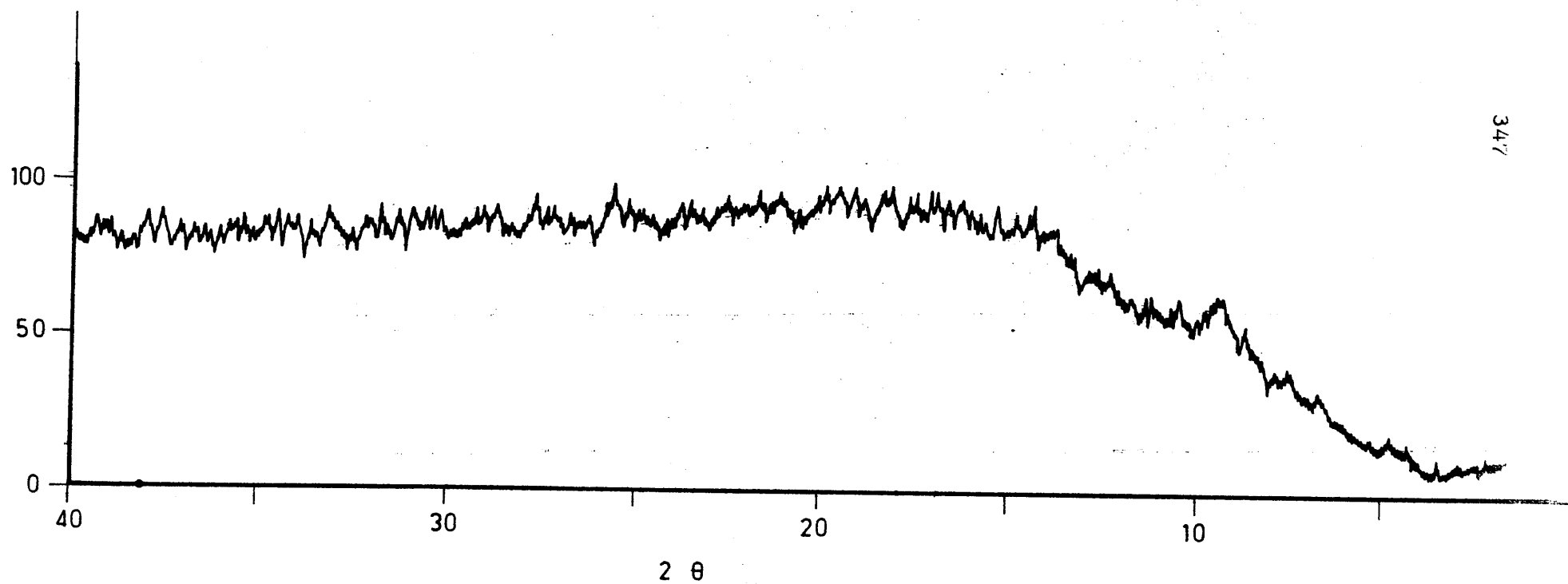


FIGURA 4.162.- Difractograma de rayos X de la fase sólida aislada del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ en medio etanol

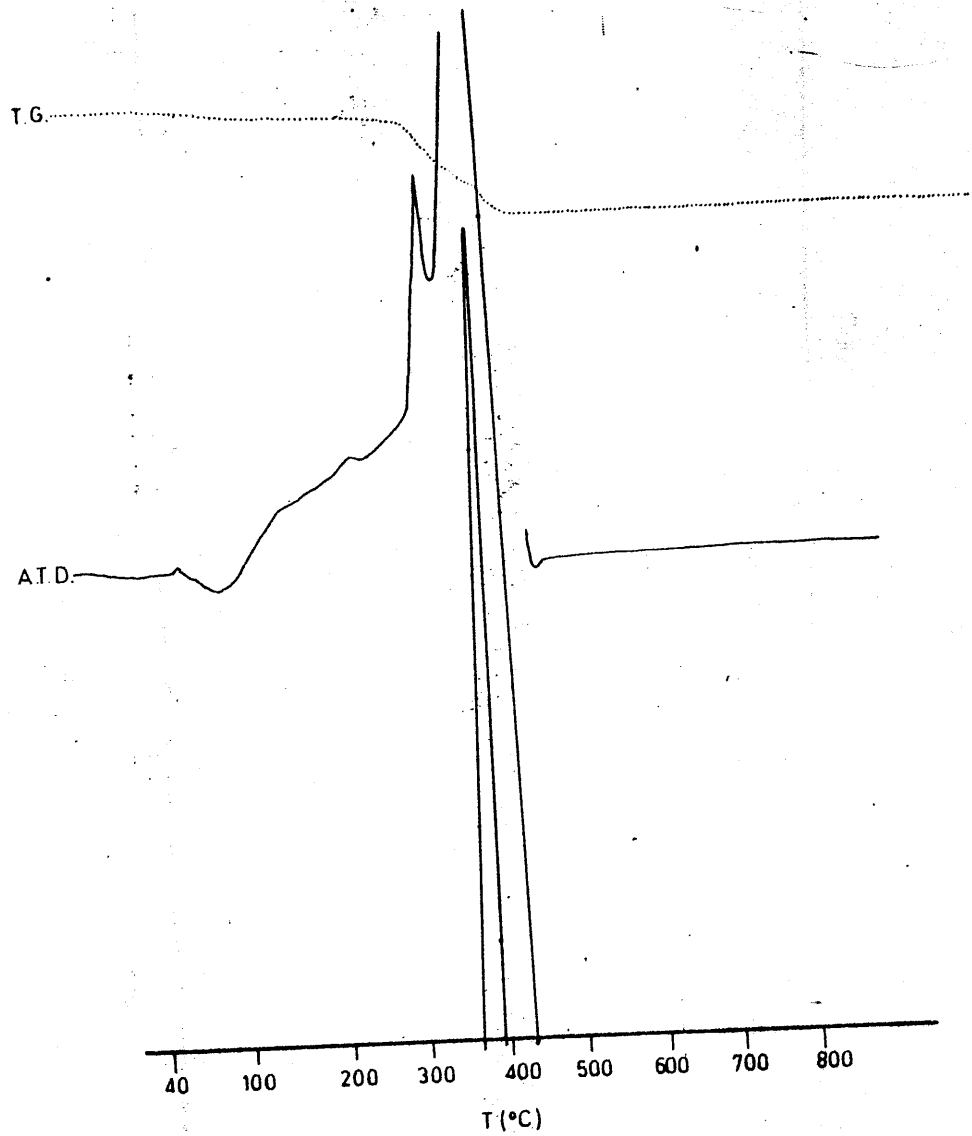
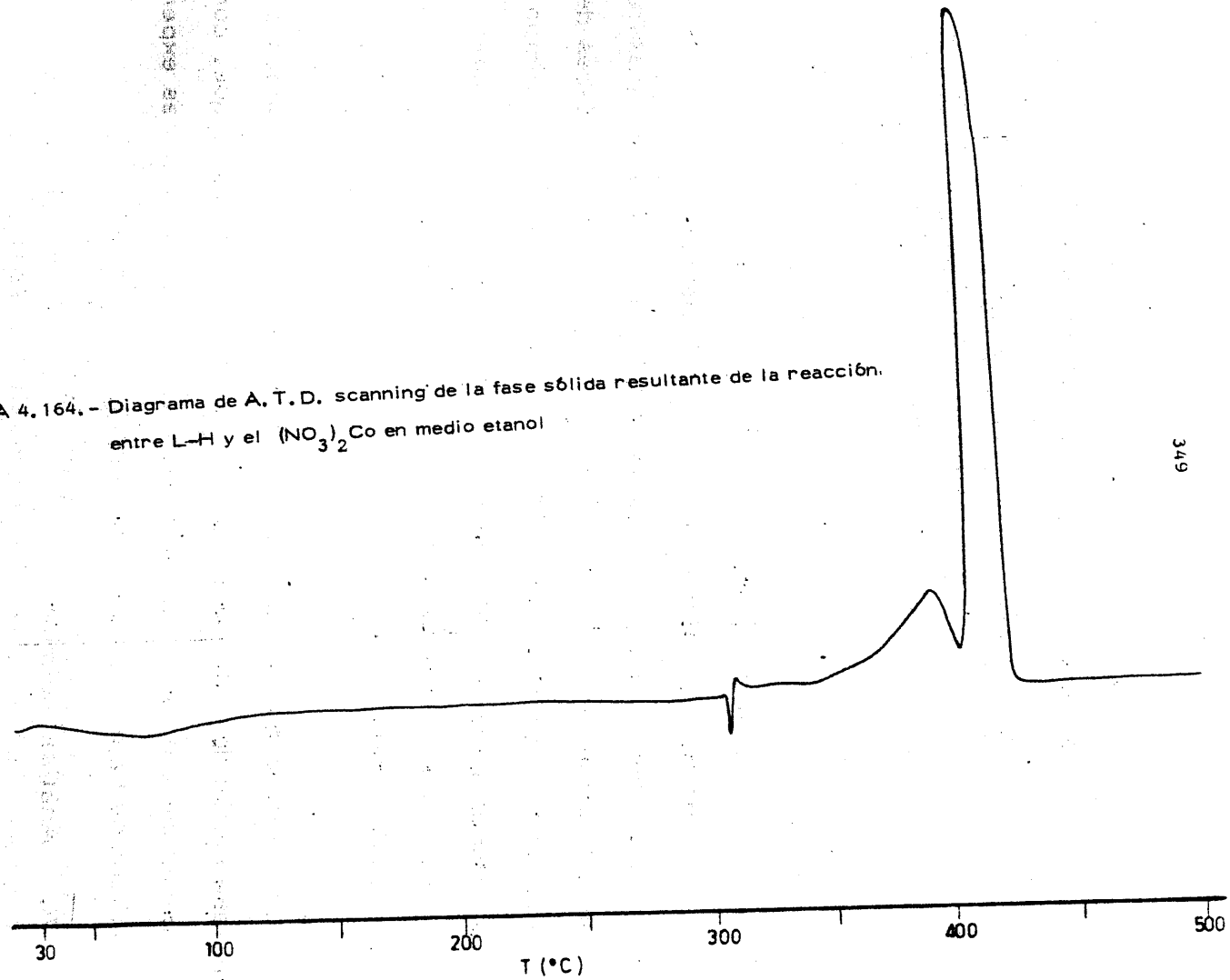


FIGURA 4.163. - Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$, en medio etanol

FIGURA 4.164. - Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida resultante de la reacción entre L-H y el $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ en medio etanol



F.- Susceptibilidad magnética

El valor de la susceptibilidad magnética encontrado para la fase sólida objeto de estudio ha sido :

$$\chi = \pm 0,149 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

4.5.2.- Ión Ni²⁺

La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}$ y L-H, en medio etanólico, ha dado lugar, en general, a la formación de un sólido pulverulento de color marrón. En ocasiones, se han obtenido pequeñísimas cantidades de sólidos pulverulentos de colores naranja o verde; no obstante, las cantidades de cualquiera de estos dos sólidos han sido tan pequeñas que no han podido ser estudiadas adecuadamente. Únicamente se ha podido observar, aparte del color, que la fase verde es más soluble en agua que la fase naranja; aún cuando las dos resultan poco solubles.

Los resultados que se exponen a continuación corresponden a la citada fase sólida de color marrón muy poco soluble en agua, que, como se ha indicado, es la que habitualmente aparece en las condiciones experimentales en que se ha operado en este trabajo.

A.- Análisis químico

C	26,75 %
H	2,82 %

N	24.62	%
Ni.....	10.58	%
O (por diferencia).....	35.23	%

En la disolución acuosa de esta sustancia se identificaron iones NO_3^- mediante la reacción con Brucina.

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

Los espectros de absorción de las disolución acuosa, de la fase sólida aislada del sistema etanólico L-H/ Ni^{2+} en las zonas ultravioleta y visible del espectro, se han recogido en las Figuras 4.165 y 4.166.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro infrarrojo, de la fase sólida aislada objeto de estudio, se ha representado en la Figura 4.167. Como medio dispersante se utilizó BrK.

D. - Difractograma de rayos X

El correspondiente diagrama de difracción de rayos X de la fase sólida aislada del sistema etanólico L-H/ Ni^{2+} aparece en la Figura 4.168.

E. - Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG de la fase sólida aislada del sistema etanólico L-H/ Ni^{2+} se han representado en las Figuras 4.169 y 4.170.

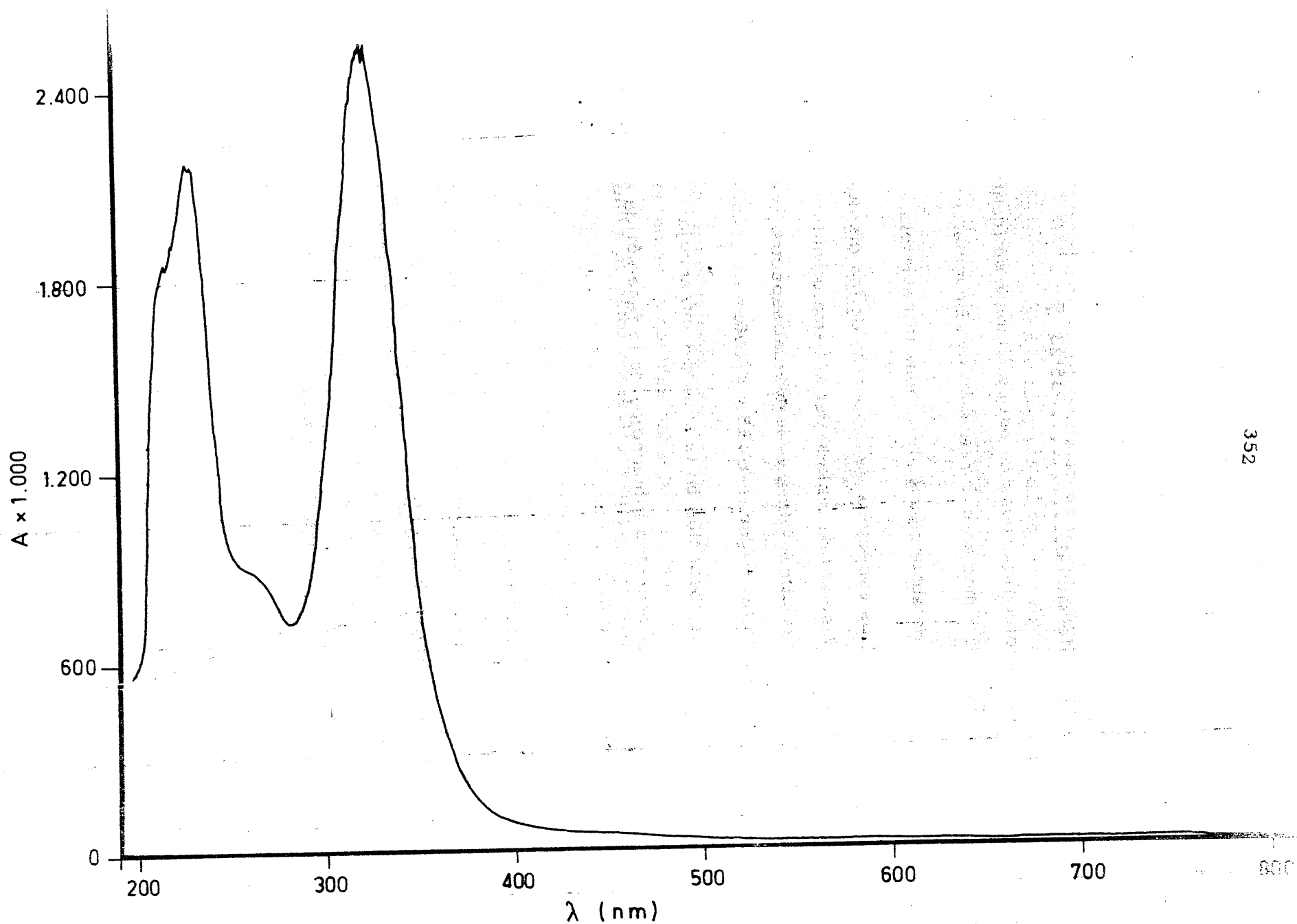


FIGURA 4.165. - Curva espectral en las zonas del ultravioleta y del visible, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Ni^{2+}

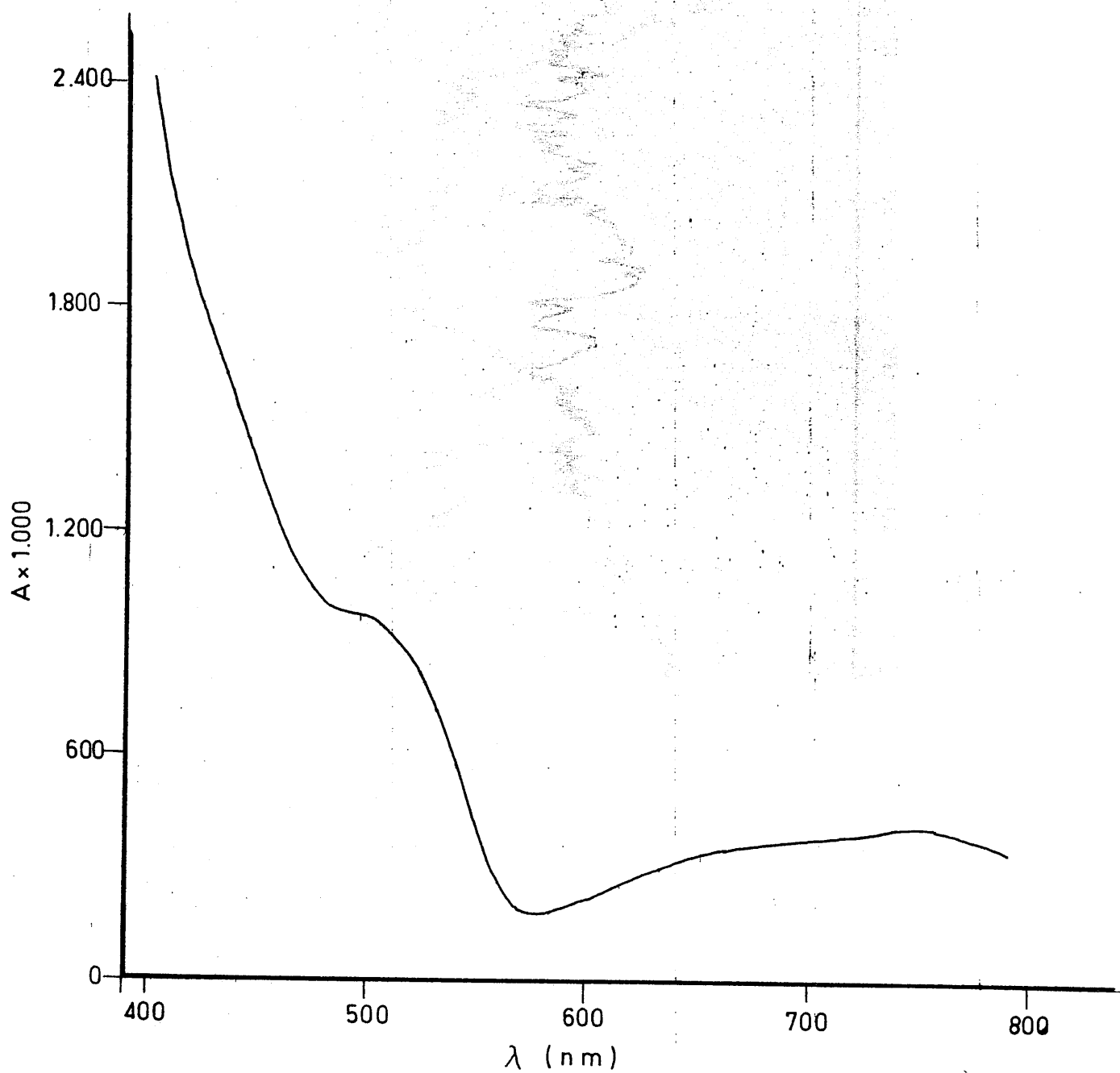


FIGURA 4.166.- Curva espectral en la zona del visible, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina y el ión Ni^{2+}

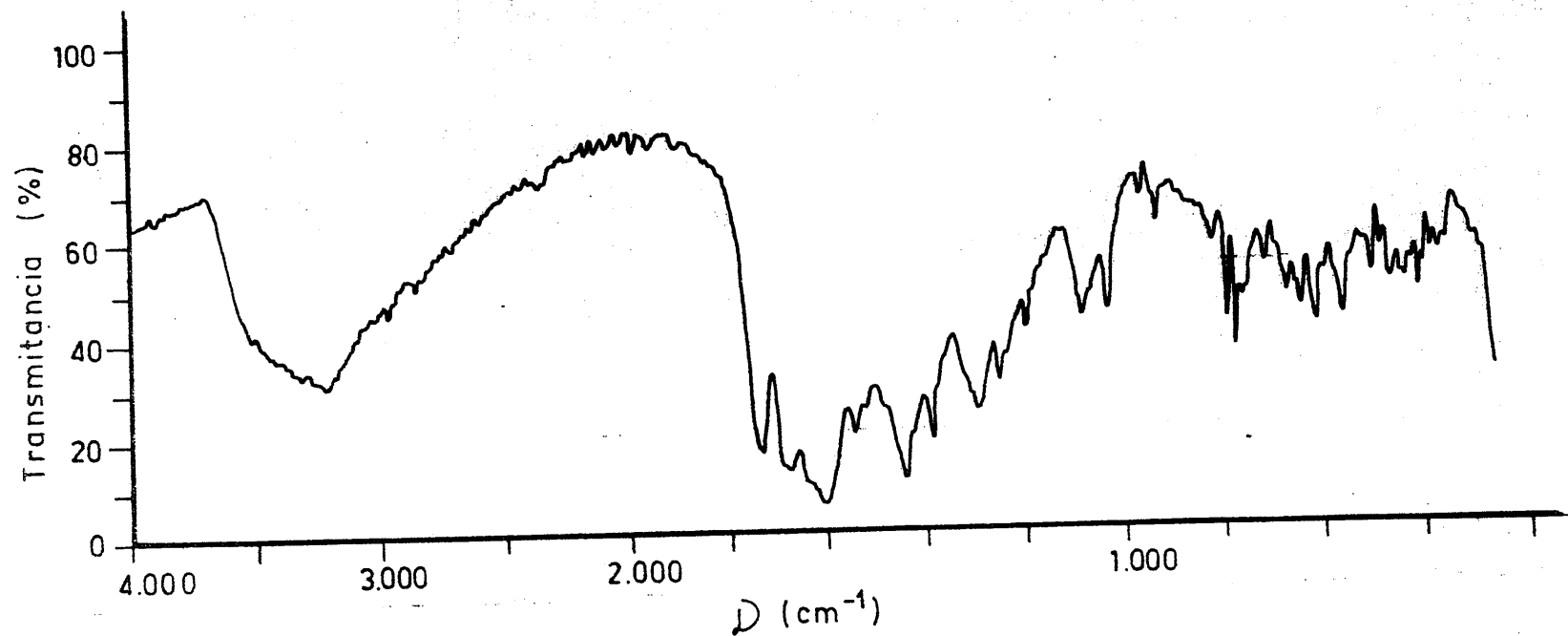


FIGURA 4.167.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Ni^{2+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

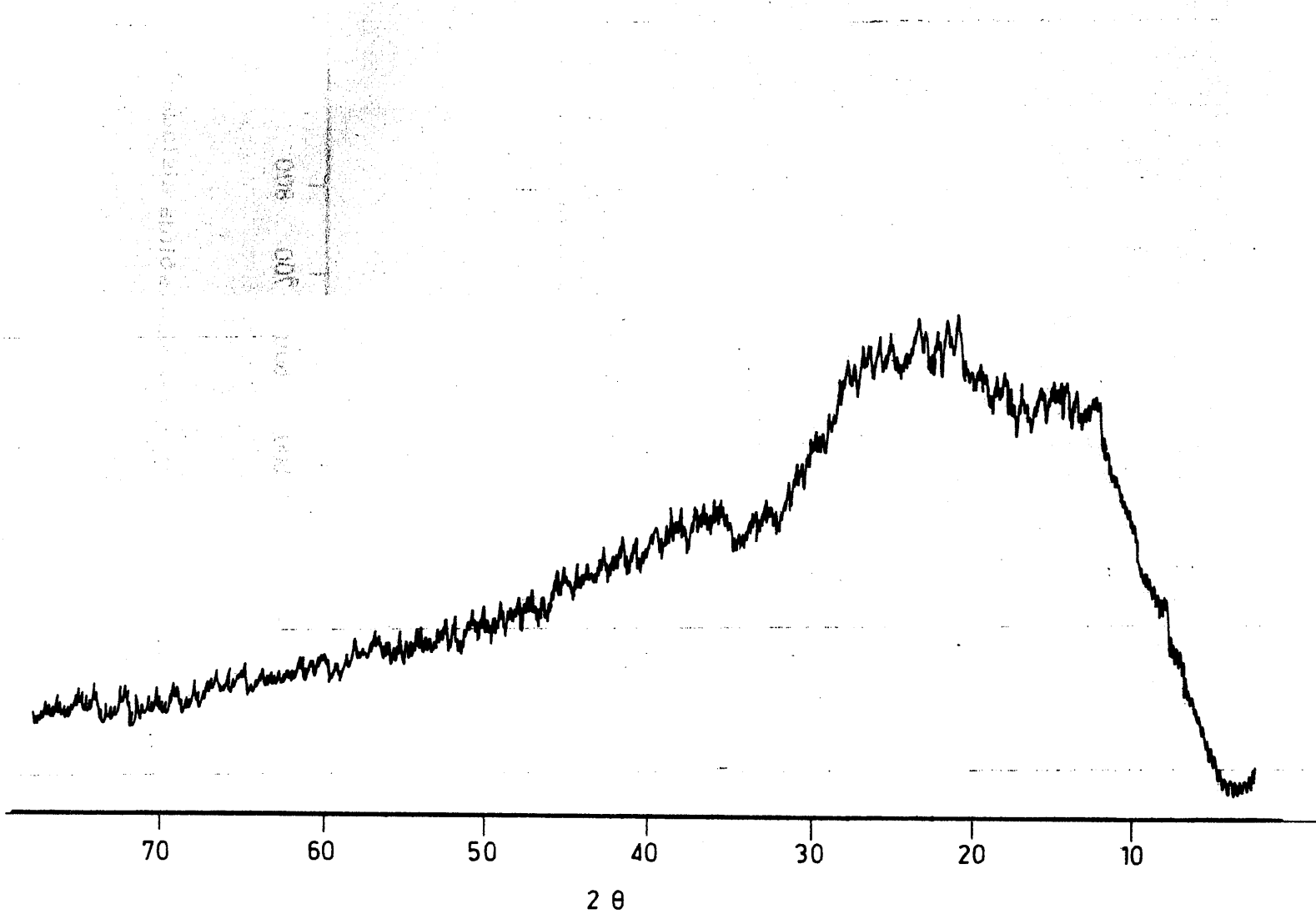


FIGURA 4.168.- Difractograma de rayos X de la fase sólida aislada del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ en medio etanol

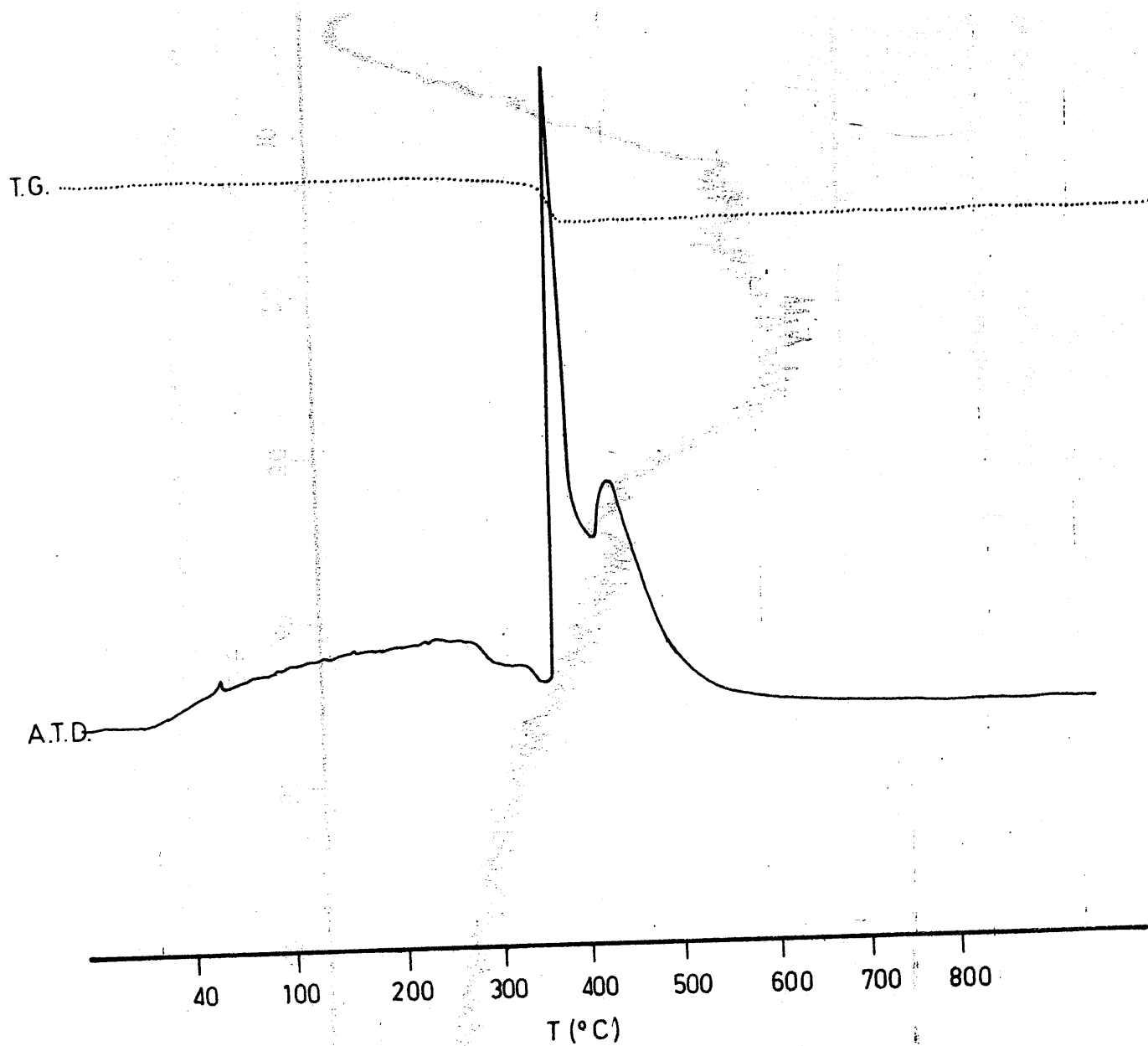


FIGURA 4.169.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ en medio etanol

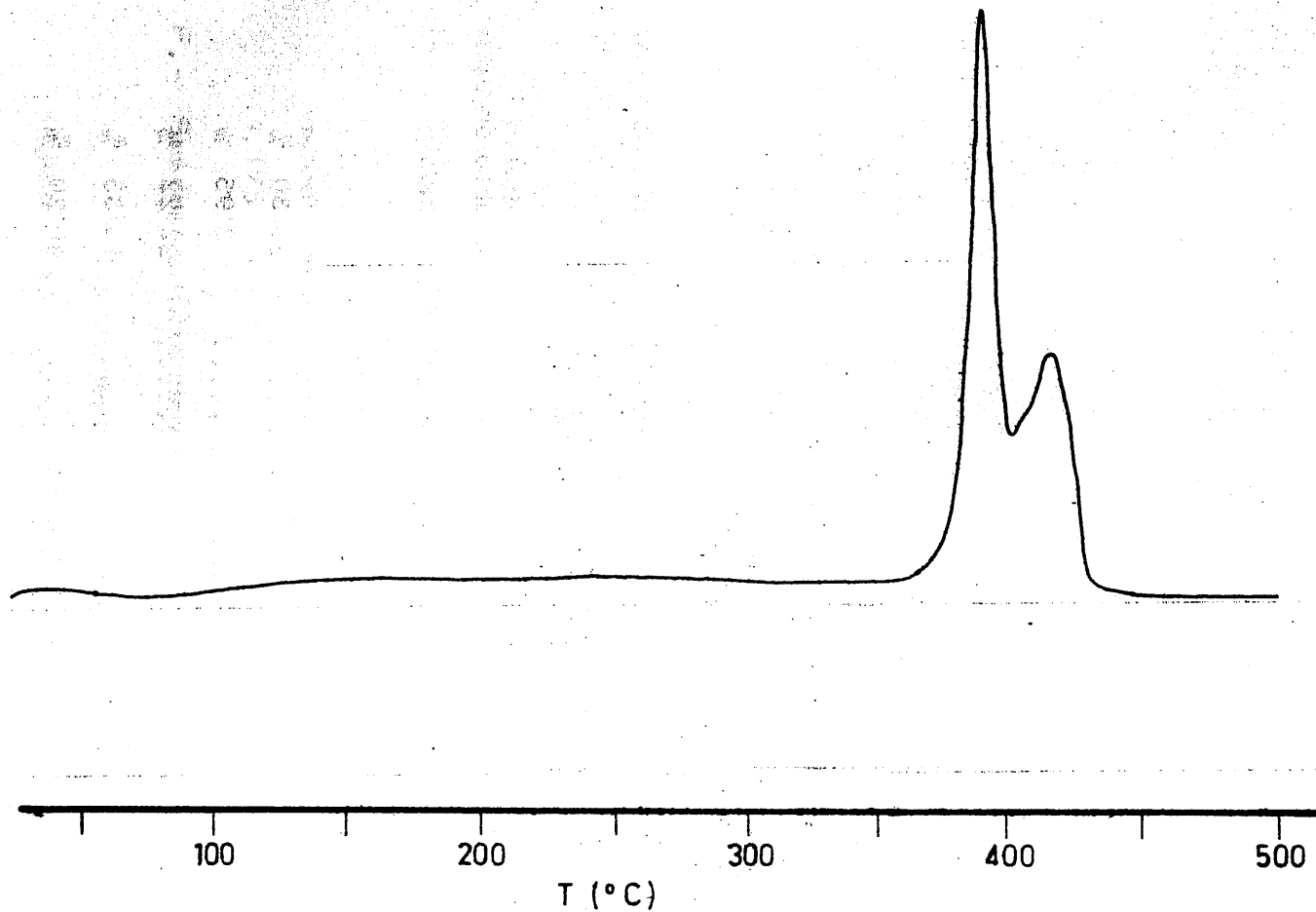


FIGURA 4.170. - Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida resultante de la reacción entre L-H y el $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ en medio etanol

F. - Susceptibilidad magnética

La medida de la susceptibilidad magnética dió para la fase sólida objeto de estudio, un valor de :

$$\chi = 6'632 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. } g^{-1}$$

4. 5. 3. - ión Cu²⁺

De forma análoga a lo indicado en 4. 4. 3 , la reacción entre en $(NO_3)_2 Cu^{II}$ y L-H, en medio etanólico da lugar a la formación de dos fases sólidas, una verde (que en estas condiciones resulta ser la más abundante) y otra de color marrón (en menor proporción) .

4. 5. 3. 1. - Sólido verde

Sólido pulverulento de color verde, soluble en agua y de igual aspecto que el obtenido en la reacción en medio acuoso.

A. - Análisis químico

C	23'30	%
H	3'95	%
N	22'22	%
Cu	10'33	%
O (por diferencia).....	40'20	%

La disolución acuosa de esta sustancia presenta una coloración verde-esmeralda; y en ella se ha demostrado la existencia de iones nitrato, por ensayo con brucina.

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

En las Figuras 4.171 y 4.172 se han representado los espectros de absorción, en las zonas ultravioleta y visible de la fase sólida de color verde aislada del sistema etanólico $L-H/Cu^{2+}$.

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

En la Figura 4.173 se ha representado el espectro infrarrojo de la fase sólida de color verde aislada del sistema etanólico $L-H/Cu^{2+}$.

D.- Difractograma de rayos X

El diagrama de rayos X de la fase sólida objeto de estudio se ha recogido en la Figura 4.174.

E.- Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG de la fase que se estudia en este apartado se han representado en las Figuras 4.175 y 4.176

F.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio es:

$$\chi = 2'002 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

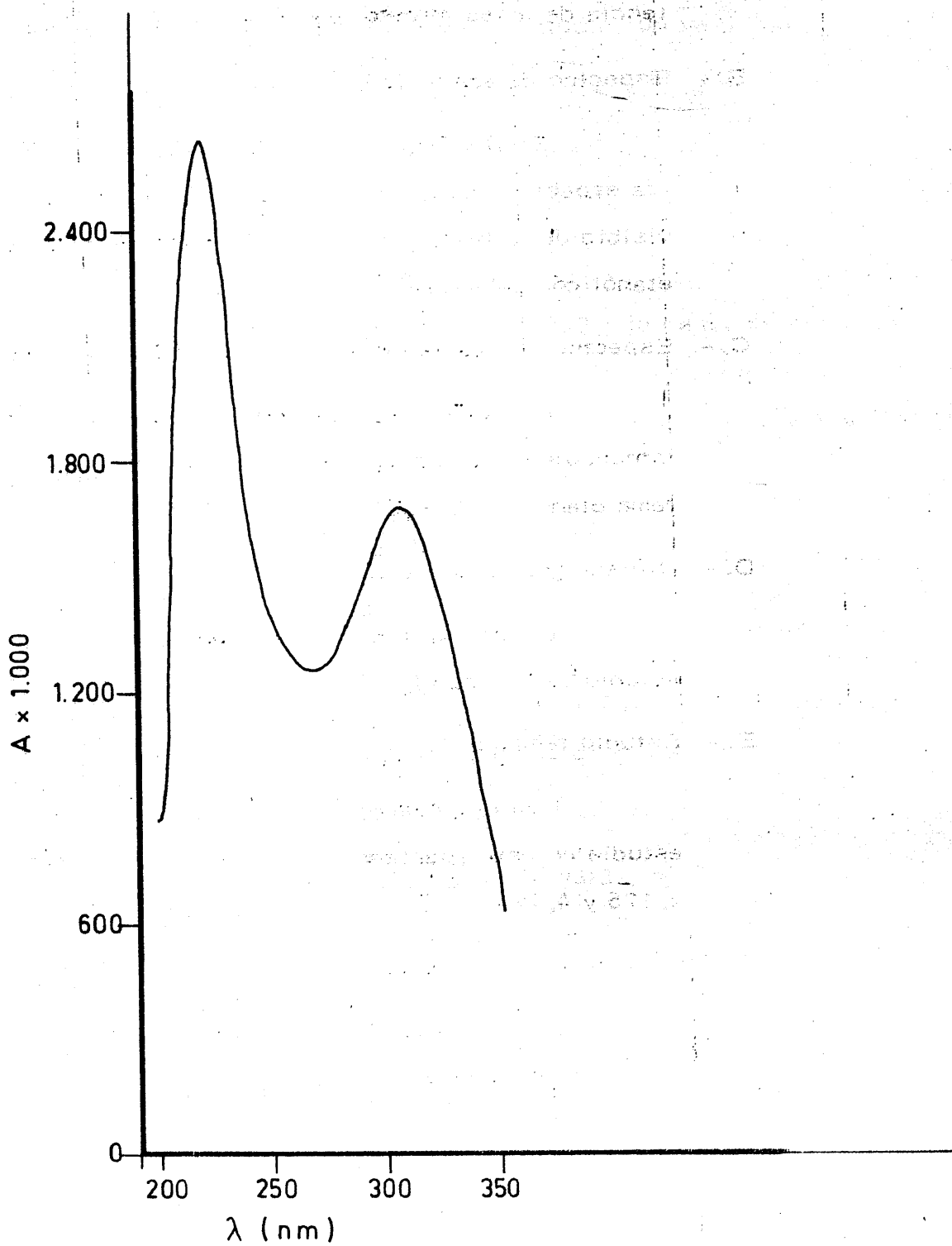


FIGURA 4.171.- Curva espectral en la zona ultravioleta, de la fase s3lida de color verde aislada al reaccionar, en medio etanol, el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina con el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$

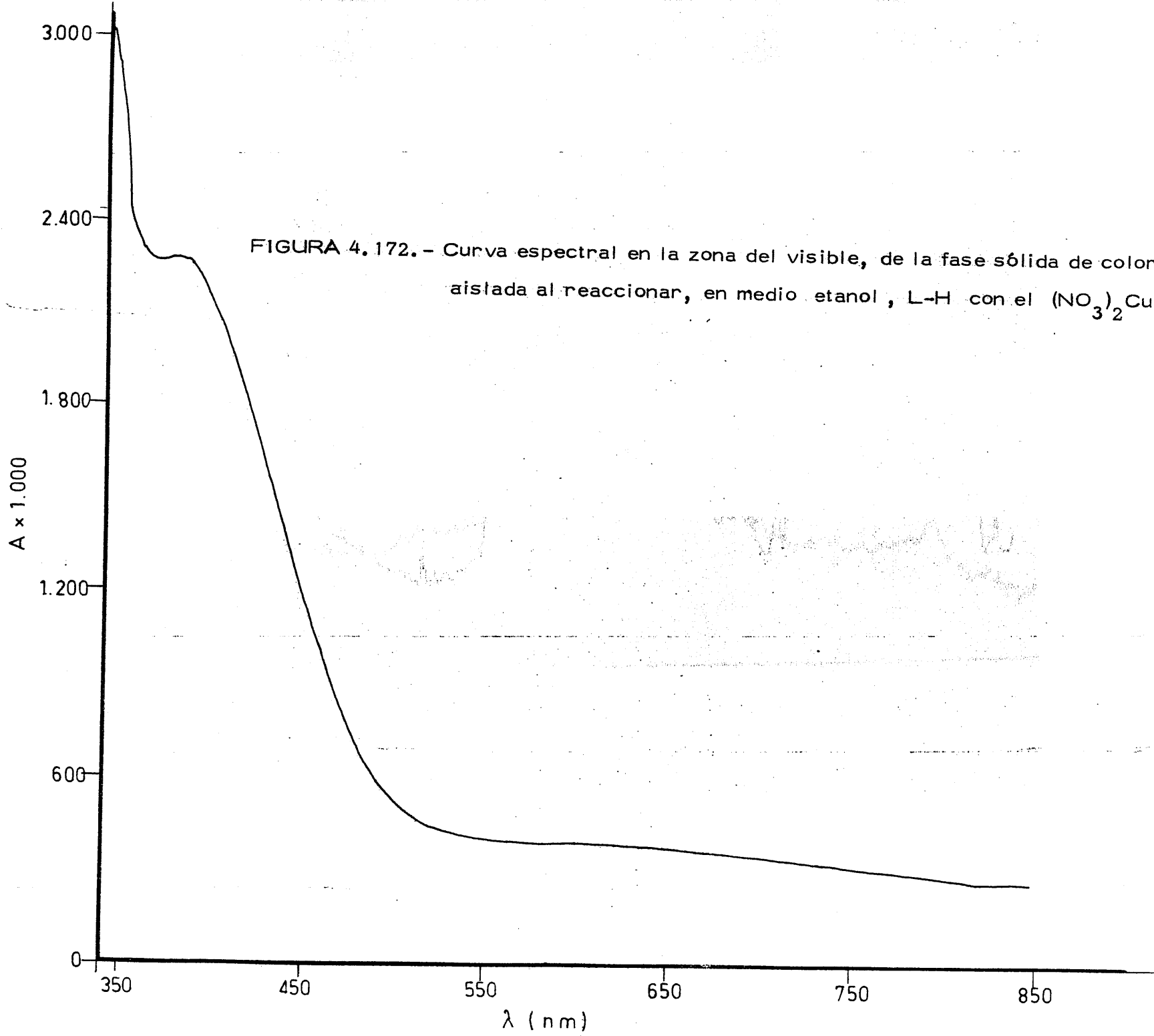


FIGURA 4.172.- Curva espectral en la zona del visible, de la fase sólida de color verde aislada al reaccionar, en medio etanol, L-H con el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$

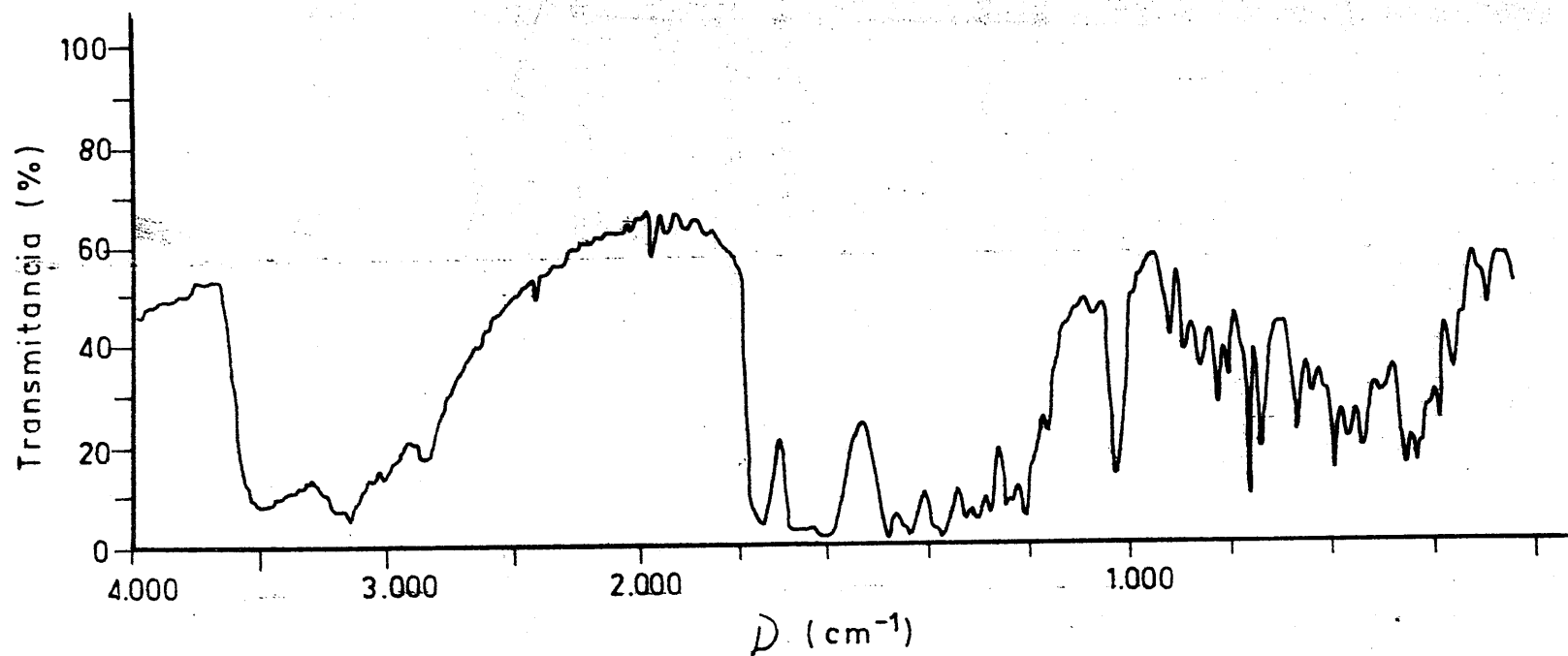


FIGURA 4.173.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida de color verde, aislada al reaccionar, en medio etanol el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ con L-H

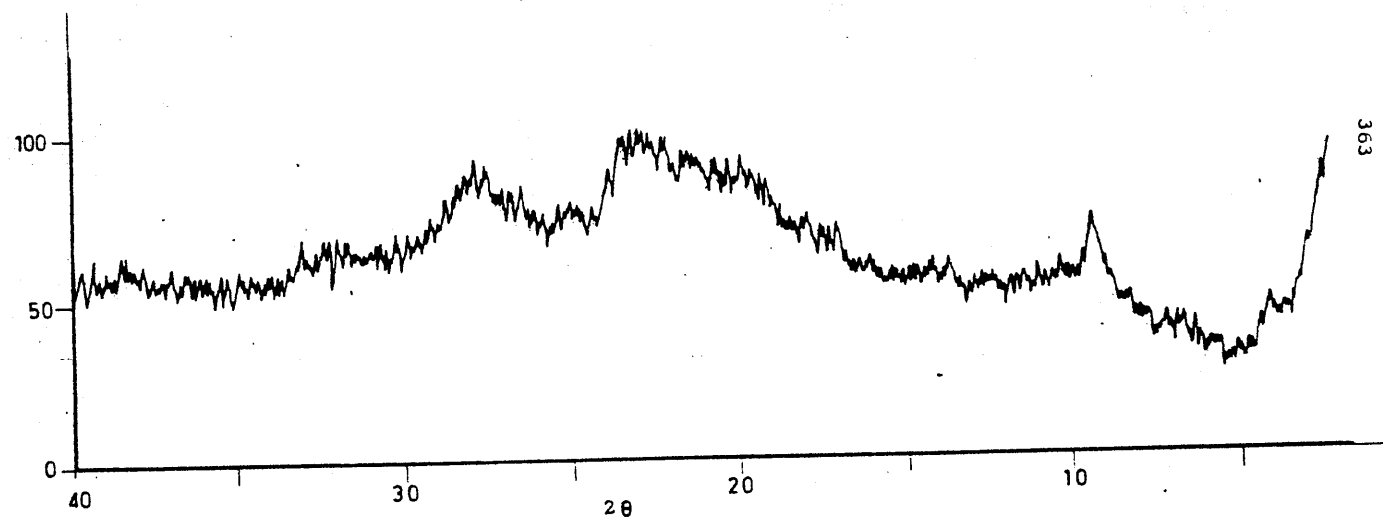


FIGURA 4.174: - Difractograma de rayos X de la fase sólida de color verde aislada del sistema Cu^{2+} / L-H, en medio etanol

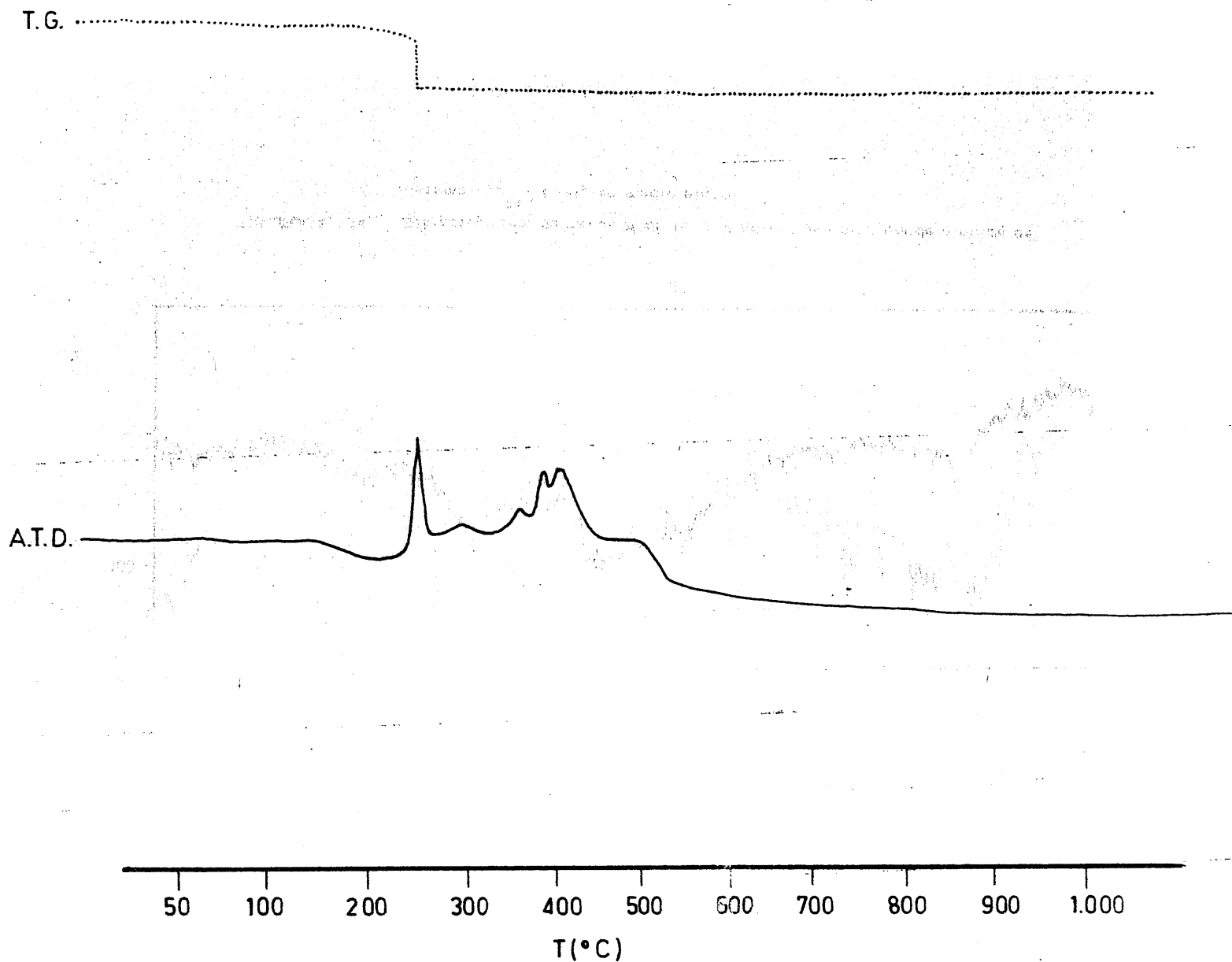


FIGURA 4.175.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase s3lida de color verde, aislada al reaccionar, en medio etanol, el i3n Cu^{2+} y L-H

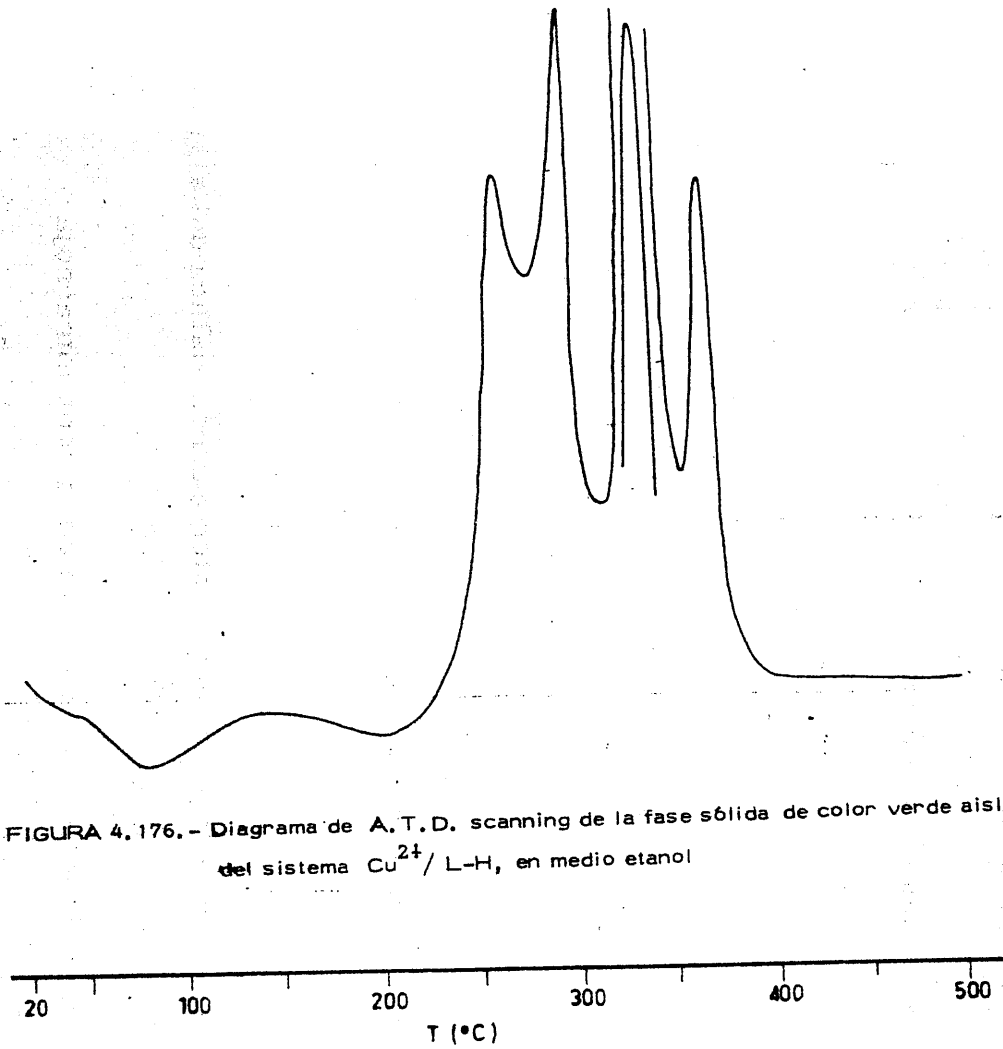


FIGURA 4.176.- Diagrama de A.T.D. scanning de la fase s6lida de color verde aislada del sistema Cu^{2+} / L-H, en medio etanol

4.5.3.2.- Sólido marrón

Sólido pulverulento, de color marrón tanto más claro cuanto más finamente dividido se encuentra, muy poco soluble en agua, dando una disolución de color amarillo pálido.

A.- Análisis químico

C	30'71	%
H	4'03	%
N	23'80	%
Cu	14'12	%
O (por diferencia).....	27'34	%

En la disolución acuosa de esta fase sólida se investigó la presencia de iones NO_3^- dando resultado negativo .

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

En la Figura 4.177 se ha recogido el espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible del espectro, de la fase sólida de color marrón aislada del sistema etanólico L-H/ Cu^{2+} .

C.- Espectro de absorción en la zona infrarroja

El espectro infrarrojo del sólido marrón aislado del sistema L-H / Cu^{2+} aparece en la Figura 4.178 .

D.- Difractograma de rayos X

En la Figura 4.179 aparece el diagrama de difracción

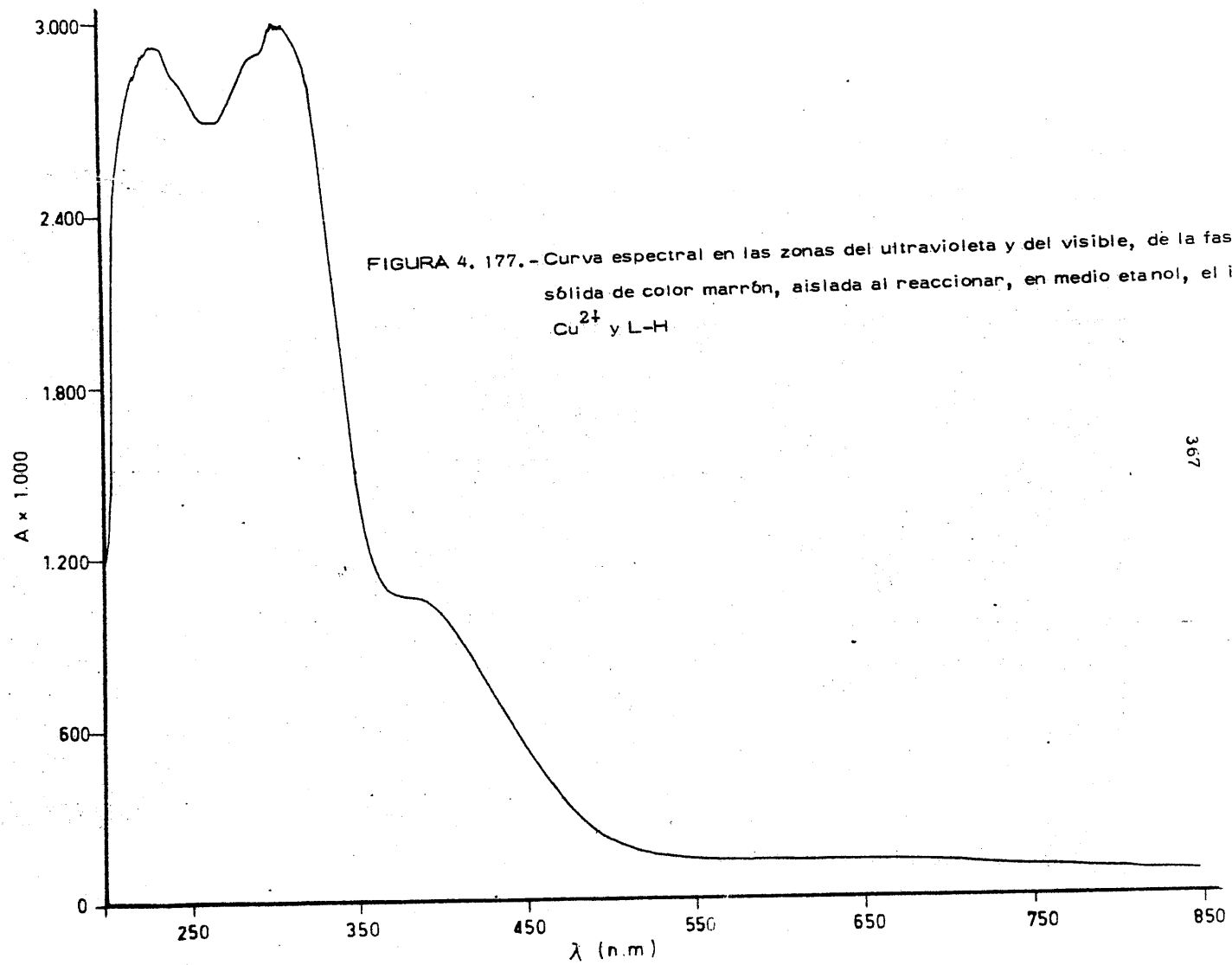


FIGURA 4. 177.- Curva espectral en las zonas del ultravioleta y del visible, de la fase sólida de color marrón, aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Cu^{2+} y L-H

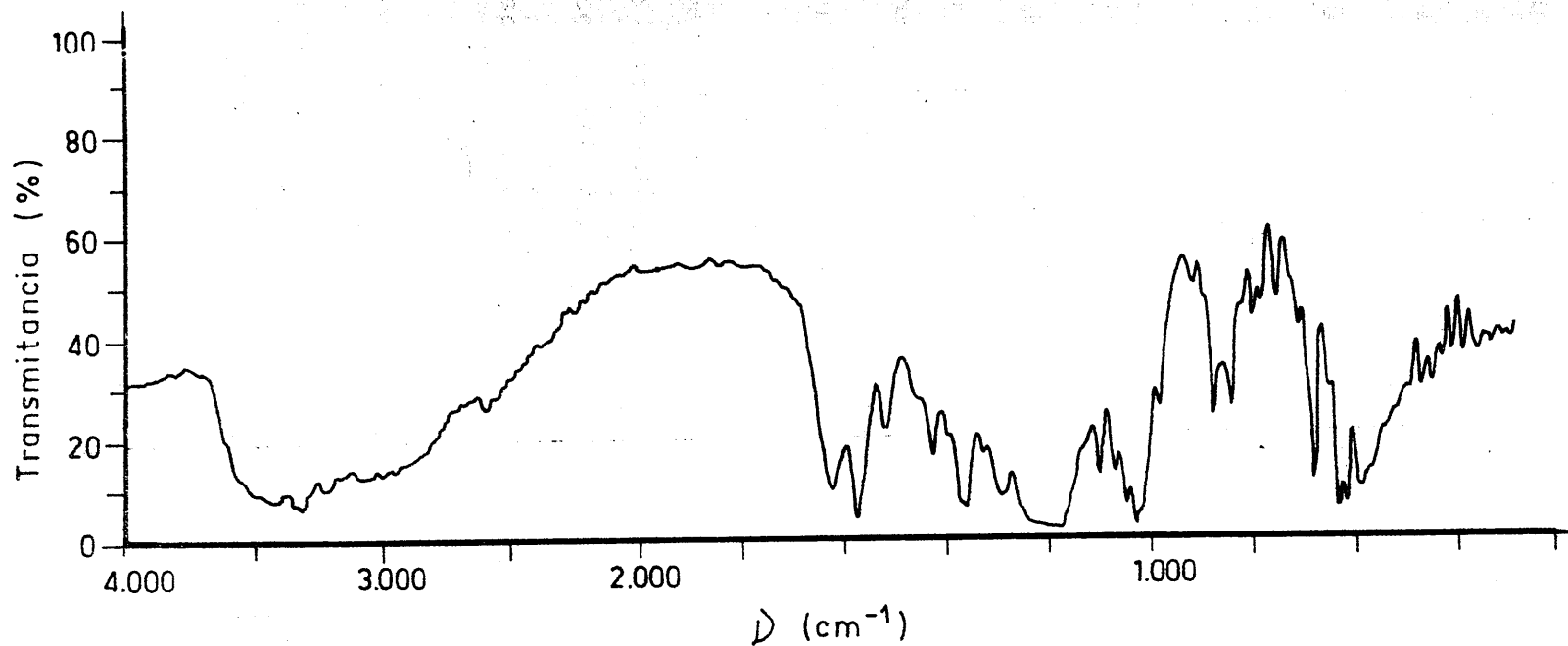


FIGURA 4. 178.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida de color marrón, aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Cu^{2+} con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina.

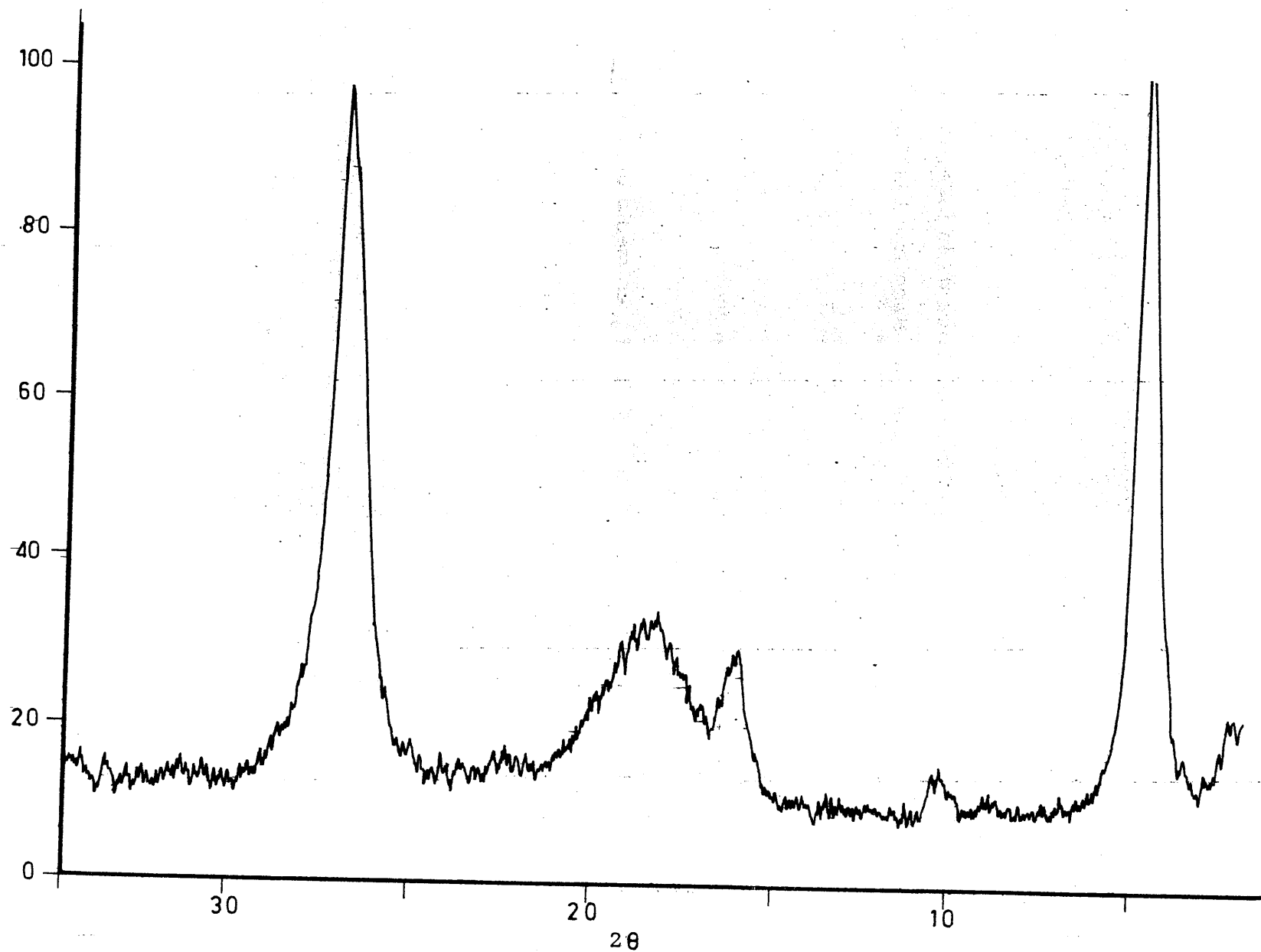


FIGURA 4. 179.- Difractograma de rayos X de la fase sólida de color marrón, aislada al reaccionar, en medio etanol, el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ con L-H

de rayos X del sólido que se estudia en este apartado .

E. - Estudio térmico

El diagrama de ATD del sólido aislado se ha representado en la Figura 4.180 .

F. - Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida de color marrón, aislada del sistema etanólico L-H/Cu²⁺ es:

$$\chi = 2'669 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. } g^{-1}$$

4.5.4. - Ión Zn²⁺

La reacción entre el (NO₃)₂Zn^{II} y L-H , en medio etanólico, conduce a la formación de un sólido microcristalino de color rosa oscuro, soluble en agua, dando disoluciones de igual color.

A. - Análisis químico

C	29'45 %
H	4'13 %
N	27'21 %
Zn	8'45 %
O (por diferencia).....	30'76 %

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

El espectro de absorción de la fase sólida aislada del sistema etanólico L-H/Zn⁺⁺ ha sido recogido en las Figuras 4.181 y 4.182 .

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

En la Figura 4.183 se ha representado el espectro I.R de la fase sólida objeto de estudio .

D.- Difracción de rayos X

Dado que en este caso se disponía sólo de una cantidad muy pequeña de sólido, no se hizo difractograma, sino que se obtuvo el diagrama de difracción en película, utilizando una muestra colocada dentro de un capilar de vidrio Lindemann y siguiendo para ello el método de Debye-Scherrer (88) . A partir del diagrama se obtuvieron los datos que parecen en la Tabla 4.77.

E.- Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG de la fase sólida aislada del sistema etanólico L-H/Zn⁺⁺ se han representado en las Figuras 4.184 y 4.185 .

F.- Susceptibilidad magnética

La medida de la susceptibilidad magnética dió para el sólido objeto de estudio el valor de ;

$$\chi = -0.813 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

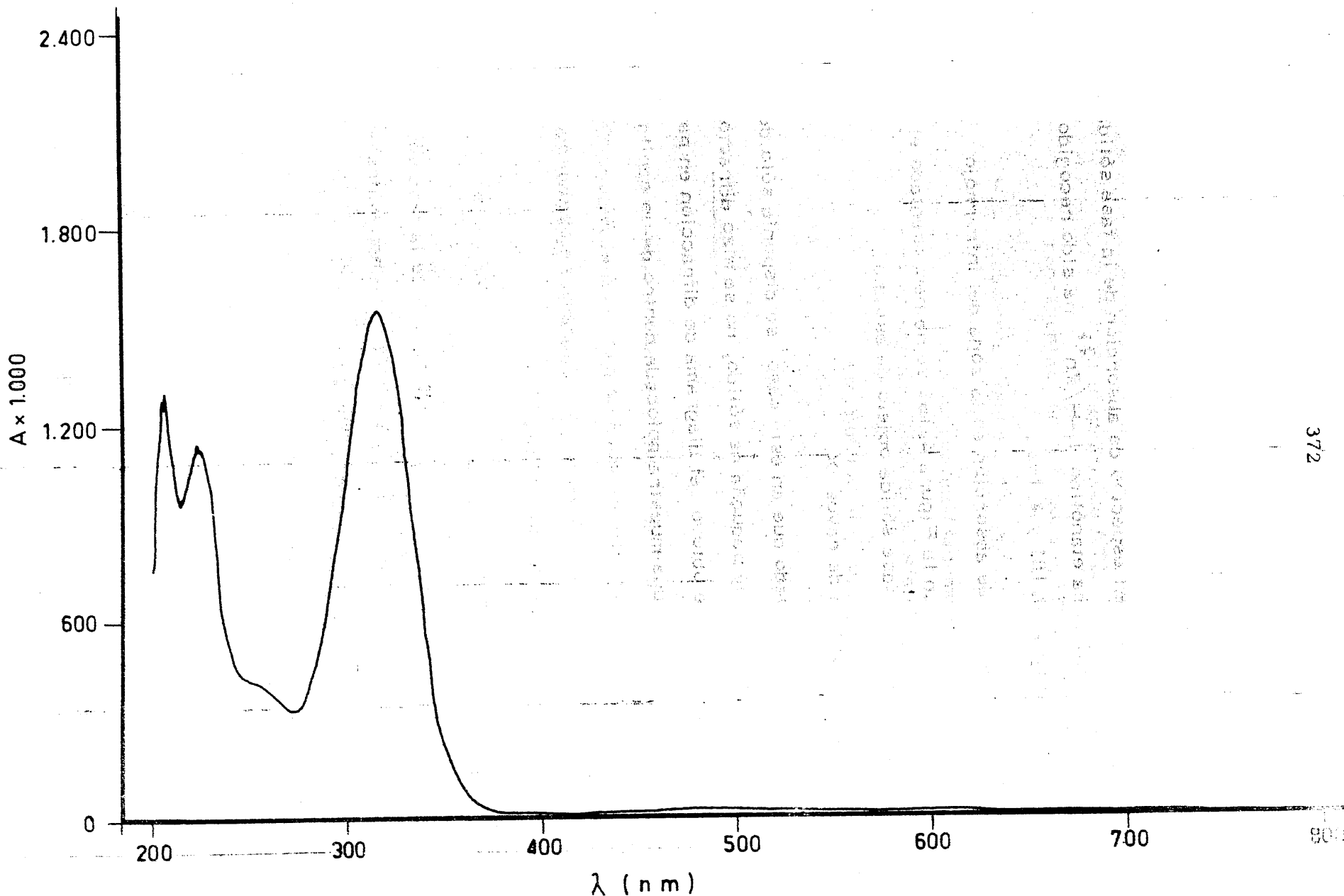


FIGURA 4.181.- Curva espectral en las zonas del ultravioleta y del visible, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Zn^{2+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

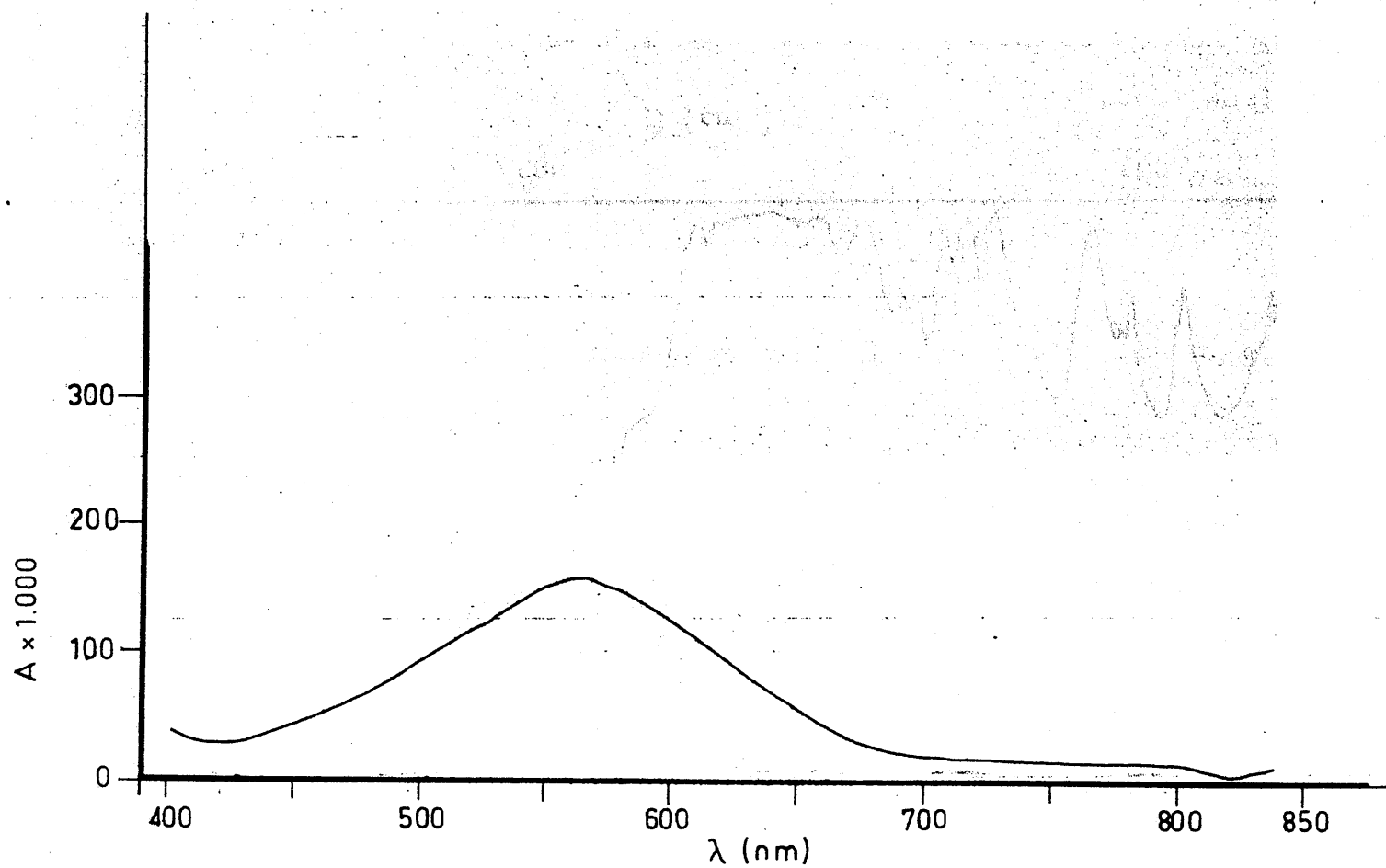


FIGURA 4.182.- Curva espectral, en la zona del visible, de la fase sólida aislada al reaccionar , en medio etanol, el ión Zn^{2+} con L-H

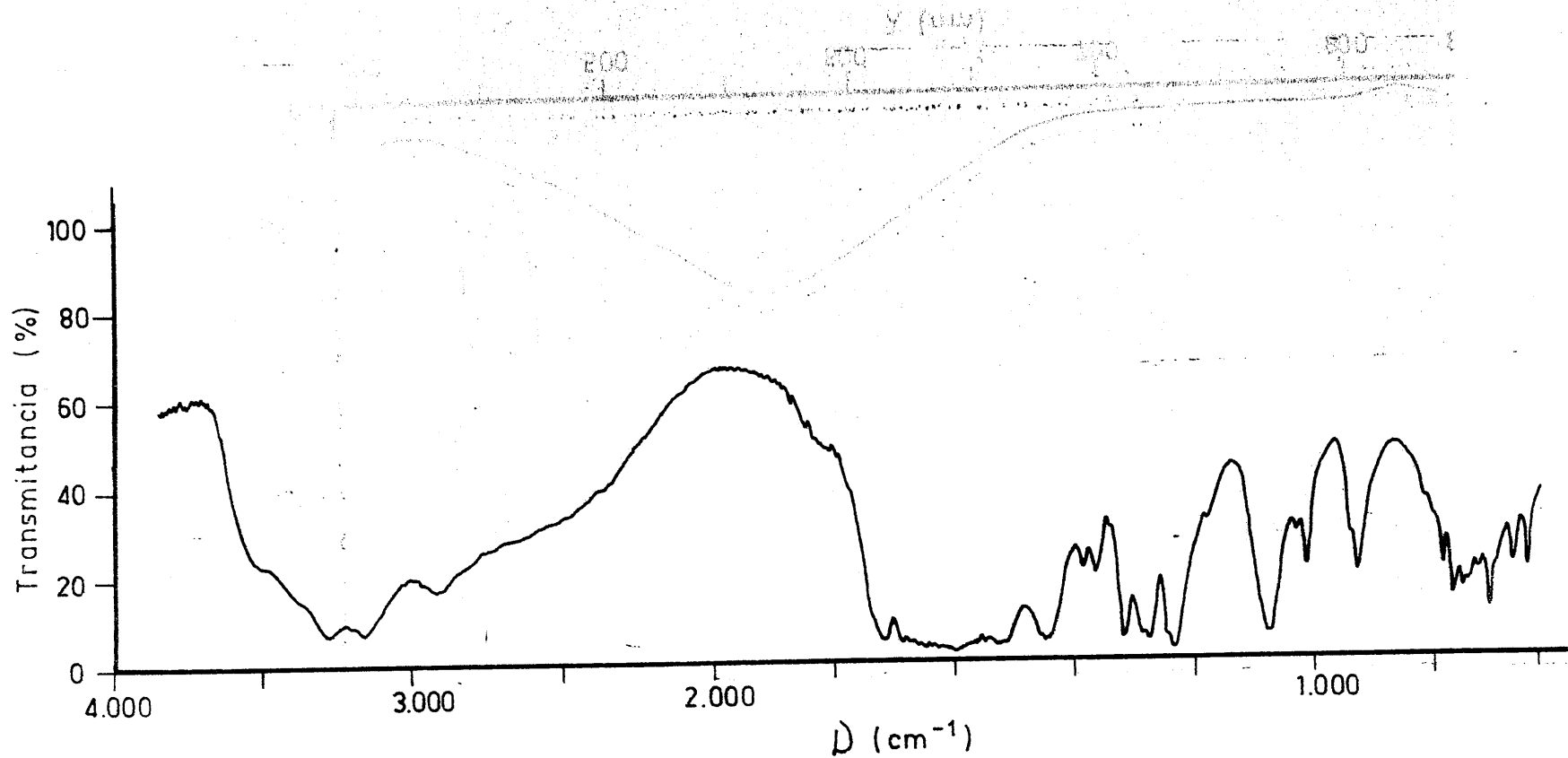


FIGURA 4.183.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema $Zn^{2+}/L-H$ en medio etanol

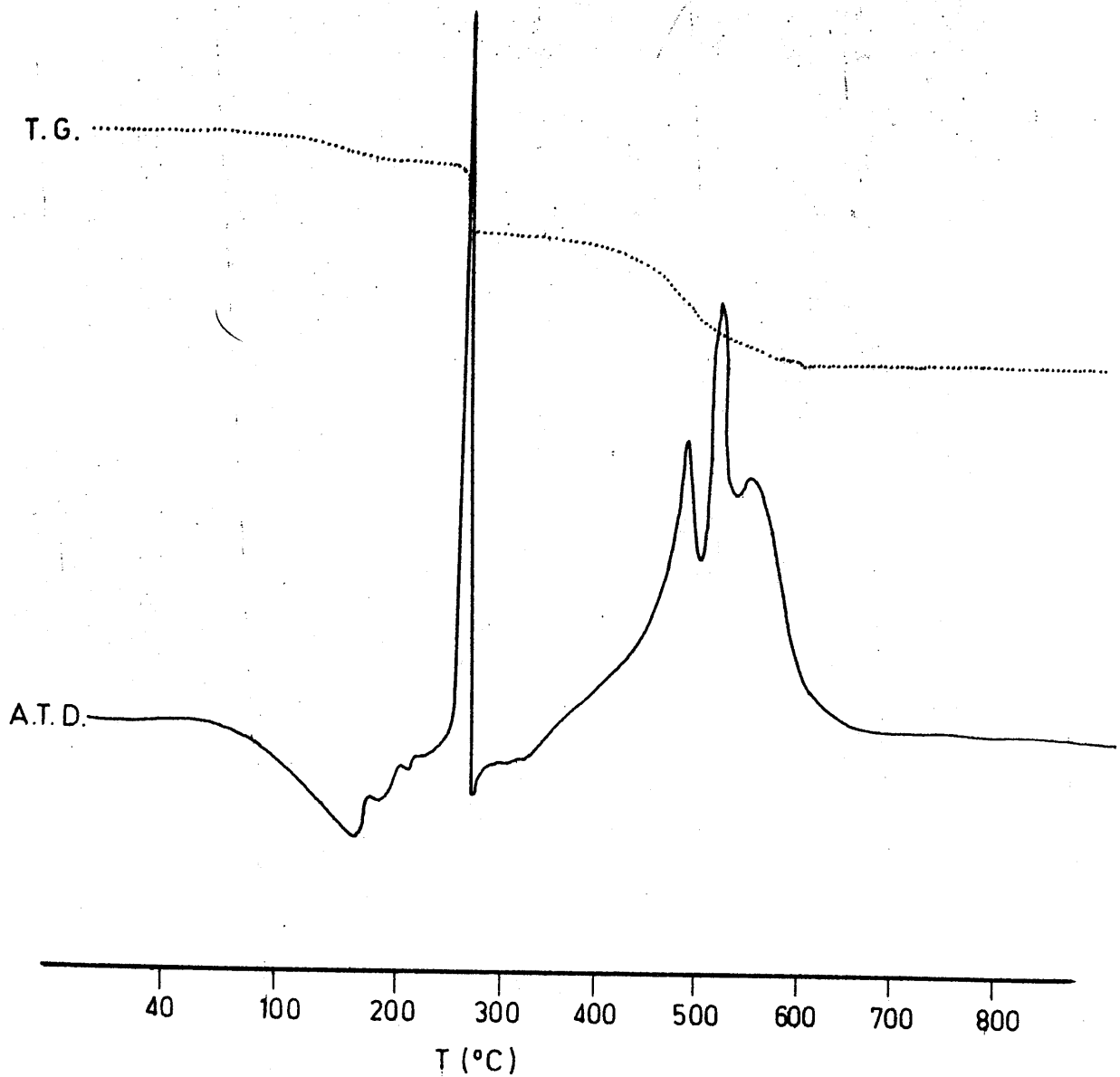


FIGURA 4.184.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema $Zn^{2+}/L-H$, en medio etanol

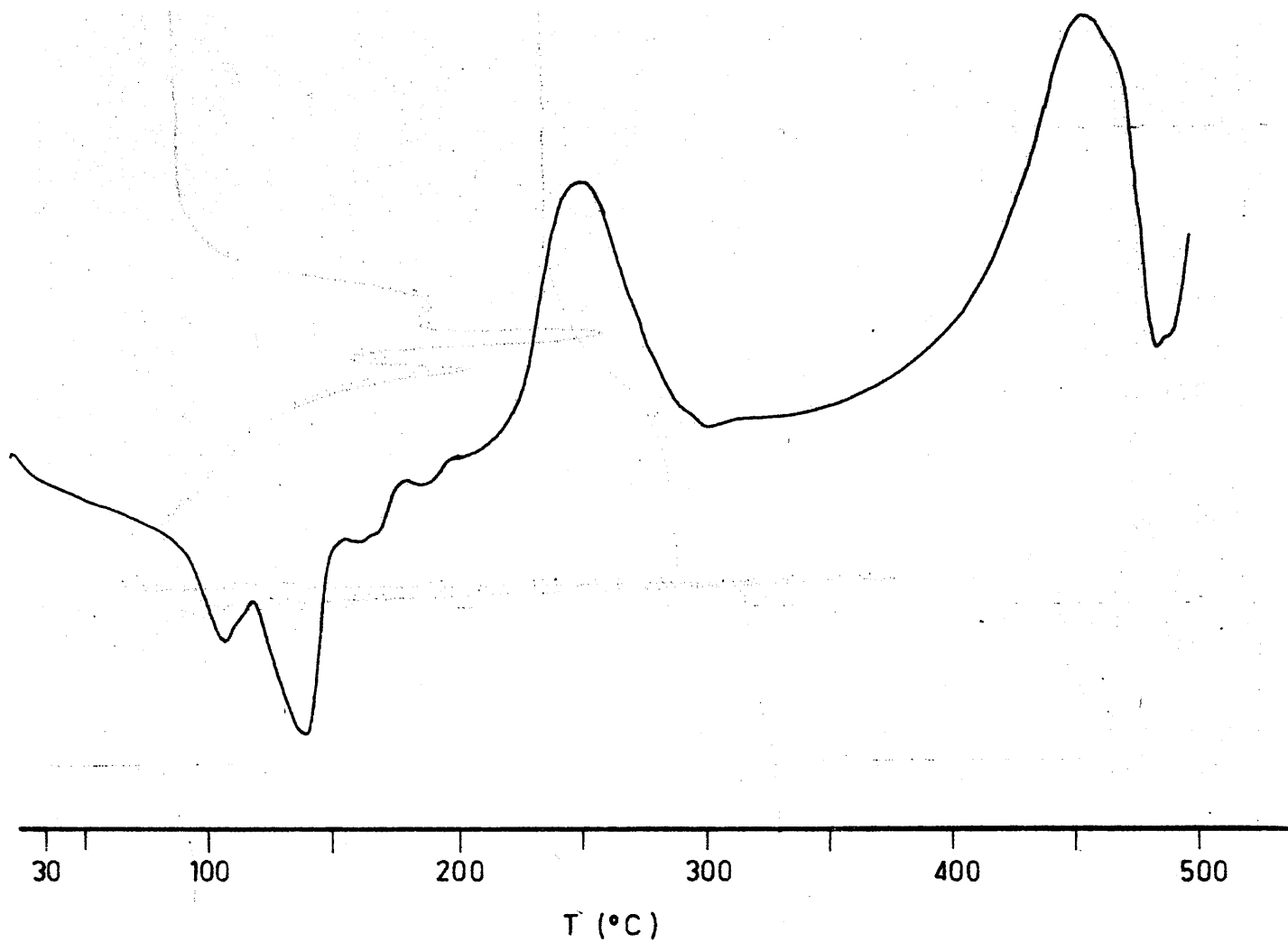


FIGURA 4.185.- Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ y L-III

TABLA 4.77

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA FASE SOLIDA FORMADA
EN EL SISTEMA ETANOLICO L-H/ Zn^{2+}

2θ	d(A)	$I_{relativa}$
2'75	6'94	f
16'50	5'37	d
18'30	4'84	d
22'51	3'95	d
24'50	3'63	d
25'25	3'52	d
27'55	3'23	mf
35'80	2'51	d
45'00	2'01	md

4.5.5. - Ión V^{3+}

En este caso, se ha obtenido un sólido pulverulento de color verde oscuro, muy poco soluble en agua .

A. - Análisis químico

C	23'69	%
H	3'60	%
N	22'11	%
Cl.....	28'07	%
V	10'20	%
O (por diferencia).....	12'69	%

En la disolución acuosa incolora (muy diluida) no se detectan iones cloruro mediante la adición de NO_3Ag . No obstante , cuando se añade este reactivo en gran exceso, y el sistema se agita intermitentemente, parecen formarse, muy lentamente (tiempo de equilibrio superior a 24 horas, a temperatura ambiente), dos fases sólidas; una blanca, de $ClAg$ y otra de color rosa, que podría ser debido a la formación de un compuesto de Ag^+ y del ligando inicialmente unido al vanadio. Todo ello sugiere que el Cloro no se halla como iones Cl^- libres, sino coordinados al ión central de vanadio.

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

En la Figura 4.186 se ha recogido el espectro de absorción de la fase sólida aislada del sistema etanólico $L-H/V^{3+}$.

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro I.R de la fase sólida aislada, se ha representado en la Figura 4.187

D.- Difractograma de rayos X

El diagrama de rayos X de la fase sólida objeto de estudio se ha recogido en la Figura 4.188 .

E.- Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG de la fase sólida aislada del sistema etanólico L-H/V³⁺ aparecen en las Figuras 4.189 y 4.190 .

F.- Susceptibilidad magnética

El valor encontrado para la susceptibilidad magnética de la fase sólida en estudio fué :

$$\chi = 21656 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

4.5.6.- Ión Fe³⁺

La reacción entre (NO₃)₃Fe y L-H, en medio etanólico suele conducir a la formación de fases siruposas cuyo color varía entre pardo claro y pardo rojizo intenso. No obstante, en una sola ocasión y tras unos dos meses de cristalización a temperatura ambiente, se ha obtenido un sólido cristalino de color negro brillante, prácticamente insoluble en agua. El

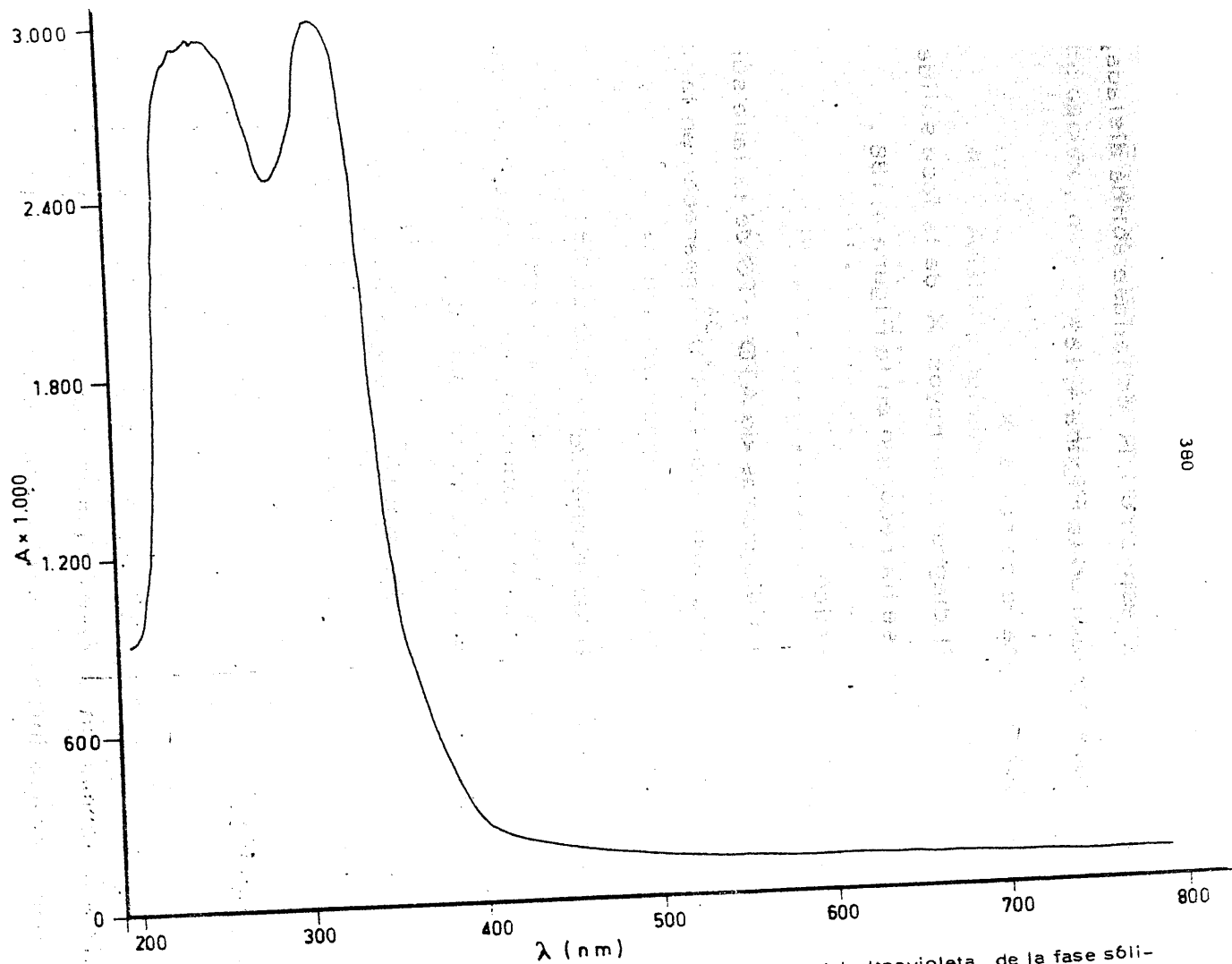


FIGURA 4.186.- Curva espectral, en las zonas del visible y del ultravioleta, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el Cl_3V y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

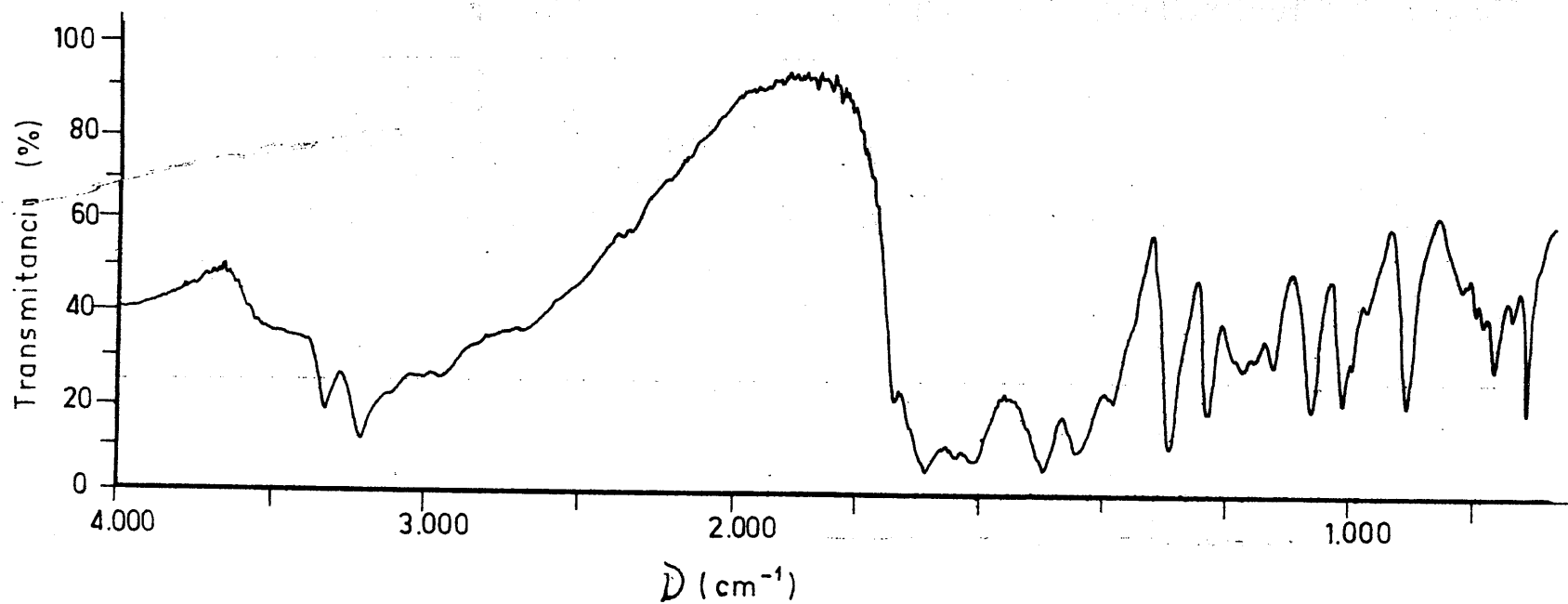


FIGURA 4.187.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema $V^{3+}/L-H$ en medio etanol

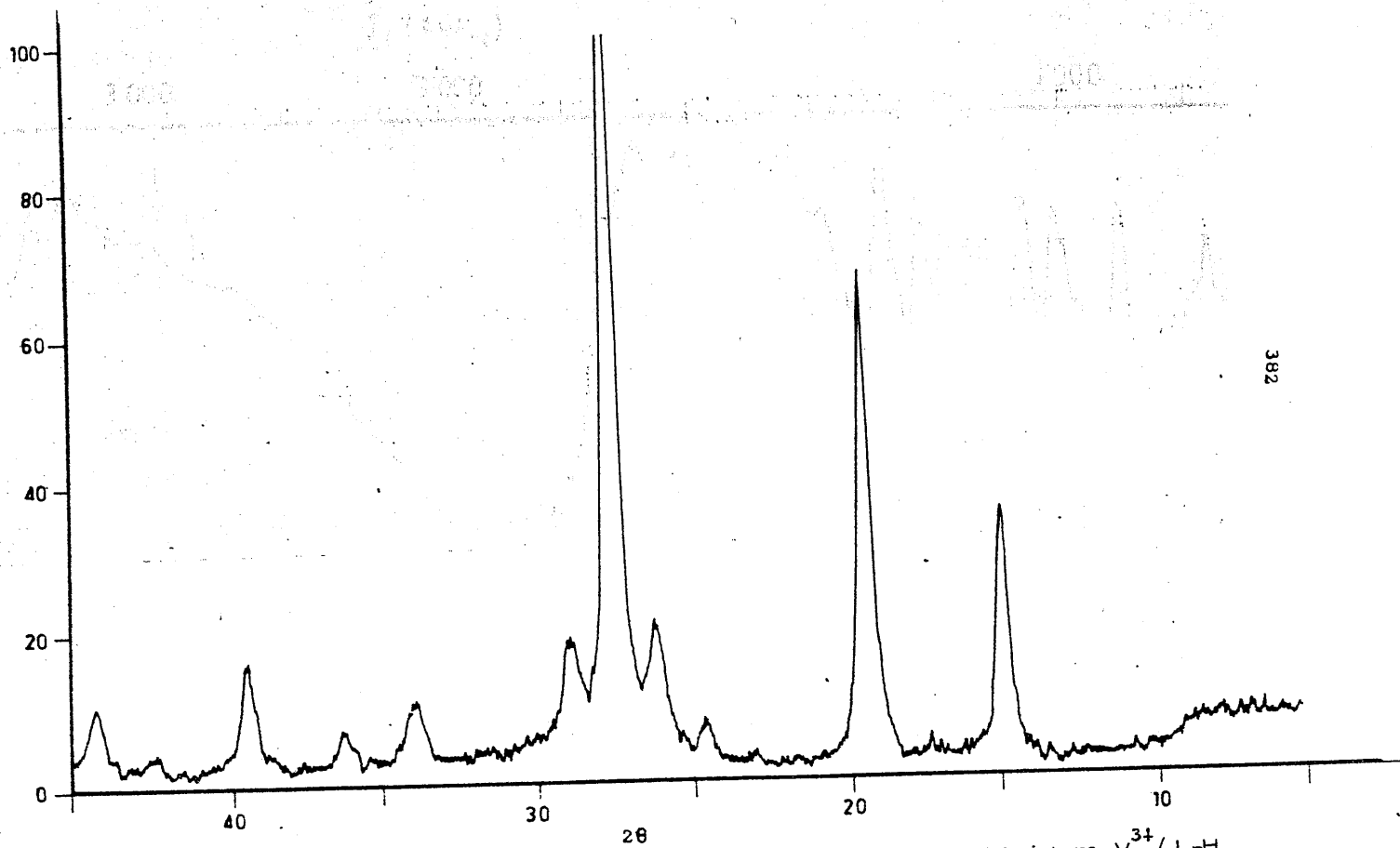


FIGURA 4.188. - Difractograma de rayos X de la fase s6lida aislada del sistema $V^{3+}/L-H$,
 en medio etanol

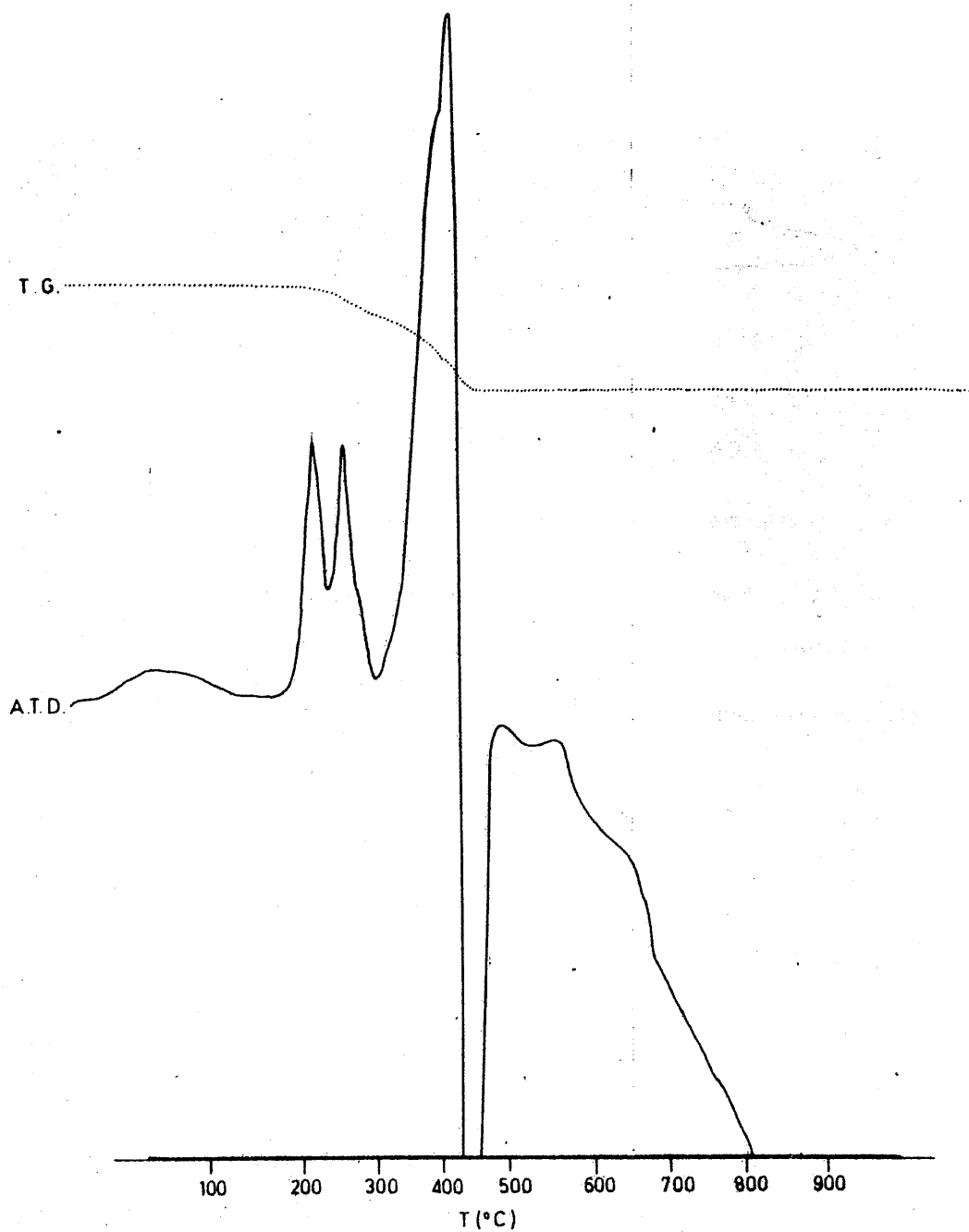


FIGURA 4.189. - Diagramas de A. T. D. y T. G. de la fase sólida aislada del sistema $V^{3+}/L-H$. (medio etanol)

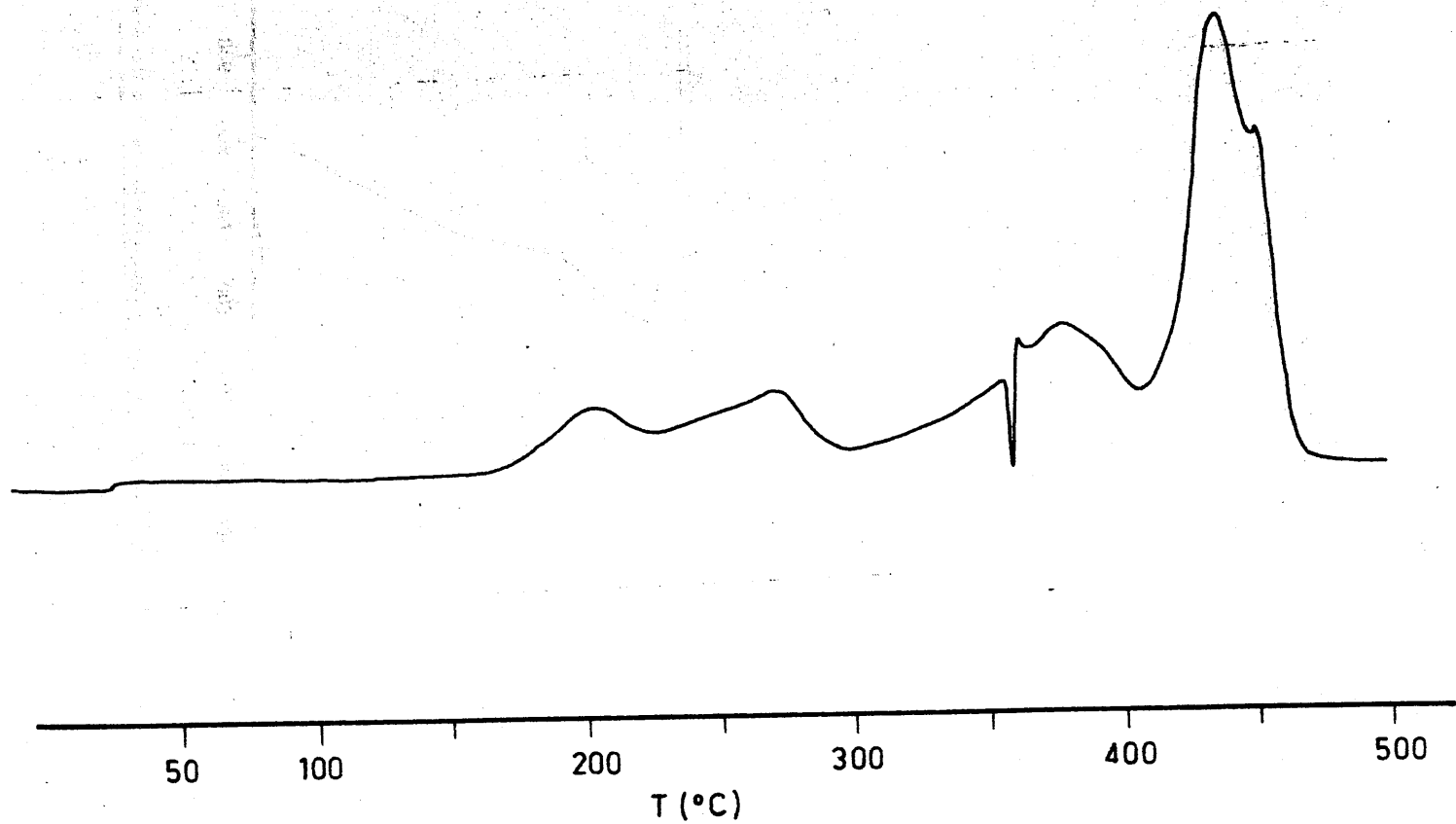


FIGURA 4.190.- Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida aislada del sistema $V^{3+}/L-H$ en medio etanol

estudio de éste último sólido ha suministrado los siguientes resultados.

A.- Análisis químico

C	11'02	%
H	2'46	%
N	10'37	%
Fe	21'22	%
O (por diferencia).....	54'93	%

B. + Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible

En la Figura 4.191 aparece el espectro de absorción de la fase sólida aislada del sistema etanólico $L-H/Fe^{3+}$

C. + Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro I.R. de la fase sólida aislada para el sistema etanólico $L-H/Fe^{3+}$ es el que aparece en la Figura 4.192 .

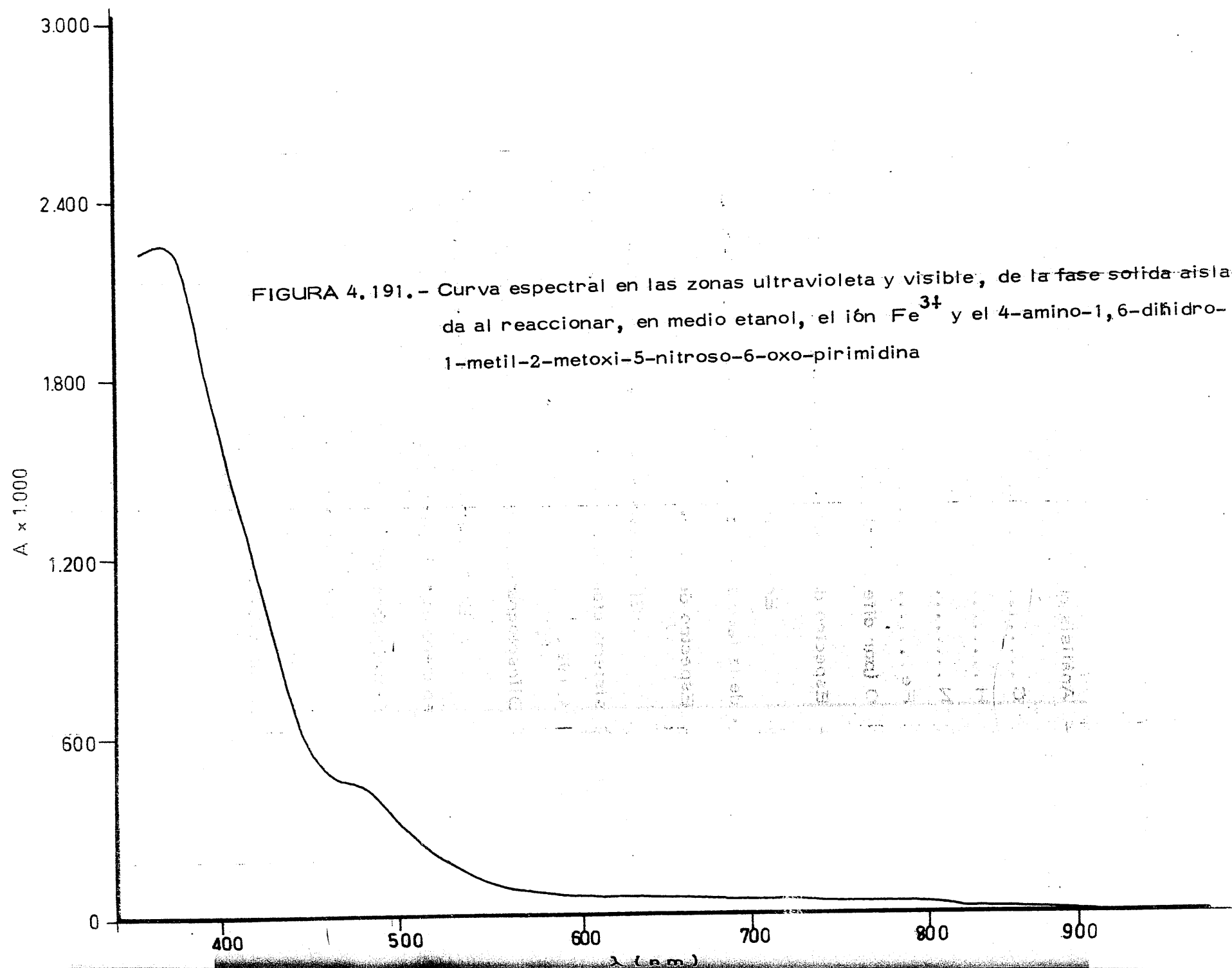
D. + Difractograma de rayos X

El diagrama de rayos X de la fase sólida aislada aparece en la Figura 4.193 .

E. - Estudio térmico

Los diagramas de ATD y TG para la fase sólida aislada del sistema etanólico $L-H/Fe^{3+}$ son los que aparecen en las Figuras 4.194 y 4.195 .

FIGURA 4.191.- Curva espectral en las zonas ultravioleta y visible, de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Fe^{3+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina



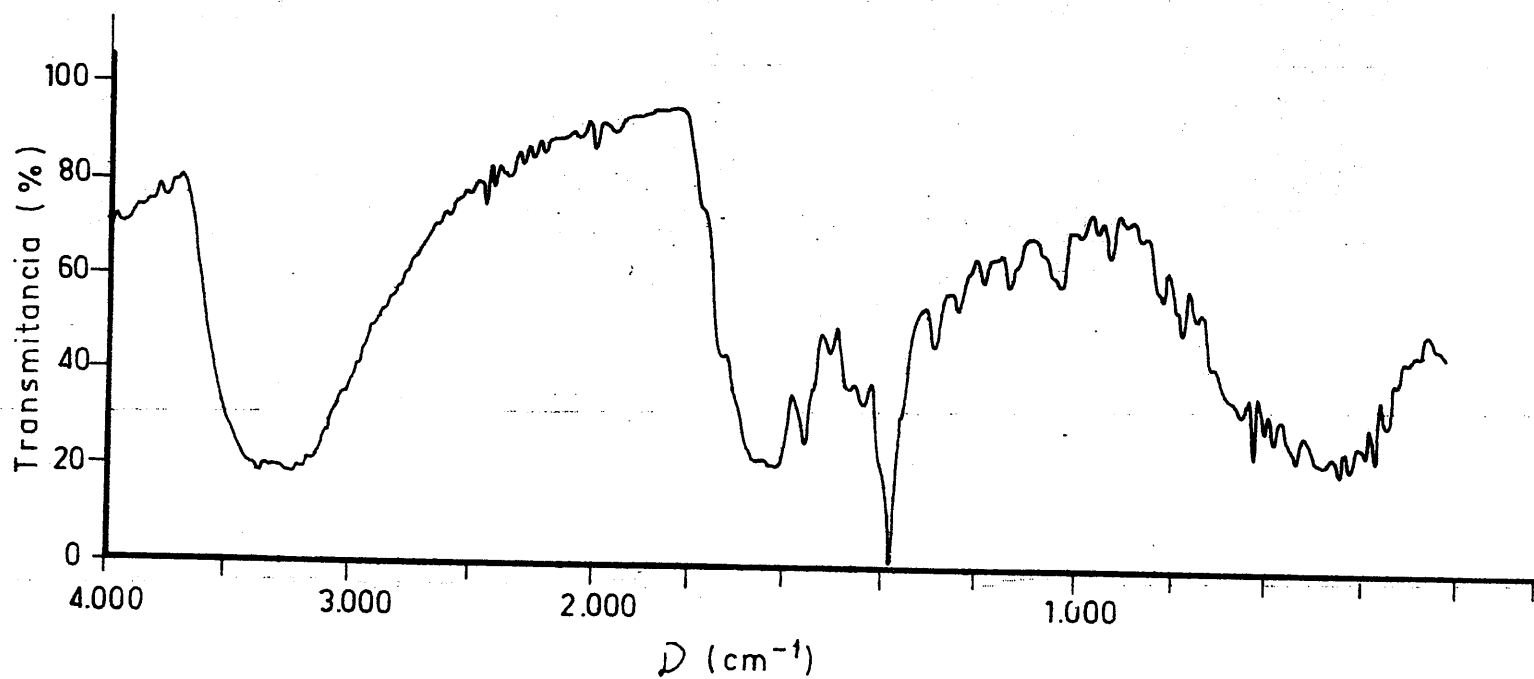


FIGURA 4.192. - Espectro de absorción I.R. de la fase sólida obtenida al reaccionar, en medio etanol., el $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ y L-H

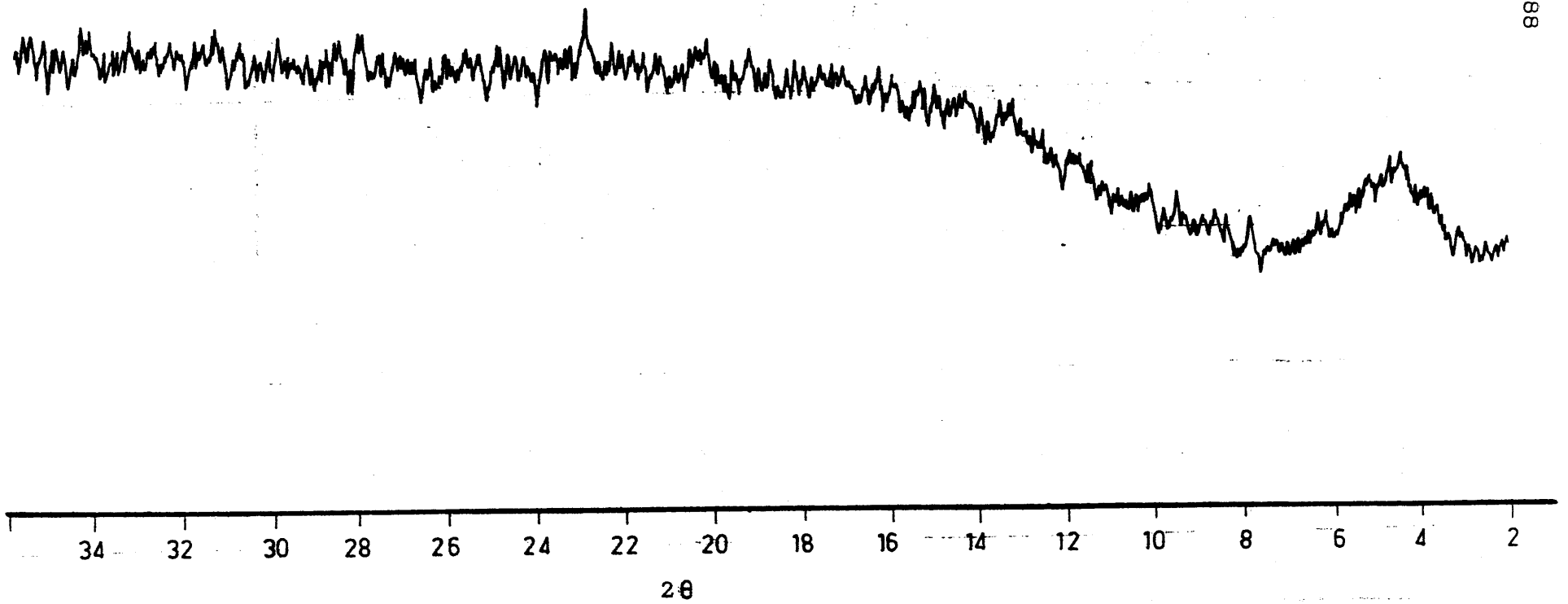


FIGURA 4.193.- Difractograma de rayos X de la fase sólida aislada del sistema Fe^{3+} / L-H en medio etanol

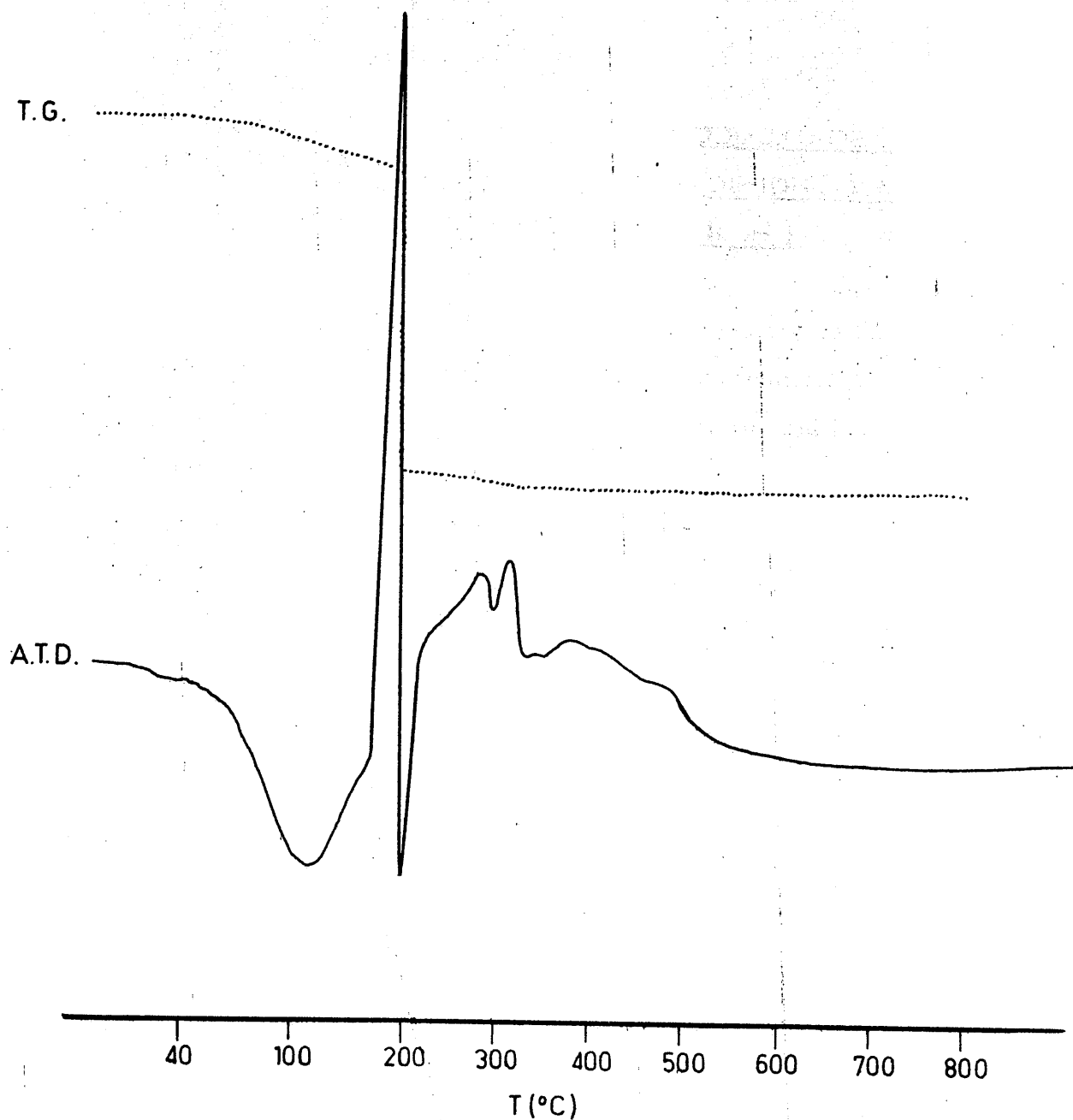


FIGURA 4.194.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada al reaccionar, en medio etanol, el ión Fe^{3+} y el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina

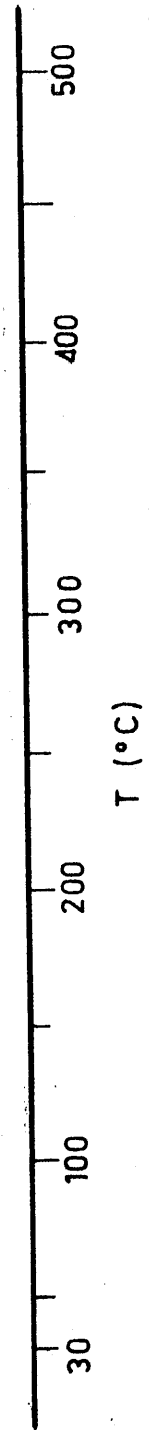


FIGURA 4.195. - Diagrama de A.T.D. scanning de la fase sólida aislada del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ en medio etanol

F.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio es:

$$\chi = 221938 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

4.6.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS ACIDA (D-L-H) DEL 4,AMINO-1,6,DIHIDRO-1,METIL-2,METOXI-5,NITROSO-6,OXO-PIRIMIDINA (L-H)

Como ya se ha indicado antes, la reacción entre el Cl_3Ti y L-H, en fase acuosa, dió lugar primero a una decoloración de la disolución; y después a la formación de dos fases sólidas; una que contenía titanio (véase apartado 4.4.4) y otra exenta de este metal. Esta última fase sólida, se ha designado como D-L-H.

Esté sólido, tras tres sucesivas recristalizaciones en agua, dió lugar a la formación de cristales aciculares de un color amarillo muy pálido, los cuales son muy solubles a agua, dando disoluciones de un color rosa-violáceo muy débil.

Teniendo en cuenta que el sistema $\text{Cl}_3\text{Ti} / \text{L-H}$, en medio acuoso, es fuertemente ácido cabría pensar en que la sustancia designada como D-L-H fuera un producto de hidrólisis ácida de L-H. Esta hipótesis se ha podido comprobar como veremos más adelante.

El estudio de la fase sólida designada como D-L-H ha conducido a los resultados que se exponen a continuación.

4.6.1.- Análisis químico y peso molecular

El análisis elemental orgánico de la fase sólida D-L-H ha conducido a los siguientes resultados:

C	31.75	%
H	3.70	%
N	22.22	%
O (por diferencia).....	42.33	%

El contenido en agua de esta sustancia resultó ser del 9.54 %.

El peso molecular, determinado por espectrometría de masas, es de 171 g. mol^{-1} .

4.6.2.- Espectro de absorción del D-L-H, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible

Para obtener el espectro de absorción de D-L-H en disolución acuosa se utilizaron disoluciones 10^{-4} M ó 10^{-3} M ; empleando la primera para registrar la zona comprendida entre 185 nm y 400 nm -

(Figura 4.196), y la segunda para la comprendida entre 400 nm. y 800 nm. (Figura 4.197).

Por otra parte, se ha estudiado el efecto del pH del medio sobre el espectro de absorción, en la zona del ultravioleta, de D-L-H. Las curvas obtenidas para valores de pH comprendidos entre 11.87 y 10.11 aparecen en las Figuras 4.198 y 4.199.

4.6.3.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

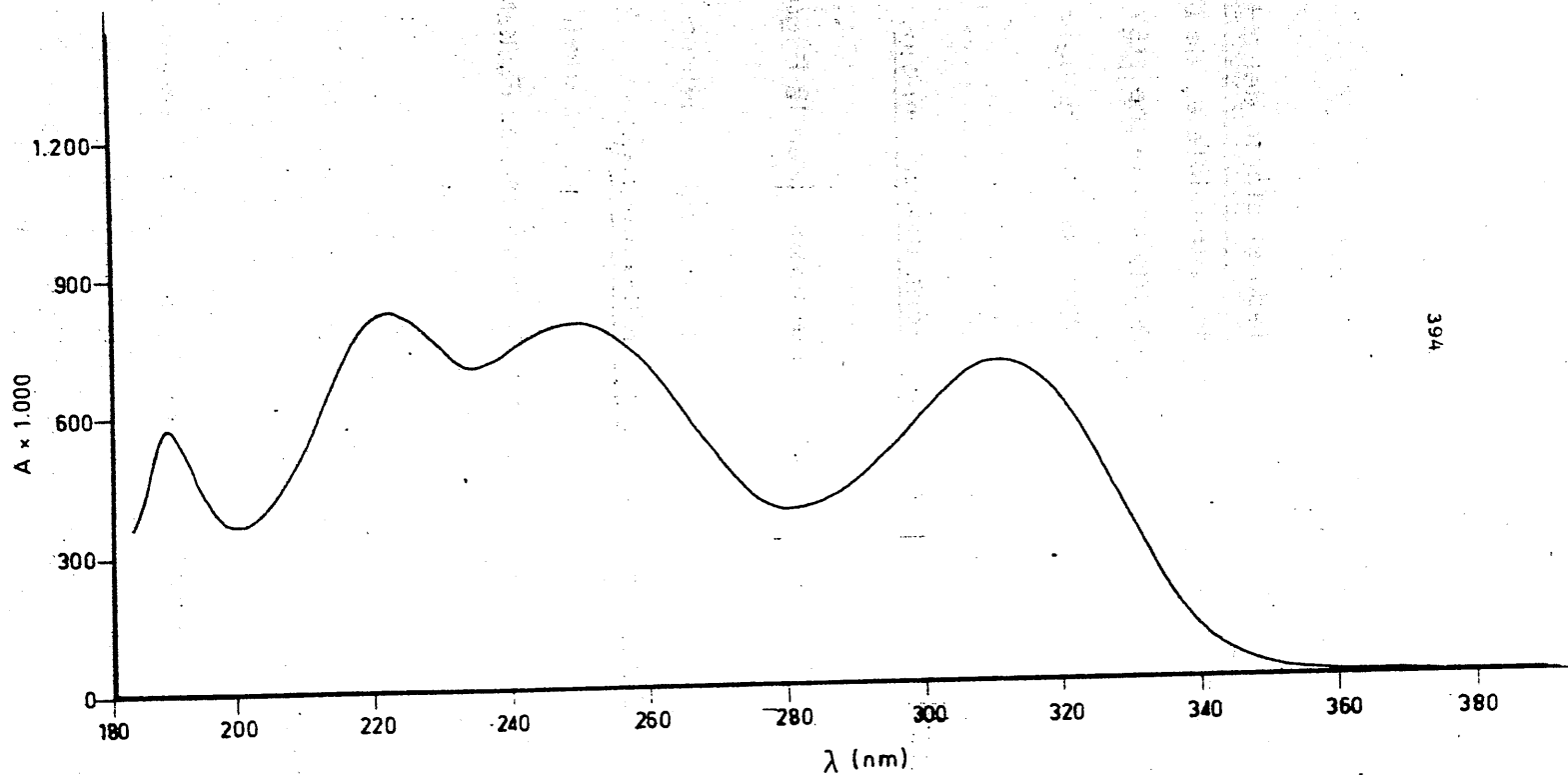
El espectro I.R. de D-L-H se observa en la Figura 4.200.

4.6.4.- Espectro de resonancia magnética nuclear

En la Figura 4.201 aparece el espectro de R.M.N. de D-L-H en disolución de dimetil-sulfóxido hexadeuterado.

4.6.5.- Difractograma de rayos X

El difractograma de rayos X de D-L-H se ha registrado en la Figura 4.202.



394

FIGURA 4.196. - Curva espectral del ácido 1-hidroxil-3-metil-valérico, (D-L-H), en la zona ultravioleta del espectro. $[D-L-H] = 1 \times 10^{-4} M$

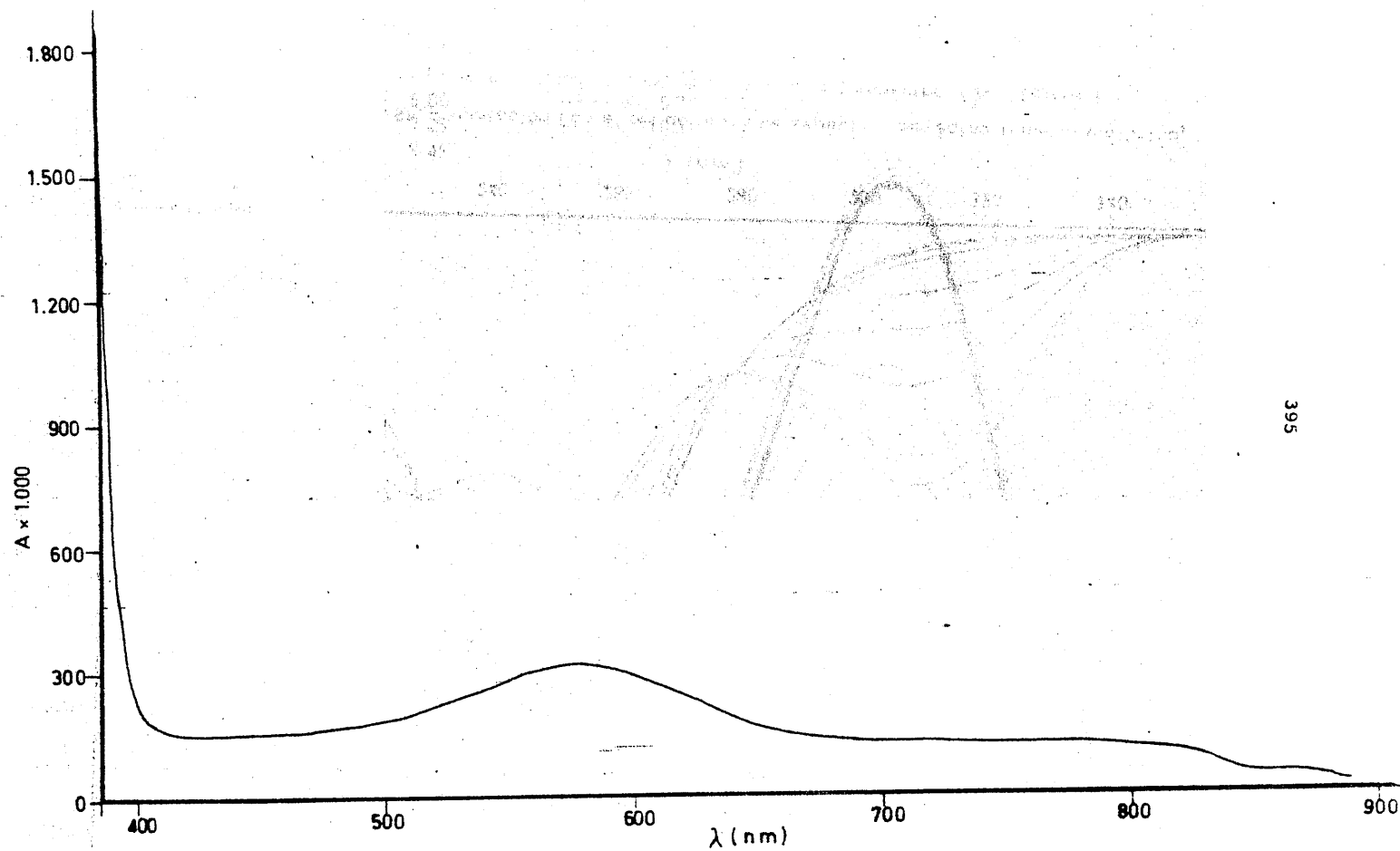
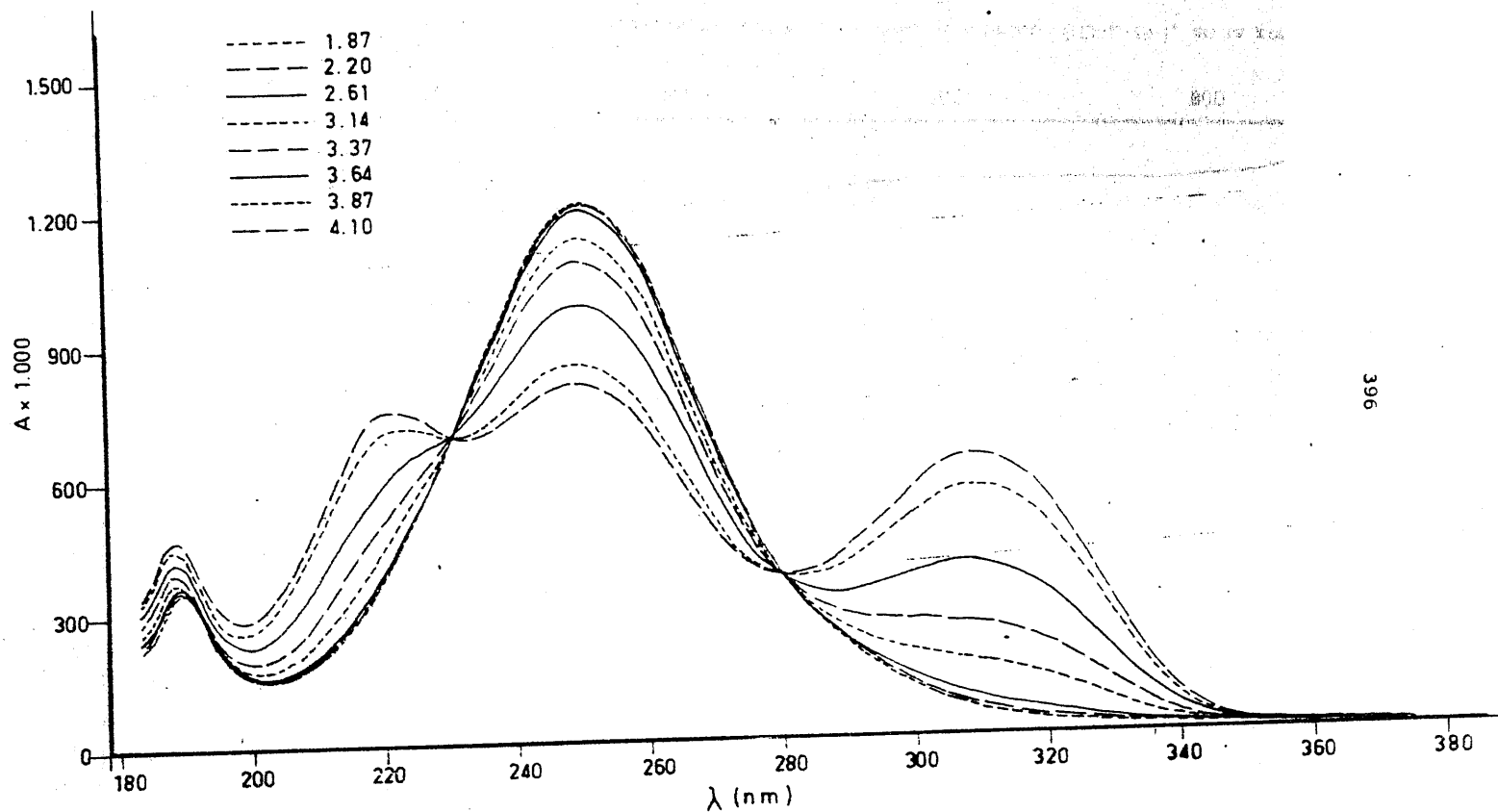
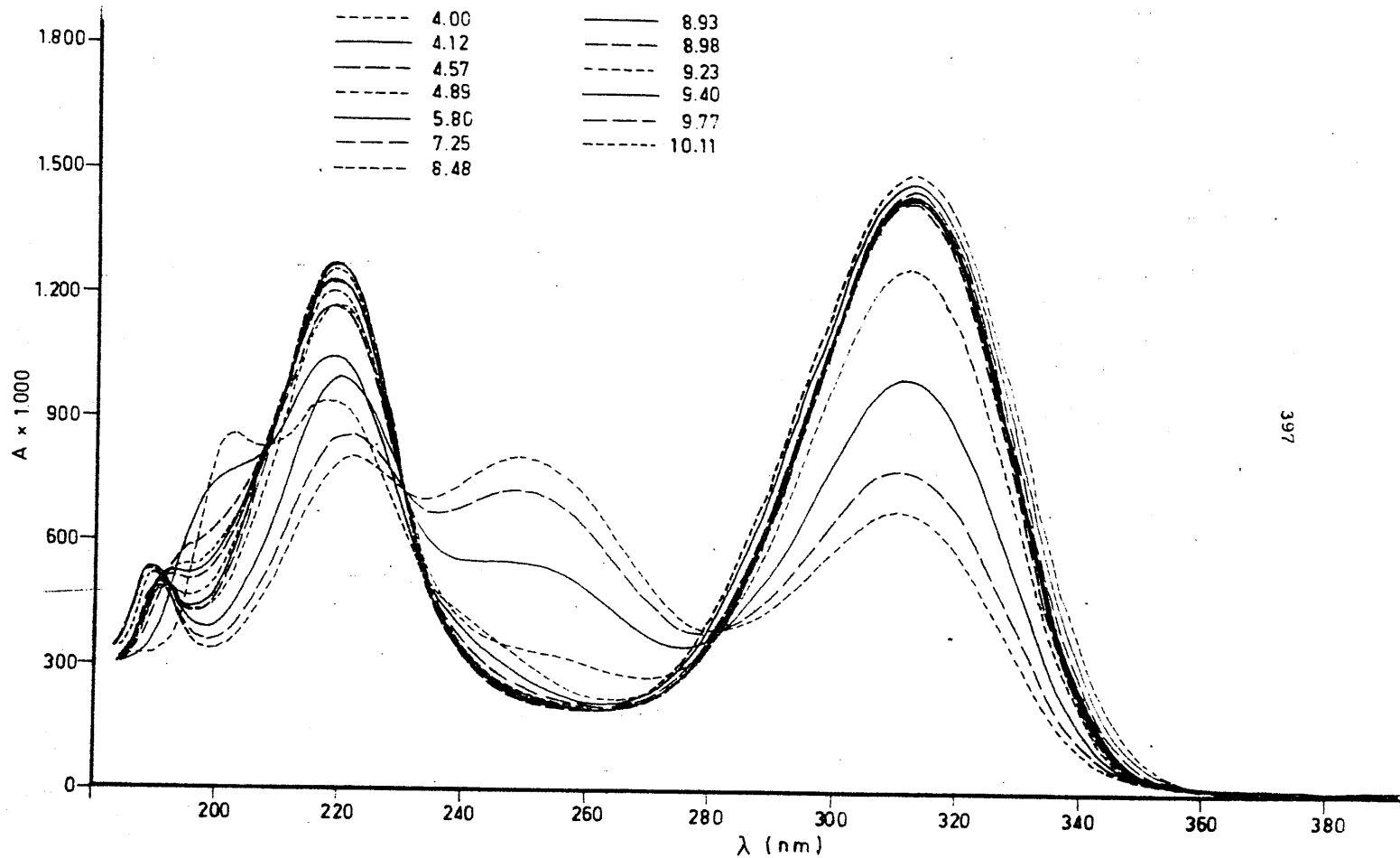


FIGURA 4.197.- Curva espectral del ácido 1-metil-violúrico, (D-L-H), en la zona visible del espectro. $[D-L-H] = 1 \times 10^{-3} M$



396

FIGURA 4.198. - Variación con el pH de la curva espectral del ácido 1-metil-violetúrico, en medio acuoso, en la zona u.v. del espectro (pH ácidos)



397

FIGURA 4.199.- Variación con el pH de la curva espectral del ácido 1-metil-violúrico, en medio acuoso, en la zona u. v. del espectro (pH básicos)

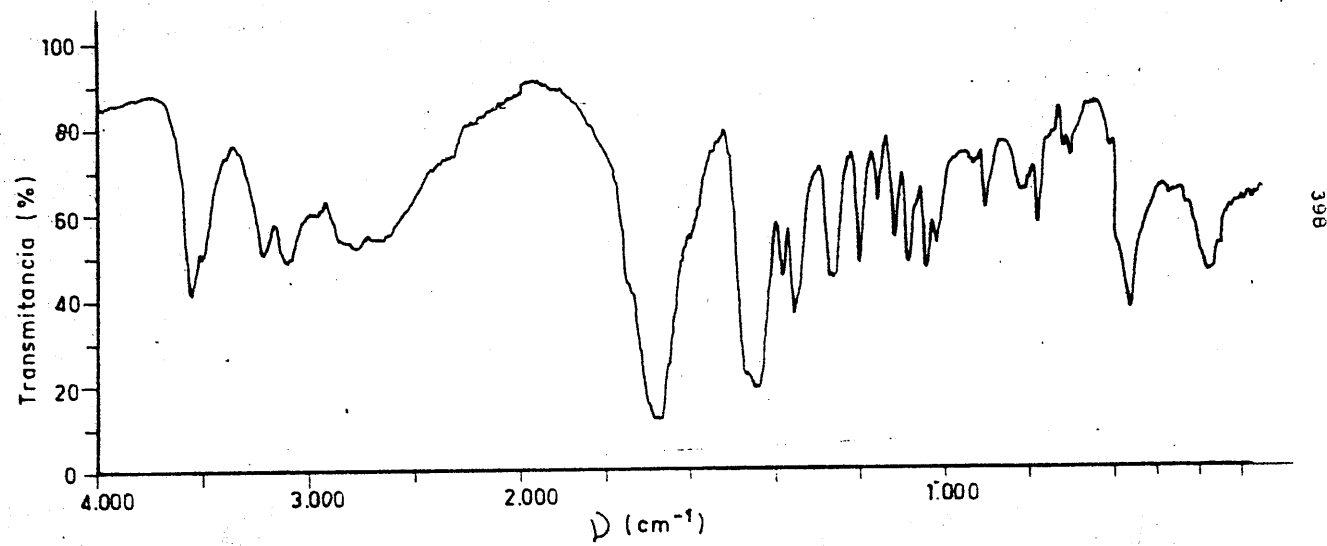
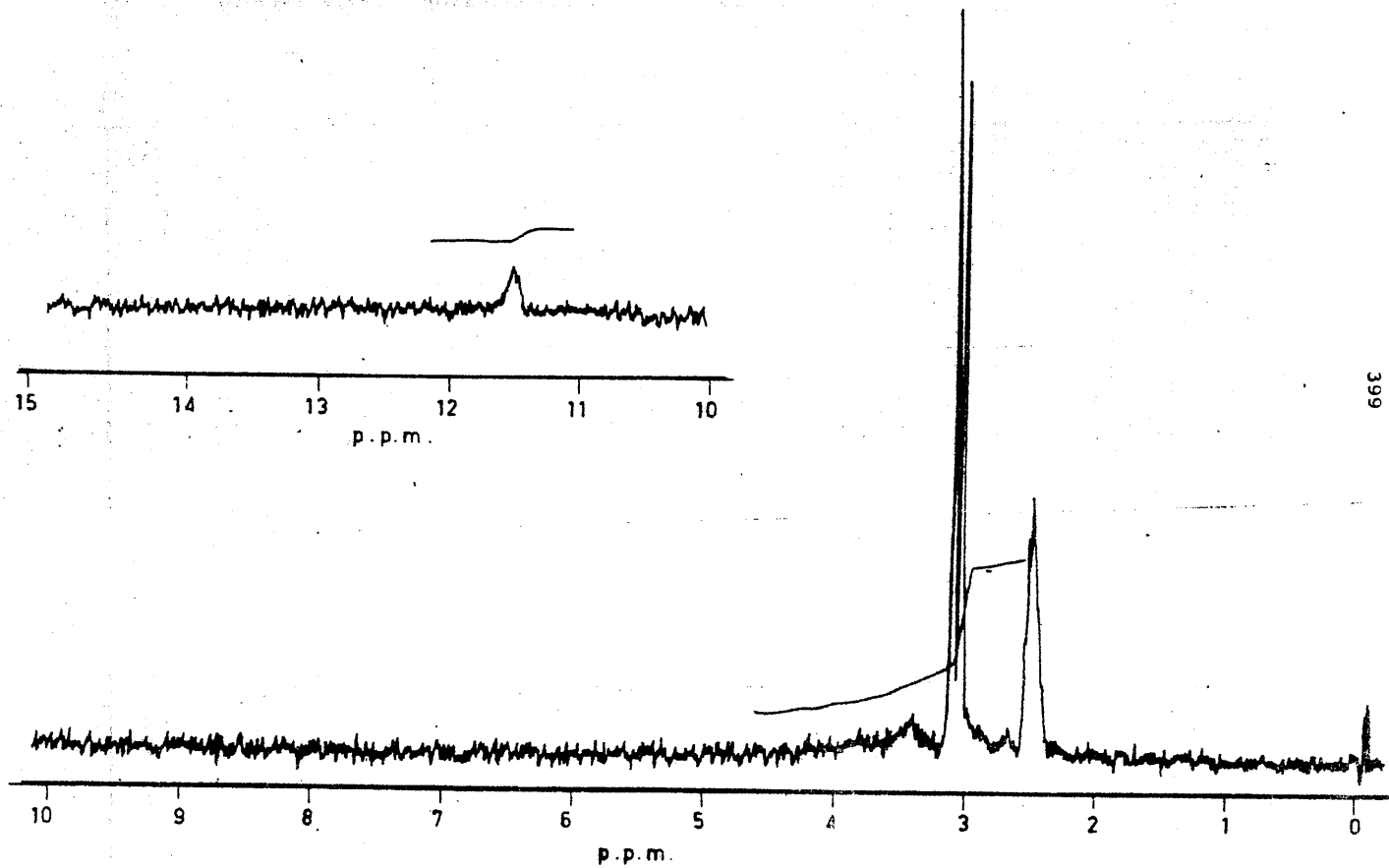


FIGURA 4.200.- Espectro de absorción I.R. del ácido 1-metil-violúrico



399

FIGURA 4.201.- Espectro de R.M.N. del ácido 1-metil-violúrico disuelto en dimetil sulfóxido hexadeuterado

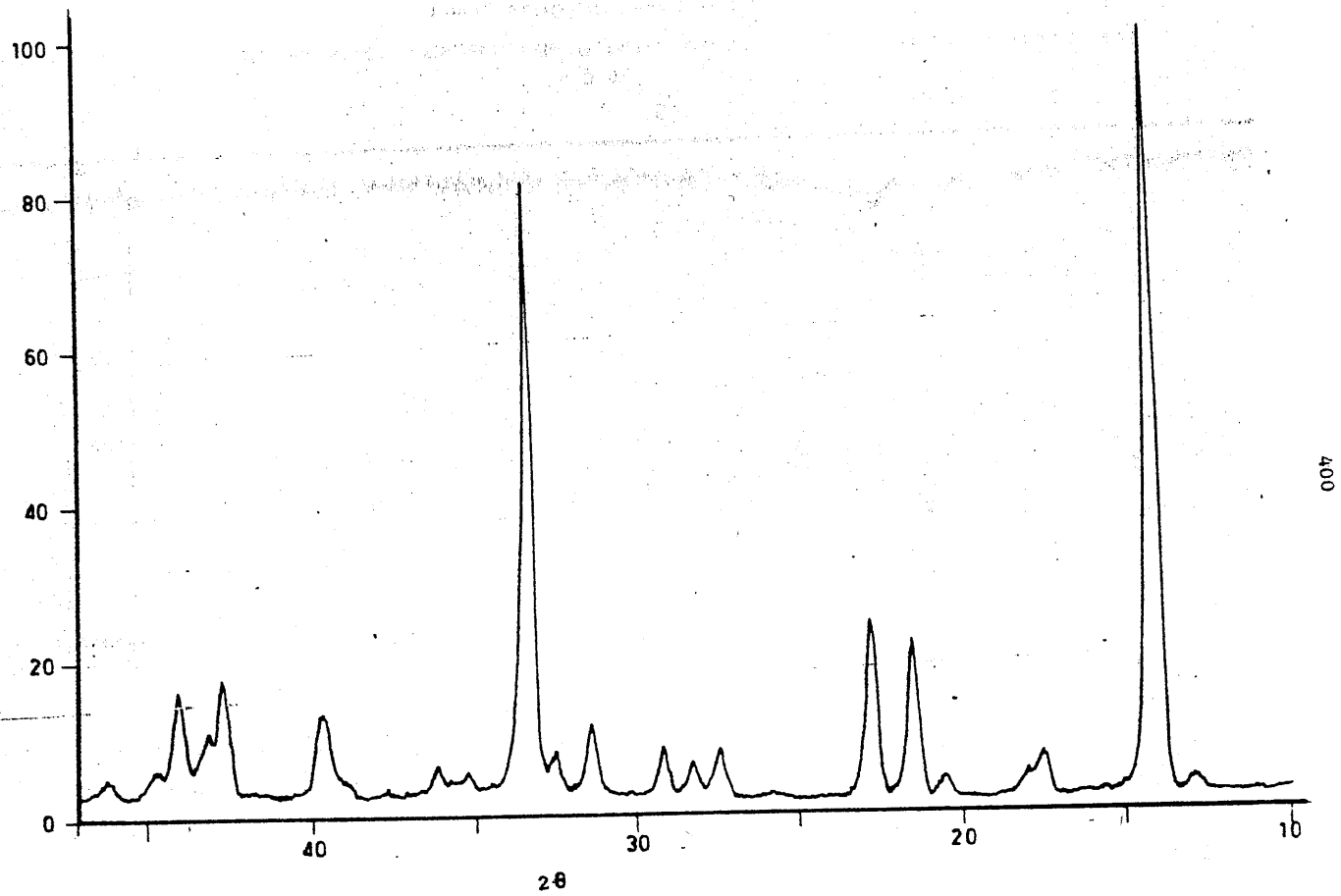


FIGURA 4.202. - Difractograma de rayos X del ácido 1-metil-violúrico

4.6.6. - Estudio térmico

Los diagramas de A. T. D. y de T. G de D-L-H aparecen las Figuras 4.203 y 4.204 .

4.6.7. - Conductividades de las disoluciones acuosas

Las medidas de conductividad de las disoluciones acuosas de D-L-H han permitido obtener para la conductividad específica μ y para la conductividad equivalente (Λ) los valores que se indican en la Tabla 4.78 .

En la Figura 4.205 , se ha representado $\Lambda = f [D-L-H]$.

4.6.8. - Carácter ácido

La constante de disociación ácida de D-L-H ha sido determinada a temperatura ambiente y a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C \pm 0'1°C. En el primer caso se ha seguido un método espectrofotométrico y mientras que cuando se ha operado a temperatura constante se han utilizado métodos potenciométricos.

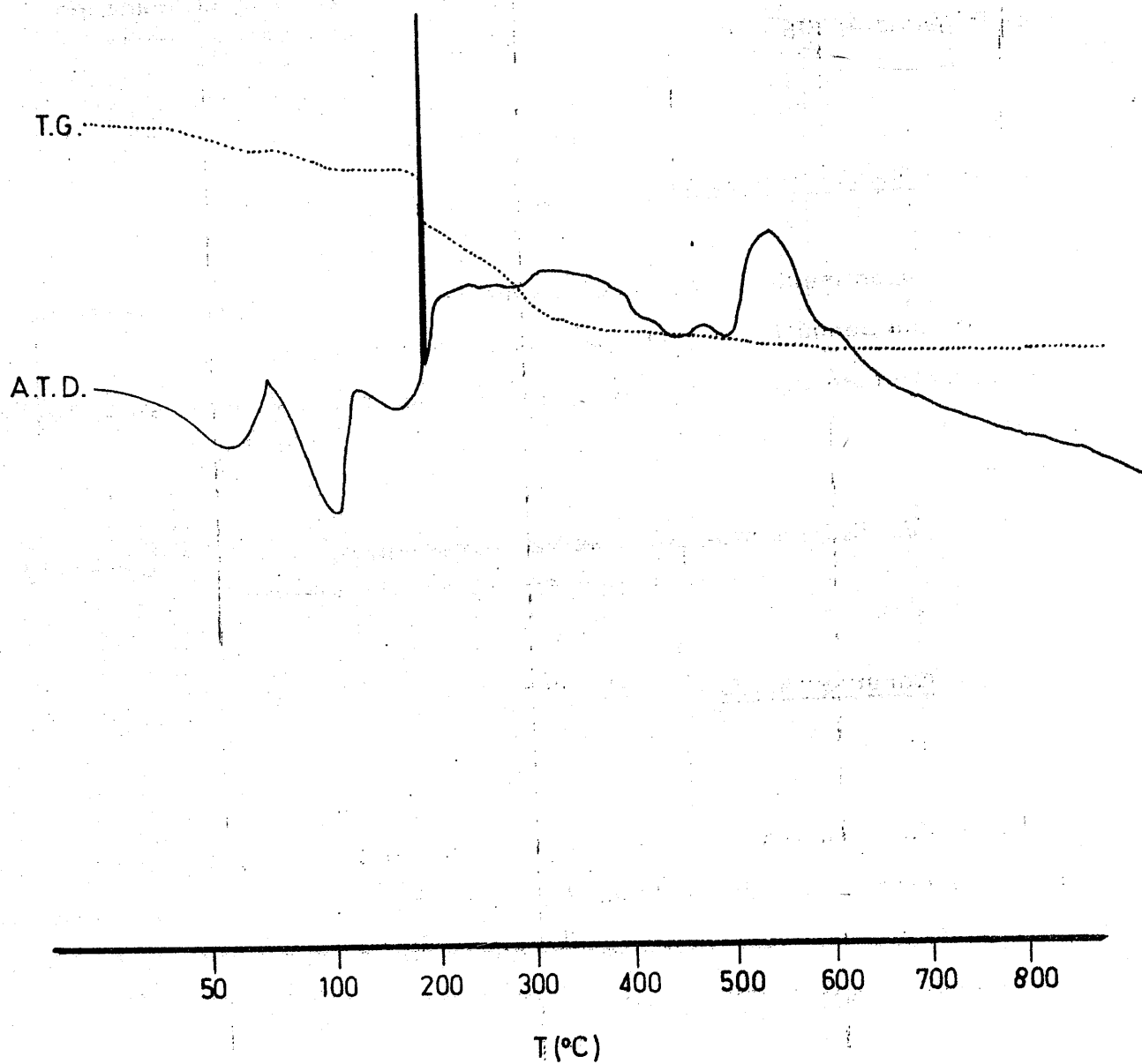
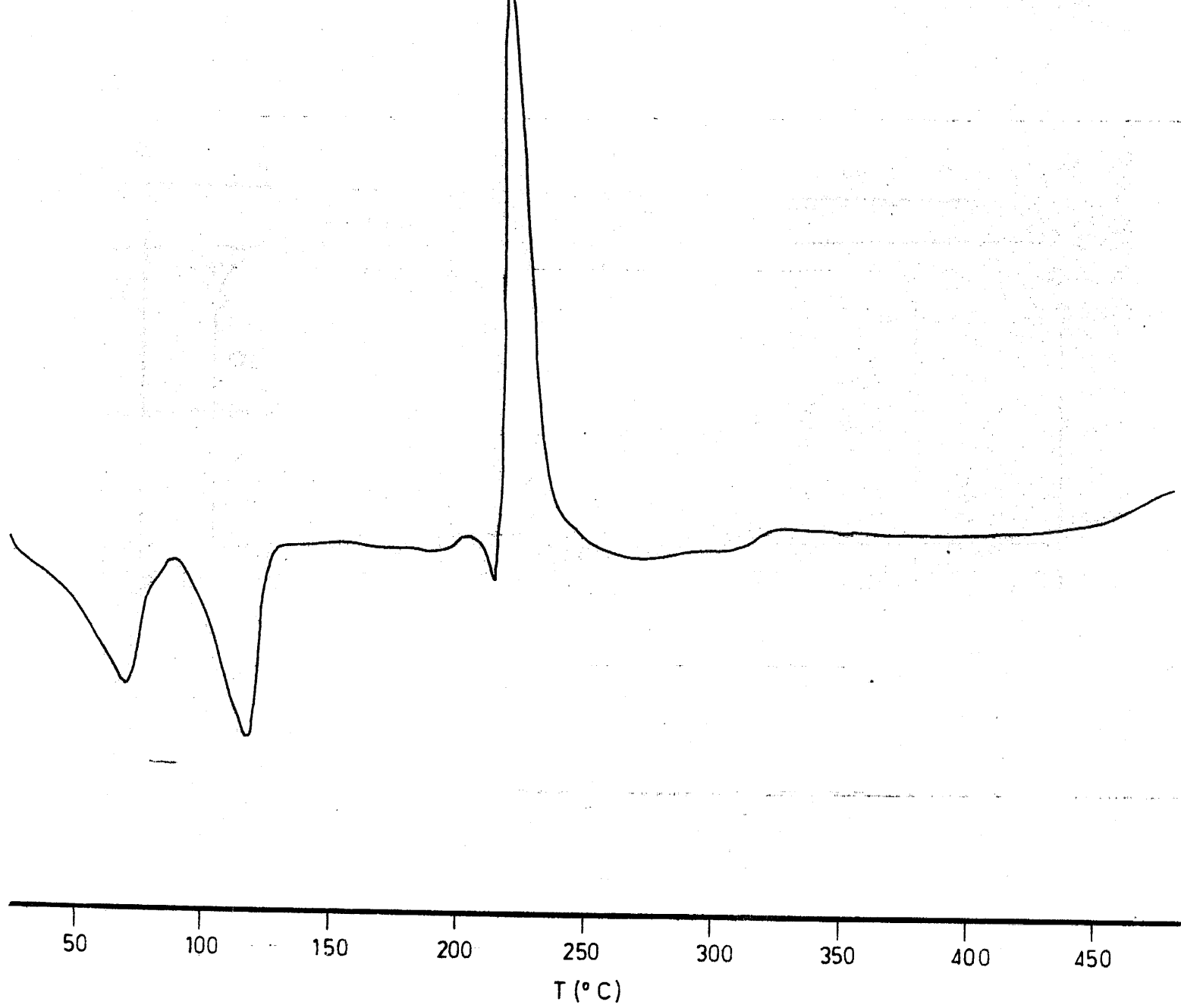


FIGURA 4.203. - Diagramas de A.T.D. y T.G. del ácido 1-metil-violúrico



403

FIGURA 4.204. - Diagrama de A.T.D. scanning del ácido 1-metil-violúrico

TABLA 4.78

CONDUCTIVIDADES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE D-L-H

$[D-L-H] \times 10^5$ (mol. l ⁻¹)	Λ (mhos. cm ⁻² mol ⁻¹)
0'1	1'08
0'2	0'57
0'3	0'39
0'4	0'24
0'5	0'29
0'6	0'16
0'7	0'12
0'8	0'11
1'0	0'13
1'2	0'14
1'5	0'16
2'0	0'14
3'0	0'15
4'0	0'13
5'0	0'13
6'0	0'13
8'0	0'12

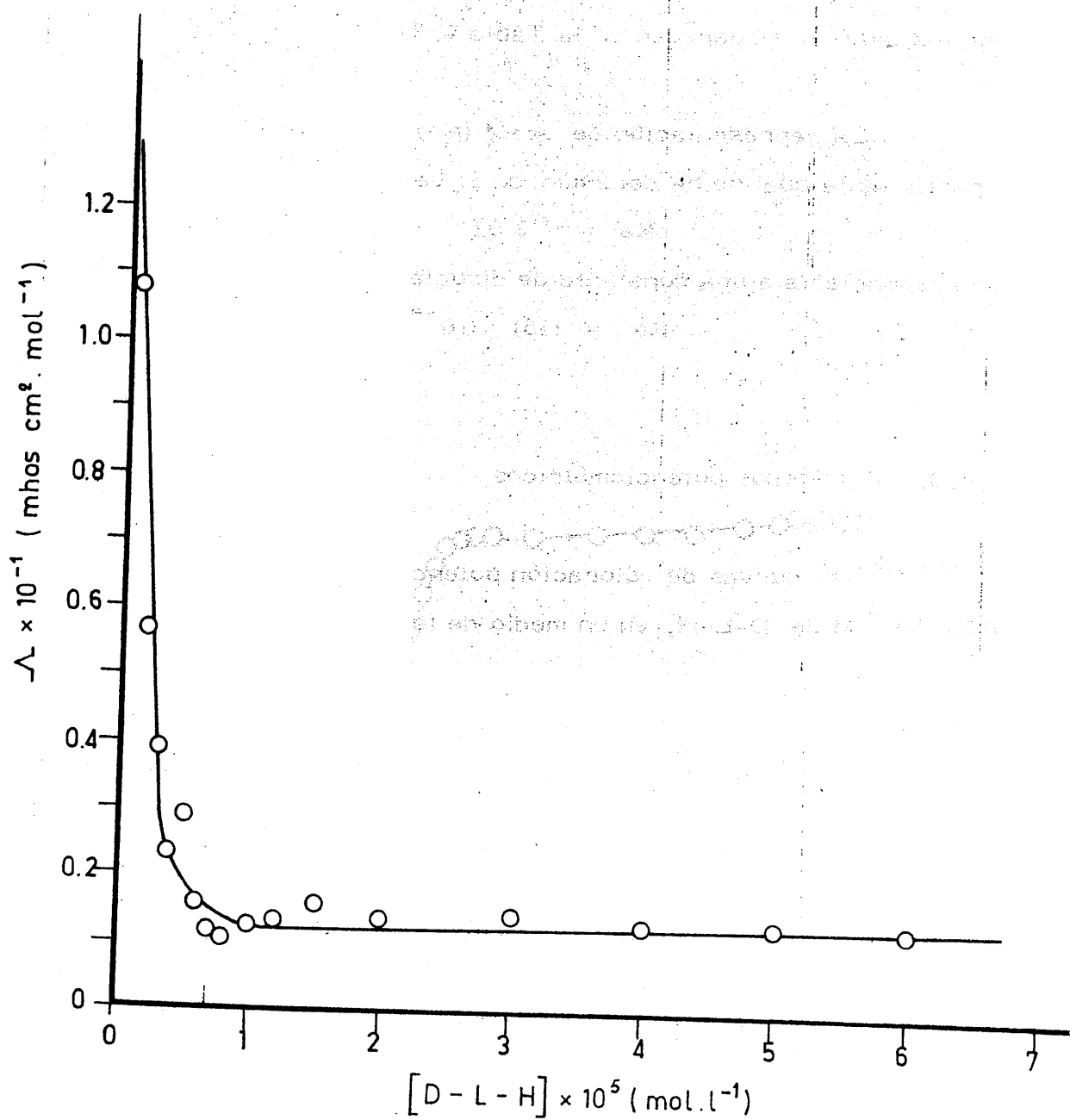


FIGURA 4.205. - Variación de la conductividad molar de las disoluciones acuosas de ácido 1-metil-violúrico, en función de la concentración

4.6.8.1.- Método espectrofotométrico de Pease-Williams

El estudio de la variación de la absorbancia, \underline{A} , a $\lambda_1 = 312$ nm. de una disolución acuosa de D-L-H, en función del pH ha permitido obtener los datos que aparecen en la Tabla 4.79.

La representación de $A = f(\text{pH})$ ha conducido a la Figura 4.206, a partir de la cual se ha determinado el valor de

$$\text{pKa} = 3.82$$

correspondiente a una constante de disociación ácida:

$$K_a = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

4.6.8.2.- Métodos potenciométricos

Las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas 4.5×10^{-4} M de D-L-H, en un medio de fuerza iónica 0.1 M, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C, $\pm 0.1^\circ\text{C}$ aparecen en la Figura 4.207, a partir de las cuales se ha determinado $\underline{K_a}$ a cada una de esas temperaturas, siguiendo los métodos siguientes:

1.- Método de Speakman

La aplicación del método de Speakman a las curvas de la Figura 4.207 ha permitido obtener los valores de pKa y de K_a que aparecen en la Tabla 4.80.

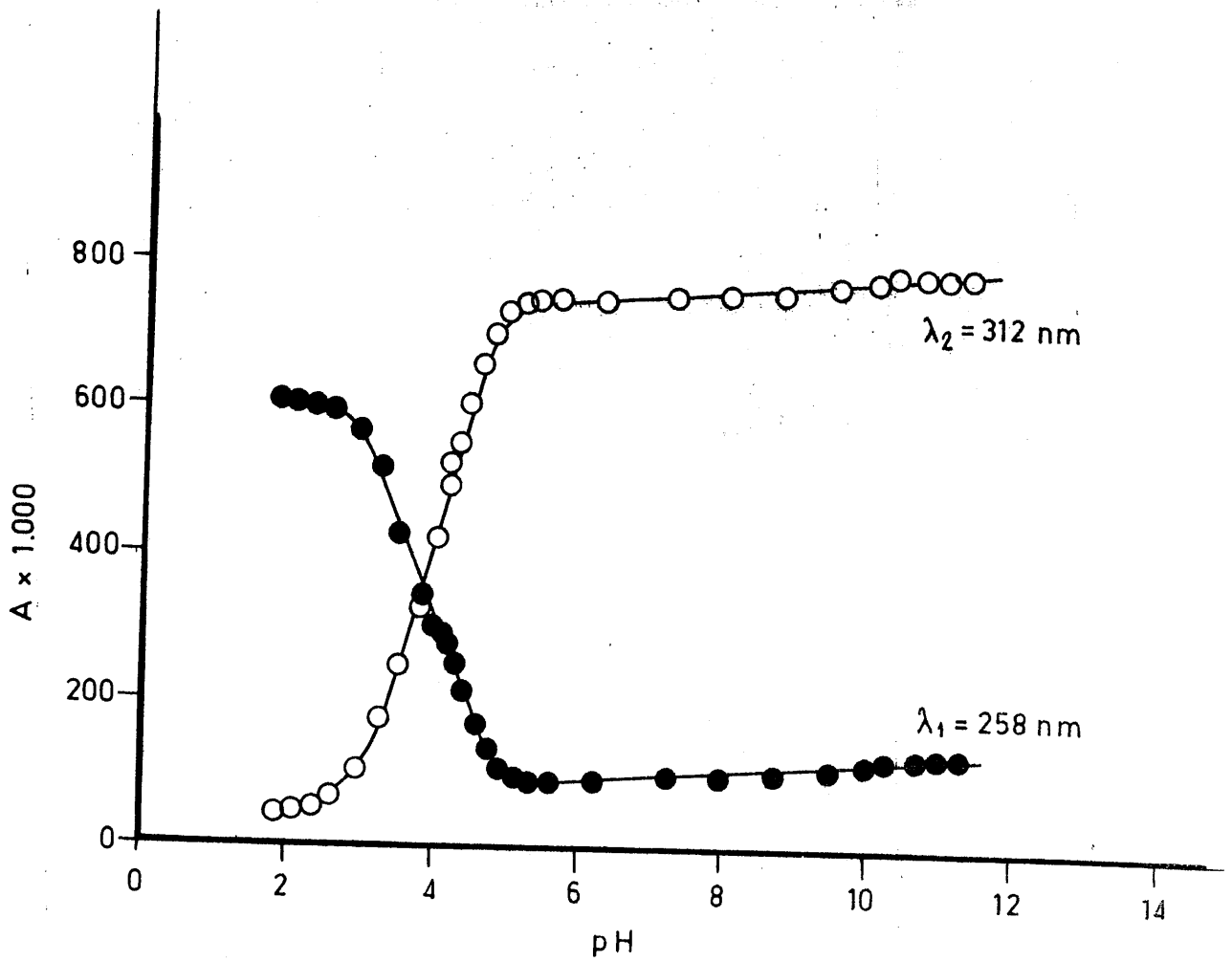


FIGURA 4.206. - Aplicación del método de Pease-Williams a la determinación de la constante de disociación ácida, K_a , del ácido 1-metil-violúrico en disolución acuosa

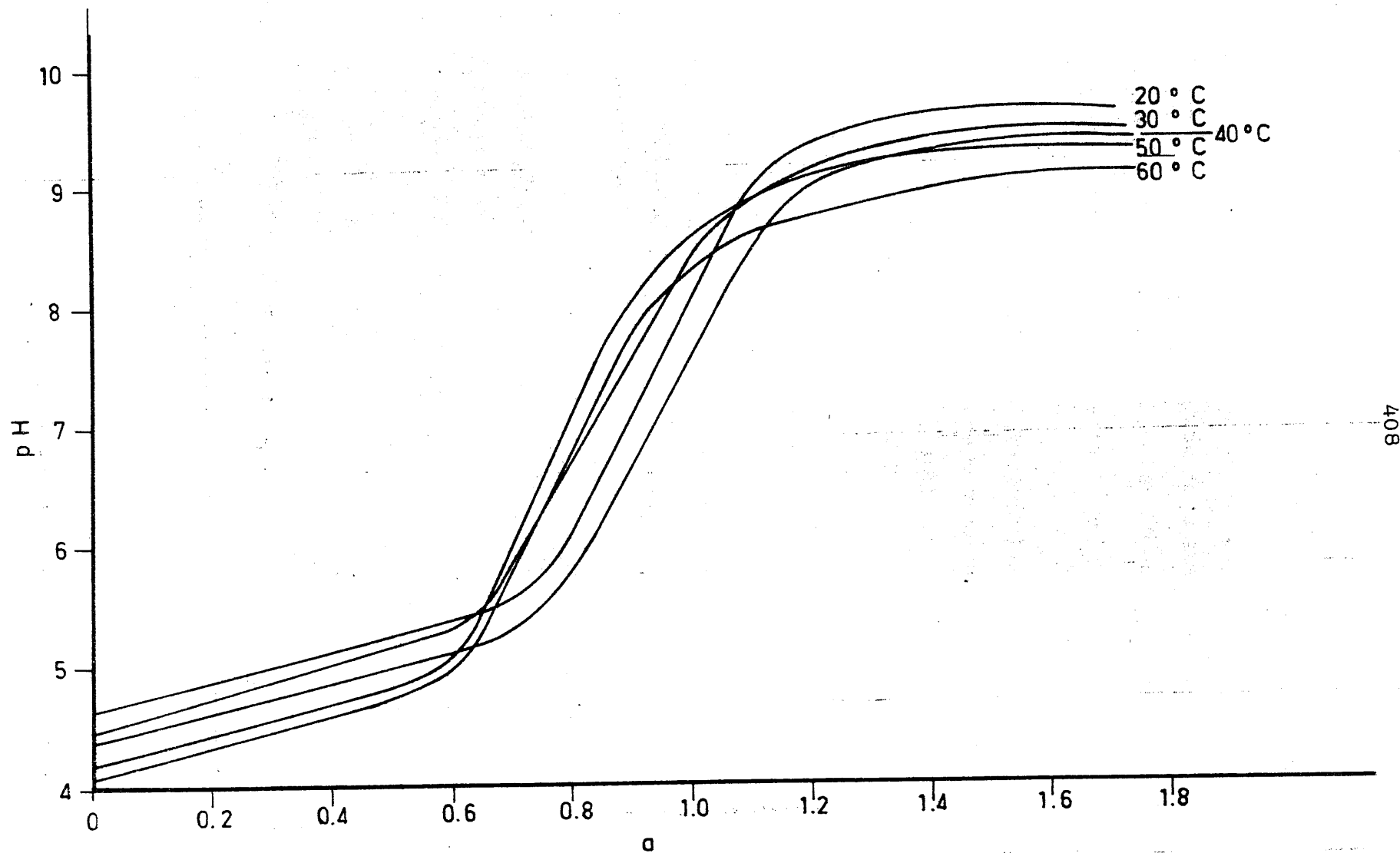


FIGURA 4.207.- Curvas potenciométricas de valoración de disoluciones acuosas 4.15×10^{-4} M de ácido 1-metil-violúrico, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C

TABLA 4.79

APLICACION DEL METODO DE PEASE-WILLIAMS A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE D-L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0.1 M DE $ClNa$.

pH	A x 1000	
	$\lambda_1 = 258 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 312 \text{ nm}$
1'85	609	46
2'74	608	50
2'35	603	57
2'60	595	72
2'93	568	107
3'27	518	177
3'50	430	250
3'80	350	330
4'01	300	422
4'04	303	437
4'14	295	496
4'19	276	523
4'28	251	554
4'38	215	603
4'57	170	661
4'74	138	704
4'96	113	736
5'15	110	746
5'35	95	750
5'65	97	751
6'24	98	753
7'23	103	759
8'01	106	763
8'71	107	765
9'48	115	776
9'99	123	785
10'30	128	790
10'76	131	790
11'05	131	790
11'28	134	789

TABLA 4.80

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA K_a , DE D-L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0.1M DE CINA (METODO DE SPEAKMAN)

T (°C)	pKa	K_a (mol.l ⁻¹)
20	5.14	$7.24 \cdot 10^{-6}$
30	5.05	$8.91 \cdot 10^{-6}$
40	5.00	$1.00 \cdot 10^{-5}$
50	4.74	$1.80 \cdot 10^{-5}$
60	4.65	$2.24 \cdot 10^{-5}$

2. - Método de Bjerrum

La aplicación del método de Bjerrum (60) a las curvas de valoración antes indicadas ha permitido determinar los datos que aparecen en la Tabla 4.81, parte de los cuales se encuentran representados en la Figura 4.208.

A partir de la citada Figura 4.208 se han determinado los valores de pK_a que aparecen en la Tabla 4.82, en la que se expresan asimismo los correspondientes valores de K_a .

3. - Método de Chabereck y Martell

A partir de las curvas de valoración de la Figura 4.207, se han obtenido - mediante el método propuesto por Chabereck y Martell - los valores de K_a que se recogen en la Tabla 4.83.

4.6.9. - Método analítico

Se ha desarrollado un método analítico espectrofotométrico que permite determinar la concentración en D-L-H de las disoluciones acuosas de esta sustancia, a partir de la absorbancia, A , de las mismas medidas a $\lambda_1 = 223$ nm. (longitud de onda elegida a la vista de la Figura 4.195).

TABLA 4.81

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE D-L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0'1M DE CINA

T(°C)	20		30		40		50		60	
a	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0'06	4'71	0'89	4'51	0'86	4'51	0'86	4'26	0'80	4'19	0'78
0'12	4'77	0'84	4'62	0'82	4'56	0'81	4'34	0'77	4'26	0'74
0'18	4'82	0'78	4'68	0'77	4'60	0'76	4'42	0'72	4'35	0'71
0'24	4'90	0'73	4'77	0'72	4'66	0'70	4'50	0'68	4'43	0'67
0'30	4'96	0'67	4'83	0'66	4'71	0'65	4'59	0'63	4'51	0'62
0'36	5'05	0'62	4'92	0'61	4'78	0'60	4'70	0'59	4'60	0'57
0'42	5'13	0'56	5'02	0'55	4'85	0'54	4'79	0'54	4'70	0'53
0'48	5'20	0'50	5'15	0'50	4'93	0'49	4'92	0'49	4'83	0'48
0'59	5'28	0'40	5'27	0'40	5'03	0'38	5'06	0'39	4'97	0'38
0'60	5'39	0'34	5'44	0'39	5'12	0'38	5'25	0'38	5'16	0'38
0'66	5'51	0'33	5'68	0'33	5'25	0'32	5'51	0'33	5'38	0'33
0'72	5'68	0'27	6'07	0'28	5'43	0'27	5'97	0'28	5'80	0'28
0'78	5'90	0'22	6'75	0'22	5'68	0'21	6'86	0'22	6'75	0'22
0'84	6'25	0'16	7'170	0'16	6'03	0'16	7'80	0'17	7'60	0'17
0'90	7'00	0'10	8'23	0'11	6'57	0'10	8'25	0'13	8'00	0'12
1'01	8'15		8'53		7'35		8'50		8'25	
1'07	8'65		8'76		8'20		8'68		8'45	
1'13	9'21		8'92		8'67		8'94		8'62	

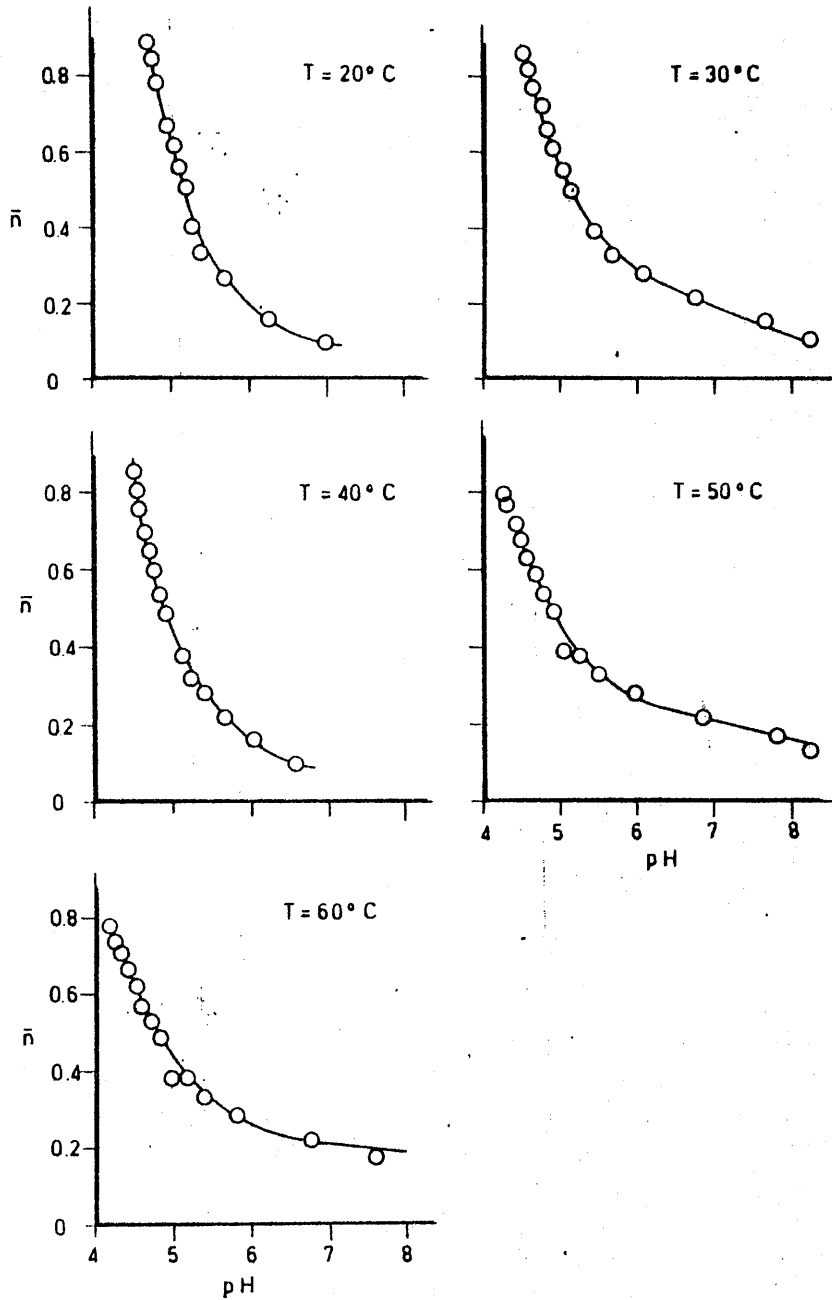


FIGURA 4.208. - Aplicación del método de Bjerrum a la determinación del pKa del ácido 1-metil-violúrico, en disolución acuosa, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C

TABLA 4.82

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA K_a DE D-L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0.1M DE ClNa (METODO DE BJERRUM)

T (°C)	pKa	K_a (mol. l^{-1})
20	5.20	$6.31 \cdot 10^{-6}$
30	5.15	$7.08 \cdot 10^{-6}$
40	4.92	$1.20 \cdot 10^{-5}$
50	4.89	$1.29 \cdot 10^{-5}$
60	4.77	$1.70 \cdot 10^{-5}$

TABLA 4.83

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA K_a DE D-L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0.1M DE ClNa (METODO DE CHABERECK)

T (°C)	pKa	K_a (mol. l^{-1})
20	5.19	$6.39 \cdot 10^{-6}$
30	5.14	$7.18 \cdot 10^{-6}$
40	4.88	$1.32 \cdot 10^{-5}$
50	4.86	$1.38 \cdot 10^{-5}$
60	4.77	$1.69 \cdot 10^{-5}$

Los resultados obtenidos en el estudio del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, aparecen indicados en la Tabla 4.84 , en la que se han recogido asimismo los datos necesarios para la aplicación del criterio de Ringbom.

La representación de $A = f [D-L-H]$, se muestra en la Figura 4.210

Las curvas obtenidas al aplicar el criterio de Ringbom, aparecen en la Figura 4.211 .

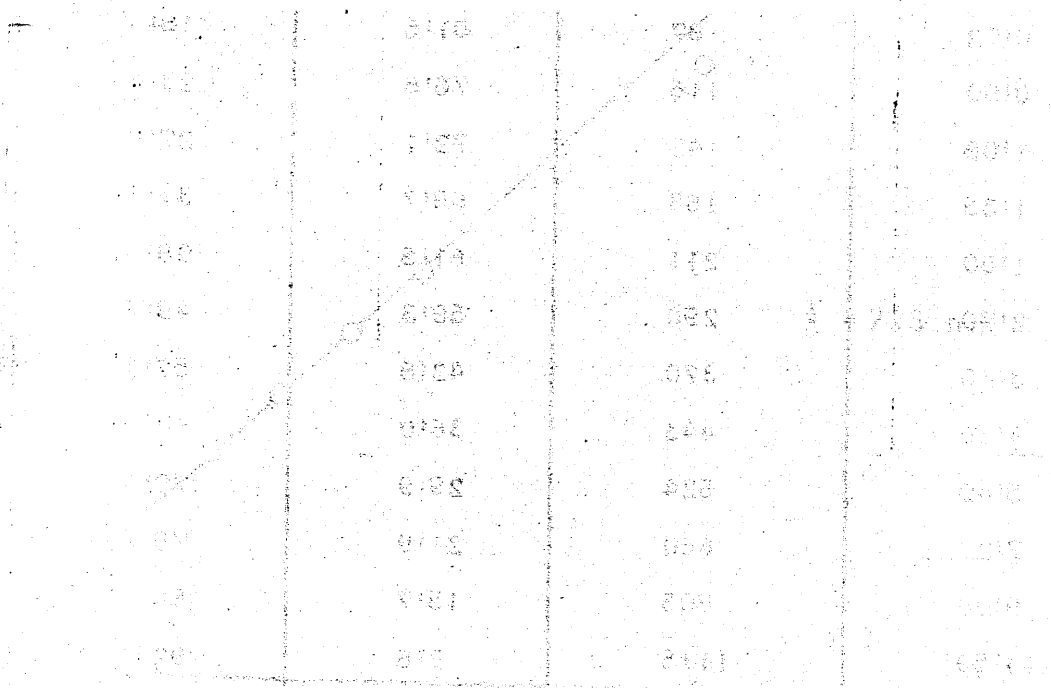


TABLA 4.84

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y APLICACION DEL CRITERIO DE RINGBOM A LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE D-L-H EN MEDIO ACUOSO

D-L-H . 10 ⁵ (mol.l ⁻¹)	$\lambda = 223 \text{ nm}$		
	A x 1000	% T	100 - % T
0'09	16	96'5	3'5
0'18	30	93'4	6'6
0'27	44	90'4	9'6
0'36	53	88'5	11'5
0'45	64	86'4	13'6
0'54	72	84'6	15'4
0'63	80	83'1	16'9
0'72	87	81'6	18'4
0'90	116	76'6	23'4
1'08	142	72'1	27'9
1'35	163	68'7	31'3
1'80	211	61'5	38'5
2'70	290	50'3	49'7
3'60	370	42'8	57'2
4'50	443	36'0	64'0
5'40	524	29'9	70'1
7'20	660	21'9	78'1
9'00	805	15'7	84'3
13'50	1115	7'6	92'4
18'00	1386	4'1	95'9

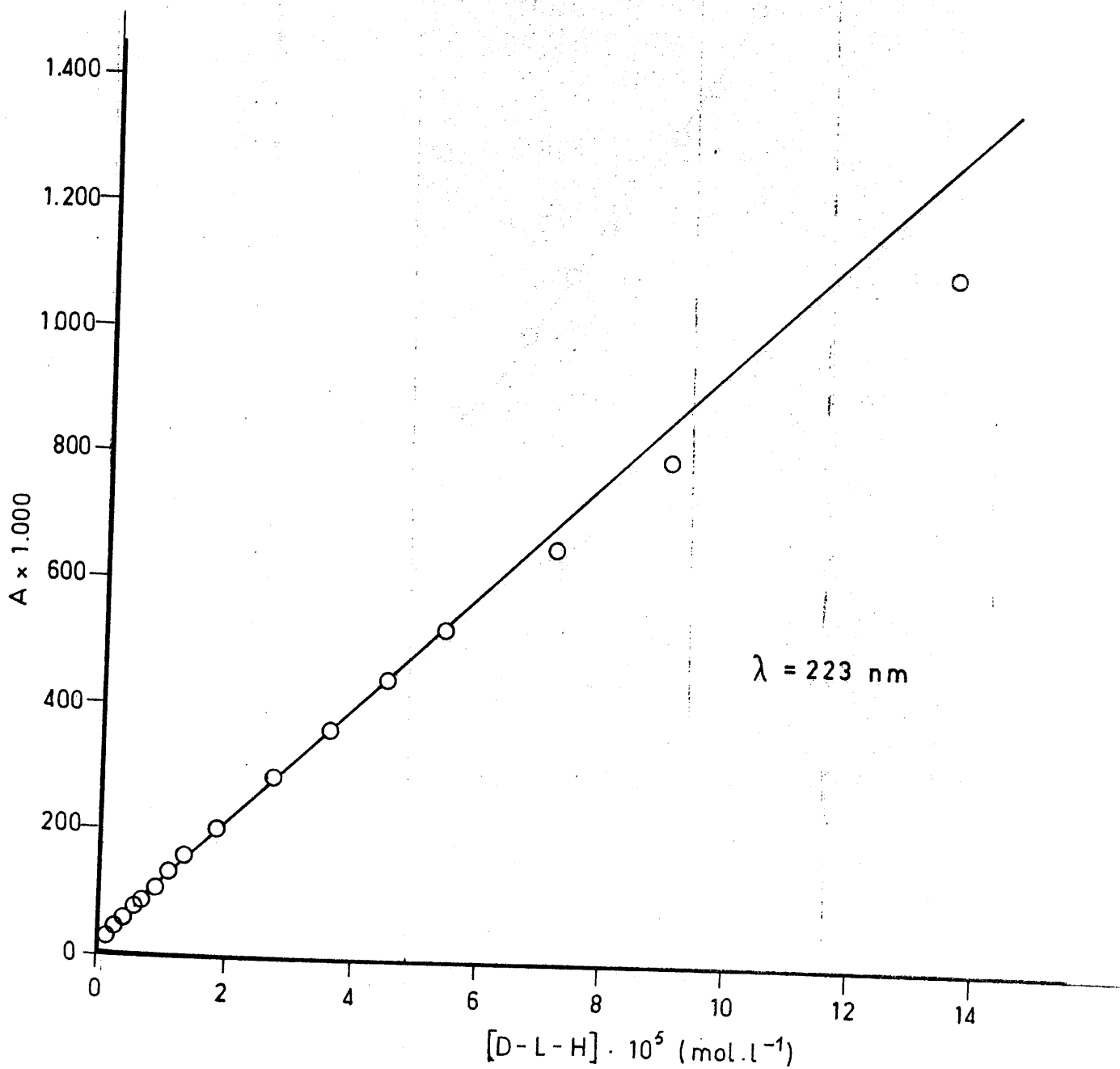


FIGURA 4.209.- Aplicación de la ley de Lambert-Beer a la determinación analítica, en medio acuoso, del ácido 1-metil-violúrico

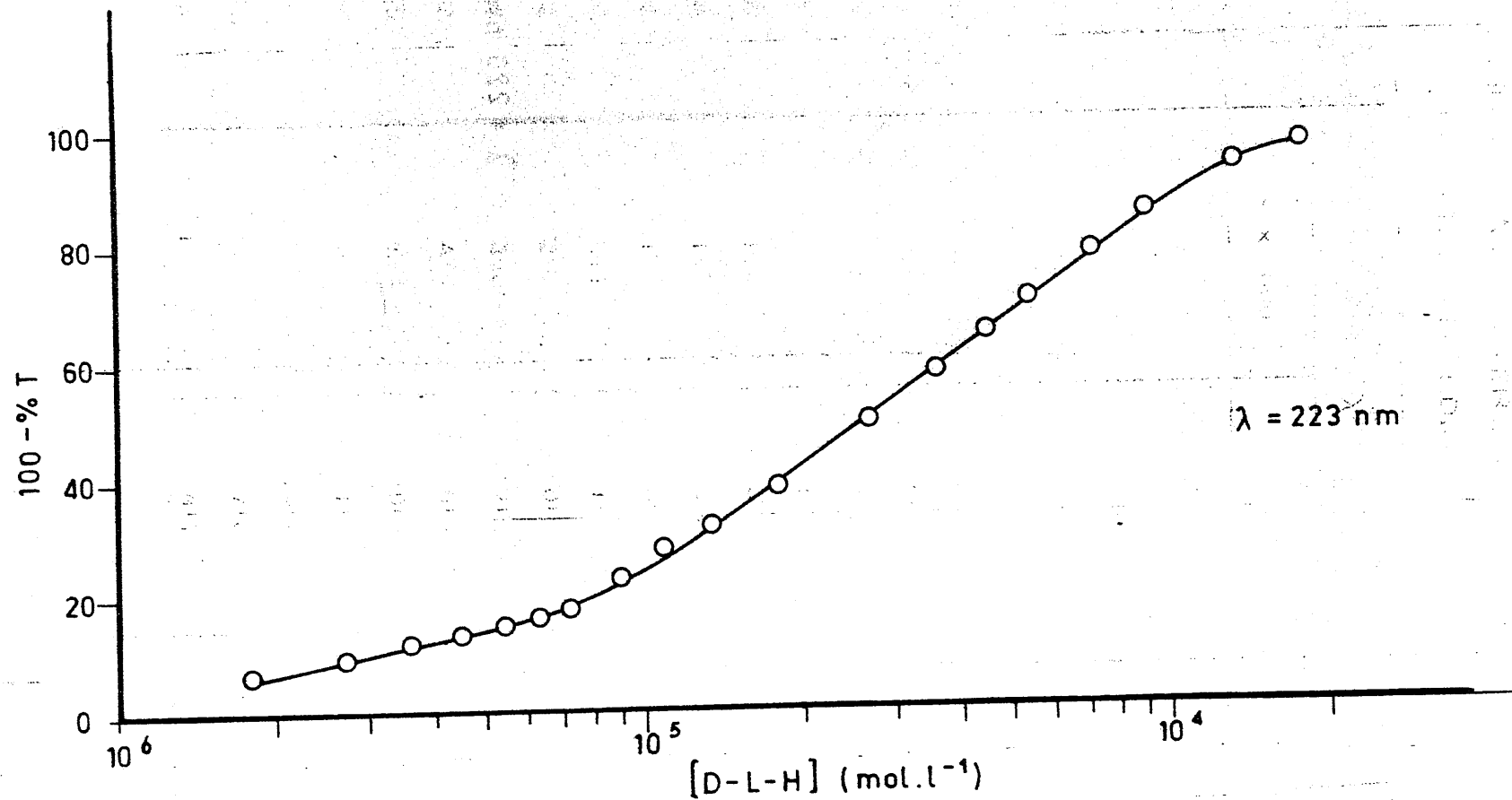


FIGURA 4.210.- Aplicación del criterio de Ringbom a la determinación del intervalo de óptima aplicabilidad del método analítico propuesto para la determinación del ácido 1-metil-violúrico

V. - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

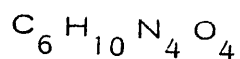
V. - DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente capítulo, se analizan y discute los resultados experimentales obtenidos por nosotros, los cuales han sido expuestos en el capítulo anterior.

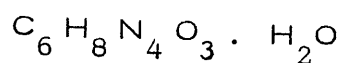
5.1. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL 4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA

5.1.1. - Análisis químico y peso molecular

El análisis elemental del sólido de color violeta que resulta como producto sintetizado por nosotros es el que aparece en el Apartado 4.1.1. A partir de los resultados allí expuestos, se ha deducido la siguiente fórmula empírica.



Dado que la sustancia analizada presenta el 8.93 % en peso de agua, se puede establecer que contiene una molécula de agua por mol de $C_6 H_{10} N_4 O_4$; es decir, que la sustancia producto de síntesis sería en realidad:



Esto viene confirmado por el valor encontrado para el peso molecular (184 g. mol^{-1}), ya que en las condiciones experimentales en que se ha determinado éste, el vapor contendrá la forma anhidra $C_6 H_8 N_4 O_3$, cuyo peso molecular coincide exactamente con el encontrado experimentalmente.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer, en principio, que el producto de síntesis es el monohidrato del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H)

La composición teórica de este compuesto es la siguiente:

C.....	35'64 %
H.....	4'95 %
N.....	27'72 %
O.....	31'68 %

valores que están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales expuestos en 4.1.1.

La deshidratación del producto de síntesis, de color violeta, transforma éste en otro sólido de color azul, tanto cuando la deshidratación se hace a vacío a temperatura ambiente, como cuando se deshidrata a 80°C. Esto último coincide con lo observado anteriormente por otros autores (52).

5.1.2. - Espéctro de absorción de L-H en disolución, en las zonas del ultravioleta y del visible

5.1.2.1. - Medio acuoso

A la vista de las Figuras 4.1 y 4.2, se observa que el espectro de absorción del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-

oxo-pirimidina (L-H), en disolución acuosa, presenta cuatro bandas de absorción, con máximos a 203 nm, 223 nm, 326 nm y 556 nm.

La banda con máximo a 203 nm puede asignarse a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta banda puede considerarse como del tipo E (89), análoga a la que presenta el benceno a 198 nm (89), así como a la que aparece a 194 nm (50) en el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-5-nitroso-6-oxo-2-tiometil pirimidina.

La banda con máximo a 223 nm, puede asignarse también a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta banda, del tipo K (89), puede considerarse como la equivalente a las encontradas por López Garzón (50) a 214 nm, por Mora (47) a 223 nm y por Galisteo (90) a 226 nm, para compuestos análogos al estudiado por nosotros.

En el espectro de la Figura 4.1, no se observa banda alguna que pueda considerarse como la equivalente a la banda de tipo B que presenta la pirimidina a 243 nm. En realidad, ello no debe extrañar, si se tiene en cuenta que las bandas de absorción, en la zona del ultravioleta, vienen influidas por la naturaleza del disolvente (89) pero, sobre todo, por la posible estabilización de formas tautoméricas distintas en disolventes diferentes.

La banda de absorción con máximo a 326 nm es una banda asignable a una transición $n \rightarrow \pi^*$. Dicha banda corresponde a la encontrada por otros autores (47) (90) a las longitudes de onda de 316.5 y de 316 nm.

Por último, la banda de absorción con máximo a 556 nm puede ser asignada a la existencia de un grupo cromóforo ($-\bar{N} = \bar{O}$) con un doble enlace conjugado con otro del núcleo pirimidínico. Esta banda corresponde a las encontradas por los autores antes indicados (47)(50)(90) a longitudes de onda comprendidas entre 518 nm y 587.5 nm.

Por otra parte, a la vista de las Figuras 4.3 y 4.4, se observa que el pH del medio, influye notablemente sobre el espectro de absorción en la zona del ultravioleta de L-H en disolución acuosa. Así, en las Figuras 4.3 y 4.4 se observa que el coeficiente de absorbancia molar de la banda con máximo a 326 nm, decrece al disminuir el pH del medio. Asimismo, en la Figura 4.3 se observa la existencia de un punto isobéptico a 293 nm, que sugiere la existencia de dos formas, una neutra (L-H) y otra aniónica (L) en equilibrio. En la Figura 4.4 se observa un segundo punto isobéptico a 329 nm que podrían quizás corresponder a la existencia de otras dos formas en equilibrio, las cuales podría quizás corresponder a la existencia de otras dos formas en equilibrio, las cuales podrían ser dos formas de L, una con el grupo sustituyente en la posición cuatro protonado, y la otra con dicho grupo sin protonar.

5.1.2.2.- Medio etanólico

El espectro de absorción de L-H en las zonas ultravioleta y visible presenta bandas de absorción con máximos a 206 nm, 226nm, 330nm y 593 nm, así como un hombro con máximo alrededor de 300 nm.

Las bandas con máximos a 206 nm y 226 nm, que son asignables a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, corresponden a las encontradas a 198 nm y 223 nm, respectivamente, para L-H en disolución acuosa.

Las bandas con máximos a 300 nm (hombro) y a 330 nm se pueden asignar a transiciones $n \rightarrow \pi^*$. La primera de tales bandas no se ha observado para L-H en disolución acuosa, y corresponde a la encontrada por López Garzón (50) a 279 nm para el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-5-nitrosb-6-oxo-2-tiometil-pirimidina. En cuanto a la segunda de ellas, corresponde a la que presenta L-H en disolución acuosa a 326 nm.

La banda que aparecen en la zona visible, con máximo a 593nm, es debida al grupo cromóforo ($-\bar{N} = \bar{O}$).

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede observar que el cambio de disolvente (agua por etanol) da lugar a la aparición de un efecto batocrómico en todas y cada una de las bandas observadas, aparte de la aparición de una banda nueva (hombro a 300 nm). El citado efecto batocrómico resulta especialmente intenso en la banda debida al grupo cromóforo, la cual se desplaza treinta y siete nanómetros hacia longitudes de onda mayores, siendo este desplazamiento el responsable de la diferencia de color entre las disoluciones acuosas (violeta) y etanólica (azul). Este comportamiento está relacionado con el hecho de que mientras que el hidrato de L-H es violeta, la forma anhidra es de color azul. Esto parece indicar que el etanol absoluto se comporta como deshidratante del L-H disuelto.

5.1.3. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro de absorción I.R. del monohidrato de L-H - sólido aparece en la Figura 4.7, en la cual se ha procedido a asignar las bandas que se han considerado más significativas, las cuales se discuten a continuación.

La banda que aparece a 3300 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de tensión ν ($-\overline{\text{O}}-\text{H}$) de tipo fenólico. De acuerdo con esta asignación, cabe pensar en la existencia de un grupo $-\overline{\text{O}}-\text{H}$ de tipo fenólico en la molécula de L-H; lo que hace pensar, en principio, en la posibilidad de que la forma molecular estable, en fase sólida, pudiera ser la designada en este trabajo como (1.IV).

A 3140 cm^{-1} aparece una banda de absorción asignable a ν ($=\text{N}-\text{H}$), que viene a apoyar lo indicado anteriormente.

Aún cuando dicha banda suele aparecer entre 3400 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , el valor de 3140 cm^{-1} , parece un poco bajo, lo que sugiere la posibilidad de que el grupo imino de L-H pudiera encontrarse unido, por enlace de hidrógeno, a la molécula de agua que se encuentra unida a L-H formando el monohidrato. Esta hipótesis viene apoyada por el hecho de que, en el ligando coordinado (L-H ó L) a iones metálicos, la banda correspondiente a ν (N-H) suele encontrarse para valores del número de onda superiores a 3300 cm^{-1} .

La banda de 3020 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración de tensión asimétrica $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ y la de 2940 cm^{-1} , a la vibración de tensión simétrica, $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$, del grupo metilo.

La banda observada a 1670 cm^{-1} se ha asignado a $\nu(\text{C}=\text{N})$, del nitrógeno del grupo imínico, sustituyente en posición cuatro.

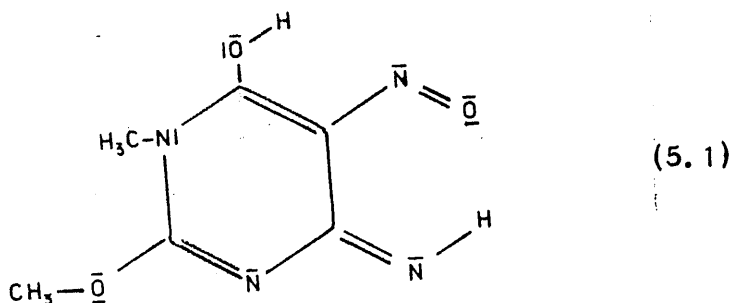
Bandas que aparecen a 1615 cm^{-1} y a 1520 cm^{-1} puede ser asignadas, respectivamente, a $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo pirimidínico y a $\nu(\text{N}=\text{O})$ del mismo.

A 1485 cm^{-1} se observa una banda que puede considerarse como característica de la vibración de deformación $\delta(-\text{CH}_3)$ del grupo metilo.

La banda de 1293 cm^{-1} puede considerarse debida a la vibración de tensión (C-N) del enlace carbono-nitrógeno del sustituyente en la posición 5 $\nu(\text{C}-\text{N}=\underline{\text{O}})$. A 1207 cm^{-1} se observa una banda, asignable a la vibración de deformación $\delta(-\text{OH})$.

La banda que aparece a 1090 cm^{-1} se puede asignar a $\nu(\text{C}-\text{O})$ y las que se observan a 991 cm^{-1} y a 777 cm^{-1} pueden ser debidas a la vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, del núcleo pirimidínico. Finalmente, la banda de 685 cm^{-1} se ha asignado a $\gamma(-\text{OH})$.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que la molécula de L-H, en fase sólida, presenta un grupo $\text{-}\bar{\text{O}}\text{H}$ de tipo fenólico, ya que en el espectro I.R. de la Figura 4.7, aparecen a 3300 , 1207 y 685 cm^{-1} bandas asignables, respectivamente, a $\nu(-\text{OH})$, $\delta(-\text{OH})$ y $\gamma(-\text{OH})$. Por otra parte, esto viene apoyado por el hecho de que se haya observado una banda, a 1090 cm^{-1} , que puede corresponder a $\nu(\text{C-O})$ del carbono-1 y del grupo fenólico. Todo esto hace pensar - (de acuerdo con lo indicado en el apartado 1.4), que la forma molecular estable de L-H en fase sólida sea:



1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1,2-dimetoxi-5-nitroso-pirimidina (que se seguirá designando como L-H). Este comportamiento es semejante al observado anteriormente para otros derivados pirimidínicos análogos (47)(50) (90).

5.1.4. - Espectro de resonancia magnética nuclear

El espectro de R.M.N. de L-H $\cdot\text{H}_2\text{O}$, disuélto en dimetilsulfóxido hexadeuterado, se ha representado en la Figura 4.8, en la que aparecen bandas bien definidas.

Como es sabido, la banda que aparece a 2'16 ppm es debida al dimetil-sulfóxido con hidrógeno-1 que impurifica al correspondiente hexadeuterado.

La banda asimétrica con máximo a 3'38 ppm, aproximadamente, puede asignarse, por su desplazamiento y anchura relativa, al grupo metilo unido al átomo de nitrógeno de la posición uno. La integración de esta banda indica un número de átomos de hidrógeno (≈ 22) muy superior al de los tres del grupo metilo. Esto puede ser debido a la existencia en la disolución de H_2O en proporción notable; dicha agua debe ser, además de la que se encontraba unida al L-H sólido, agua captada de la atmósfera por el $(^2H_3C)_2SO$ que, como se sabe, es muy higroscópico.

A 4'05 ppm aparece una banda, correspondiente a tres hidrógenos, que puede corresponder al metilo unido en forma de grupo "metoxi" a la posición dos del núcleo pirimidinico.

Con máximo a 8'80 p.p.m. se observa una banda ancha, correspondiente a un sólo hidrógeno, que puede ser asignada a la existencia en la molécula estudiada de un grupo imino.

La banda con máximo a 11'00 p.p.m. corresponde a un sólo hidrógeno y puede asignarse a un grupo hidroxilo.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, y teniendo en cuenta lo indicado en el apartado 5.1.3, se puede sugerir que probablemente,

en disolución de dimetil sulfóxido, la forma molecular estable de L-H sea la misma que en el monohidrato de L-H en fase sólida.

5.1.5. - Difractograma de rayos X

El difractograma de rayos X de los cristales de L-H. H₂O aparece en la Figura 4.9, a la vista de la cual, se puede sugerir que dicho sólido presenta una buena cristalinidad.

Dado que se ha trabajado siguiendo el método de Debye-Scherrer, al difractograma de la Figura 4.9 no puede concedérsele más valor que el meramente orientativo acerca de la cristalinidad cualitativa de la fase sólida obtenida, así como el de identificación del L-H . H₂O mediante sus reflexiones fundamentales. Por ésta última razón, a partir de la Figura 4.9 se han obtenido los datos que se expresan en la Tabla 5.1

A la vista de la Tabla 5.1, se pueden considerar, a efectos de identificación, como reflexiones características del L-H . H₂O las correspondientes a valores de d iguales a 3'18 Å (100'0), 3'45 Å (95'9); 6'10 Å (93'6) y 8'66 Å (84'6).

TABLA 5.1

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL 1,4DIHIDRO-6,HIDROXI-4,IMINO-1,
METIL-2,METOXI-5, NITROSO-PIRIMIDINA .

2θ	$d(\text{\AA})$	I
10'2	8'66	84'6
12'7	6'96	74'5
14'5	6'10	93'6
16'2	5'47	8'2
17'3	5'12	7'1
18'3	4'84	21'4
20'3	4'37	13'1
21'1	4'21	18'6
23'5	3'78	76'5
24'3	3'66	30'0
25'8	3'45	95'9
27'0	3'30	82'6
27'5	3'24	50'4
28'0	3'18	100'0
29'5	3'02	47'5
30'8	2'90	22'8
31'2	2'86	13'4
32'4	2'76	18'9
32'9	2'72	22'6
33'1	2'70	29'0
34'5	2'60	15'1
36'4	2'47	15'3

5.1.6. - Estudio térmico

En la Figura 4.10 aparecen los diagramas de ATD y de T.G. del monohidrato de L-H. En el correspondiente diagrama de A.T.D. (realizado a $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) se observa, a 50°C , un efecto exotérmico que no va acompañado de pérdida de peso (Este efecto aparece a unos 95°C en el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.11, realizado en un calorímetro diferencial, con velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Dicho efecto exotérmico puede ser debido a un cambio estructural de los cristales de L-H. H_2O .

Una vez concluido el citado efecto, aparece un efecto fuertemente endotérmico con máximo a 100°C , el cual, en realidad comprende dos efectos; uno de menor intensidad, con máximo a 90°C , y otro de intensidad mucho mayor a 100°C (Dichos efectos pueden diferenciarse - claramente en la Figura 4.11, donde aparecen, respectivamente, a 108°C y a 115°C). El primero de tales efectos parciales puede corresponder a la deshidratación de L-H. H_2O para formar L-H, anhidro, ya que la deshidratación de L-H. H_2O por calentamiento programado da lugar, a 90°C , a la aparición de una fase azul que corresponde a L-H anhidro, según aparece también en bibliografía (53). El segundo y mucho mayor efecto endotérmico parcial hay que atribuirlo a una muy notable y rápida descomposición de L-H anhidro, el cual debe ser inestable a la temperatura a que se ha formado ($\approx 100^{\circ}\text{C}$). Dicho efecto endotérmico corresponde a una pérdida de peso del 66.43%, que no es fácilmente

asignable la ruptura de unos enlaces determinados, al no disponer el equipo utilizado de sistema de análisis de los gases producidos en la pirólisis. De todas formas, la pérdida de peso a 100°C es significativa (algo superior a la que implicaría la deshidratación seguida de la eliminación de todos y cada uno de los sustituyentes del núcleo pirimidínico, de lo que resultaría un pérdida del 62'37% en peso).

Con el fin de comprobar si, en efecto, el L-H anhidro es tan inestable a 100°C como se había supuesto, se calentó L-H . H₂O con temperatura programada, observando con un microscopio óptico los cristales. Se pudo observar que a 90°C se formaban cristales azules de L-H anhidro, los cuales descomponen casi instantáneamente, sin que llegue a aumentar sensiblemente la temperatura, transformándose en una masa pardo rojiza, la cual funde alrededor de 147-148°C. Es, pues, obvio que ni el L-H . H₂O ni el L-H presentan punto de fusión definidos, ya que descomponen en fase sólida y que el punto de fusión que aparece en la bibliografía (54) corresponde a la fase resultante de la descomposición térmica de L-H.

Por otra parte, se ha podido observar que al disolver L-H.H₂O (violeta) en etanol absoluto, se forma una disolución de color azul intenso en la que el soluto es L-H anhidro. Al calentar lentamente dicha disolución se observa que por encima de 45°C la disolución se torna de color verde, precipitando un sólido, pardo-rojizo, constituido por microcristales anaranjados y rojos. El precipitado obtenido presenta un aspecto análogo al de la fase sólida resultante de la descomposición térmica de L-H anhidro sólido,

resultante (a $T = 90-100^{\circ}\text{C}$) de la deshidratación del $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Todo esto sugiere una mayor estabilidad de $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ que de la especie L-H anhidra.

A medida que aumenta la temperatura por encima de 100°C continúa la pirólisis del sólido resultante de la descomposición del L-H ya indicada. A partir de dicha temperatura, el diagrama de A. T. D., - presenta sucesivos efectos endotérmicos y exotérmicos acompañados de pérdidas de peso. Los efectos endotérmicos relativos que se observan a 380°C (correspondiente a una pérdida de peso del 77.86%), 455°C (85.00%) y 525°C (98.37%), pueden asignarse a pirolisis sucesivas con liberación de especies radicales. La combustión de dichos radicales - puede justificar los efectos exotérmicos que aparecen a 330°C , 505°C y 585°C . A una temperatura del orden de 825°C , se ha producido la total pirolisis y combustión de la muestra sólida presente en el crisol.

5.1.7.- Conductividad de las disoluciones acuosas

Como es sabido, la curva de la variación de la conductividad equivalente, Λ , en función de la concentración molar de un electrolito (Figura 4.12) puede suministrar ya una cierta información acerca de la fortaleza del mismo; pero, sin embargo, es la representación de $\Lambda = f [\text{L-H}]^{\frac{1}{2}}$ la que permite discernir si se trata de un electrolito fuerte o débil (91). Por ello, en la Figura 5.1, se ha procedido a efectuar la última de las representaciones indicadas, la cual conduce a una línea

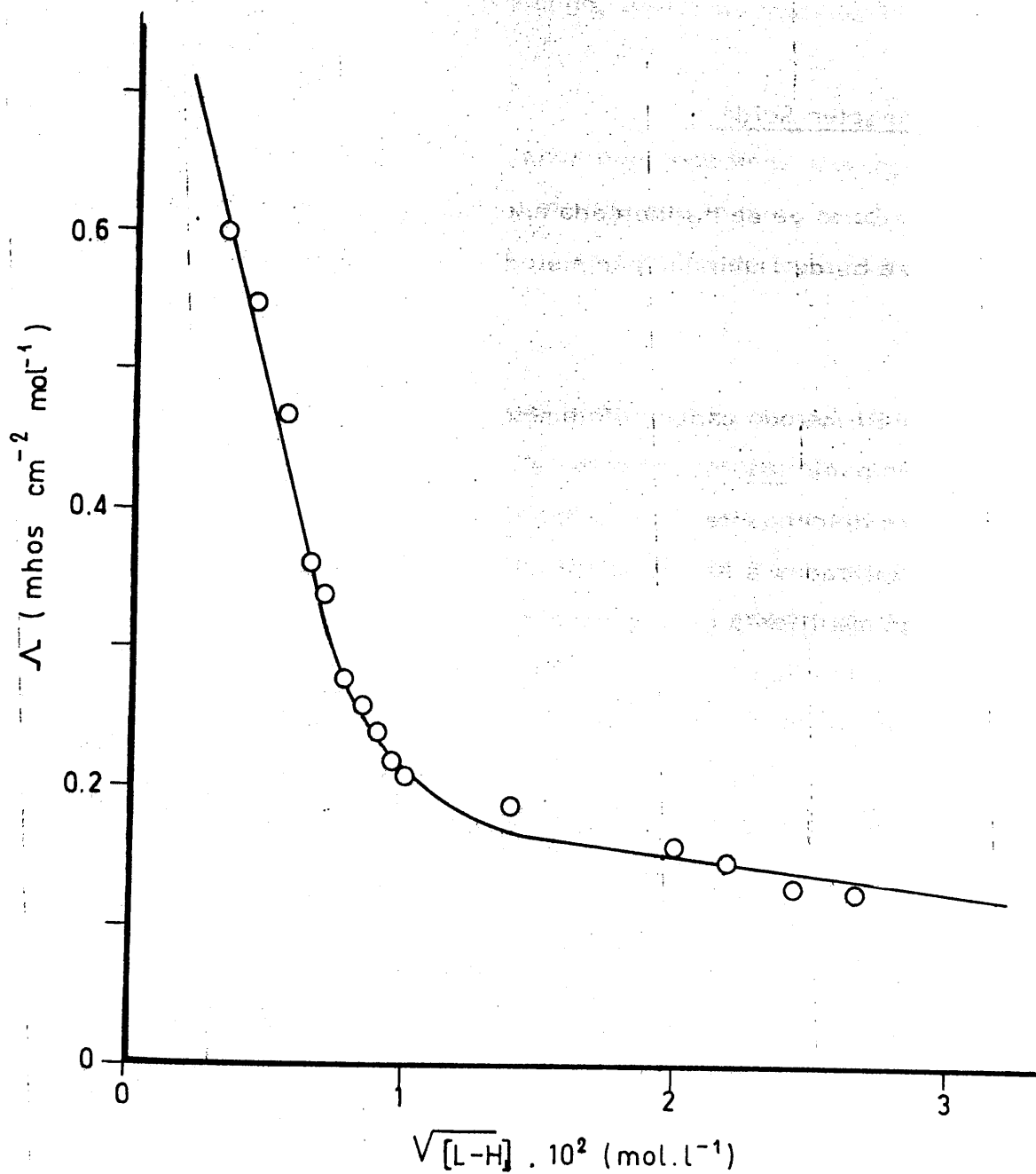


FIGURA 5.1. - Variación de la conductividad molar de las disoluciones acuosas de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, en función de \sqrt{C} .

curva análoga a la de la Figura 4.12. En consecuencia, se puede establecer que L-H, en disolución acuosa, se comporta como un electrolito muy débil. Si se tiene en cuenta que la disociación electrolítica de L-H debe ser de tipo ácido, ello sugiere que debe tratarse de un ácido muy débil.

5.1.8. - Caracter ácido

Como ya se ha indicado anteriormente la constante de disociación ácida se ha determinado por métodos espectrofotométricos y potenciométricos.

El método espectrofotométrico de Pease Williams (57) ha suministrado para K_a el valor de 2.51×10^{-11} , el cual es anormalmente y claramente discrepante con los obtenidos por cualquiera de los métodos de cálculo aplicados a los datos de valoración potenciométrica de L-H. Debido a tan manifiesta divergencia y al hecho de haber trabajado "a temperatura ambiente", se consideran más fiables los valores de K_a obtenidos potenciométricamente.

La aplicación de los métodos de Speakman (58) de Bjerrum (60) y de Chaberek - Martell (59), a las curvas potenciométricas de valoración de las disoluciones acuosas de L-H (tanto en un medio de fuerza iónica no controlada como en otro de fuerza iónica constante e igual a 0.1 M de NO₃K)

ha permitido obtener los valores de K_a que se indican en las Tablas 4.3 a 4.9. A la vista de dichas tablas, se puede observar que los correspondientes valores de K_a son, en todos los casos, del mismo orden de magnitud, presentando una muy buena concordancia los obtenidos por los métodos de Speakman y de Chaberek -Martell para temperaturas superiores o iguales a 30°C (discrepando sin embargo, en forma notable los correspondientes a 20°C).

Los valores de K_a calculados por nosotros aumentan, como era de esperar, en todos los casos, a medida que lo hace la temperatura, variando entre 1.17×10^{-10} y 3.154×10^{-9} , en función de la temperatura y del método de cálculo.

Los valores de K_a obtenidos para L-H en un medio de fuerza iónica 0.1 M de NO₃K (Tablas 4.7 a 4.9) son ligeramente inferiores a los obtenidos para un medio de fuerza iónica no controlada; los métodos de Speakman y de Chaberek y Martell presentan valores más concordantes entre sí y algo más elevados que los obtenidos por el método de Bjerrum. En estas condiciones, K_a varía entre 1.07×10^{-10} y 3.15×10^{-9} dependiendo del método de cálculo y de la temperatura de trabajo, con la cual aumenta K_a.

A la vista de los valores de K_a indicados en las Tablas 4.3 a 4.9, se puede establecer que el 1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina. (L-H) se comporta en disolución acuosa como un ácido muy débil. No obstante, su fortaleza es del orden de diez

veces mayor que la del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina estudiado anteriormente por Lopez Garzón (50). Esto puede ser debido a la mayor influencia como inductor electrofílico del sustituyente metoxi respecto del grupo metiltio, ambos en posición dos. La mayor electro-negatividad del oxígeno originaria una mayor desactivación del núcleo pirimídico, que repercutiría a su vez en una menor densidad electrónica del oxígeno unido al carbono de la posición seis, exaltando su electronegatividad y favoreciendo la protonación del grupo hidroxilo unido a dicho carbono.

Con el fin de establecer una relación cuantitativa entre K_a y la temperatura, así como de obtener información acerca de las funciones termodinámicas de disociación, los datos de las Tablas 4.3 a 4.10 se han representado en la forma $\log K_a = f(1/T)$, obteniéndose así las Figuras 5.2 a 5.7. Cada una de las rectas que aparecen en dichas figuras han sido ajustadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados, y, a partir de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de cada una de las rectas, se han calculado, respectivamente, la correspondiente entalpía ΔH , y entropía ΔS , de disociación. Los valores correspondientes vienen indicados en la Tabla 5.2.

A la vista de la Tabla 5.2, se puede observar que tanto ΔH como ΔS varían notablemente dependiendo del método utilizado para el cálculo de K_a ; por esa razón, junto a los valores de ΔH y ΔS obtenidos, se han indicado los correspondientes valores medios, ΔH y ΔS .

Tanto si se ha controlado la fuerza iónica del medio como si no, ΔH es del orden de $10 \text{ Kcal. mol}^{-1}$, lo que indica que la disociación, en medio acuoso, de L-H. H_2O transcurre en régimen endotérmico.

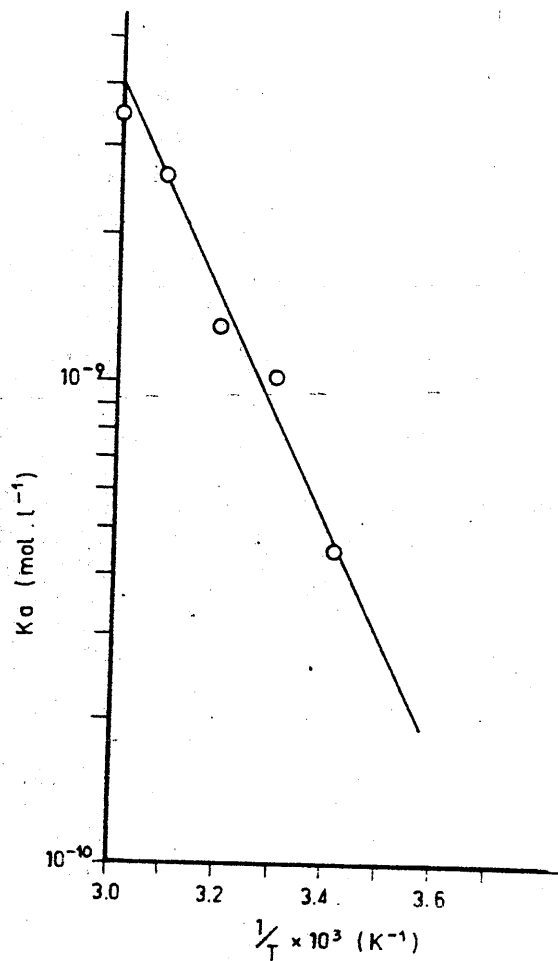


FIGURA 5.2. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida de L-H en función de $1/T$ (Método de Speakman sin control de la fuerza iónica)

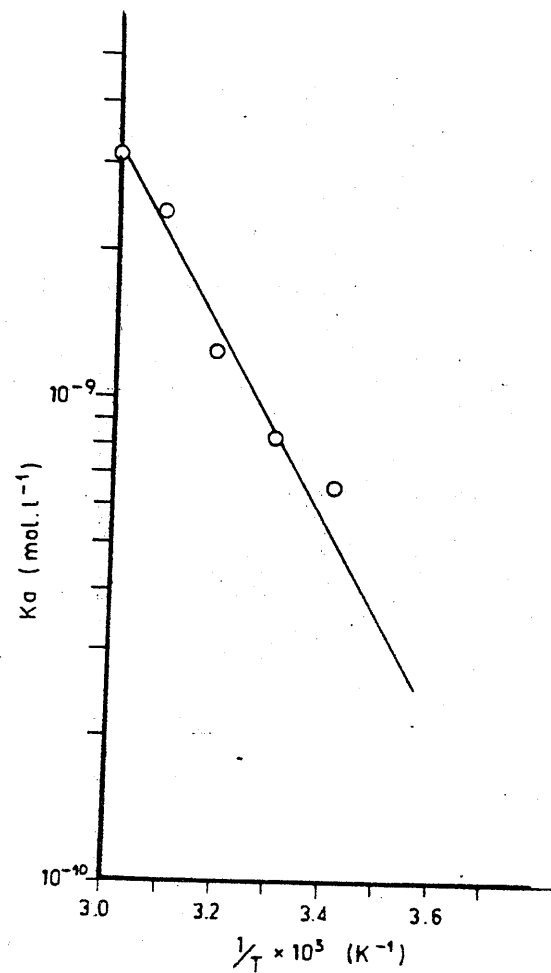


FIGURA 5.3. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida de L-H en función de $1/T$ (Método de Speakman con control de la fuerza iónica, 0.1 M en NO_3K)

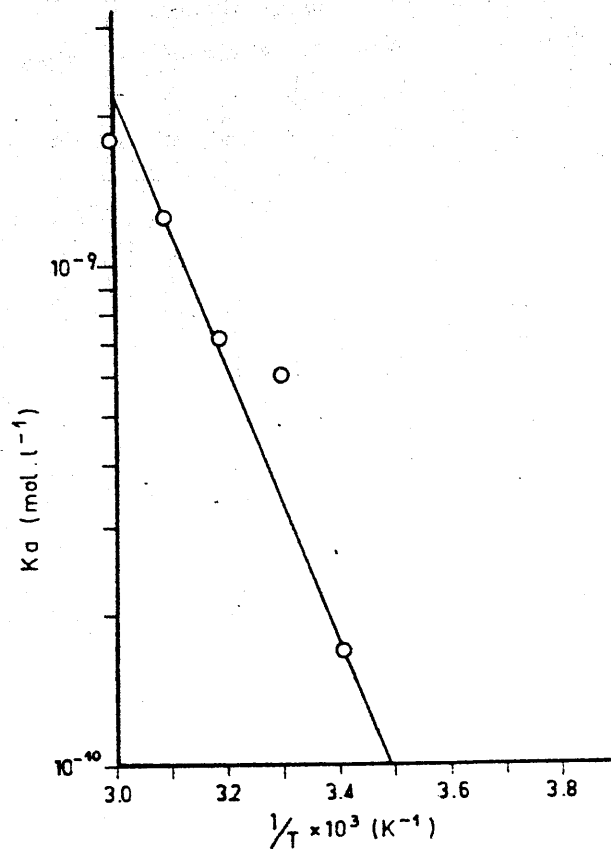


FIGURA 5.4. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida en función de $1/T$ (Método de Bjerrum sin control de la fuerza iónica)

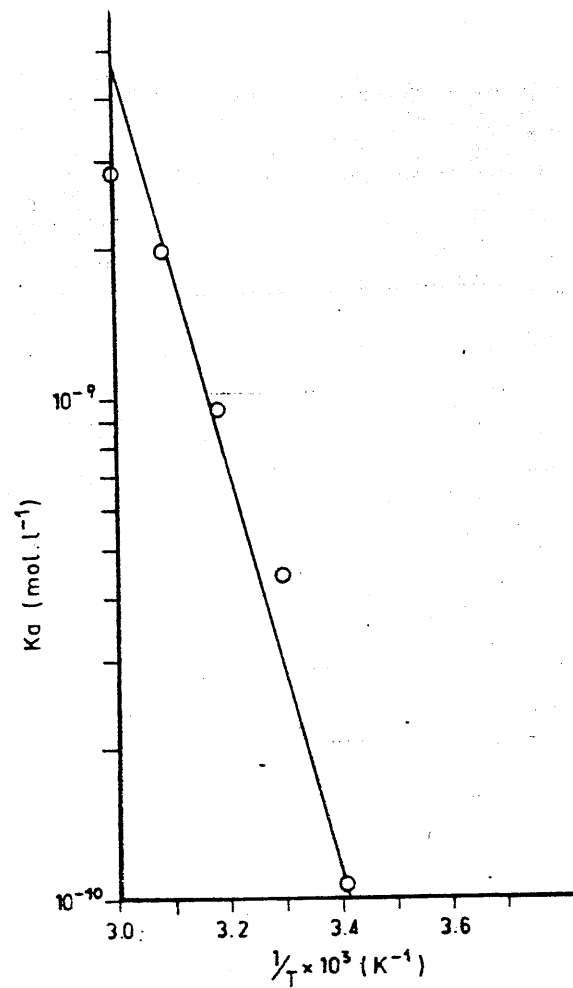


FIGURA 5.5. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida de L-H en función de $1/T$ (Método de Bjerrum con control de la fuerza iónica, 0.1 M de NO_3K)

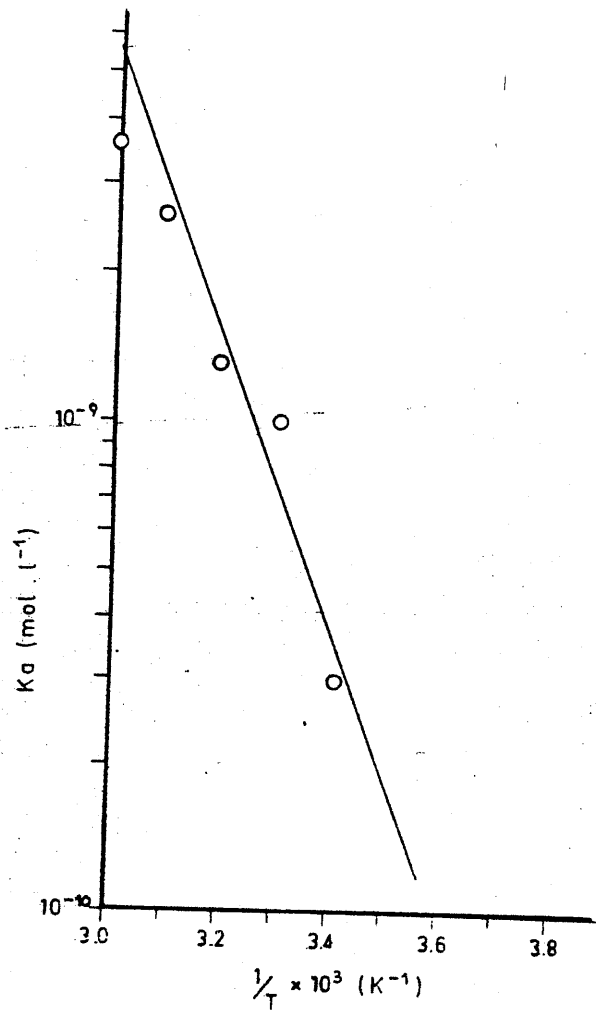


FIGURA 5.6. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida de L-H en función de $1/T$ (Método de Chaberek-Martell sin control de la fuerza iónica)

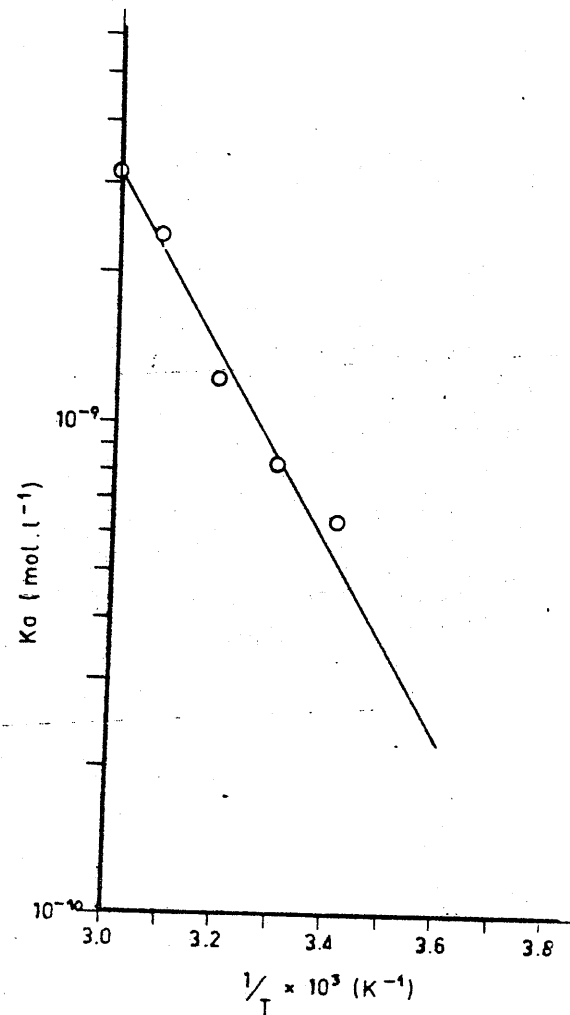


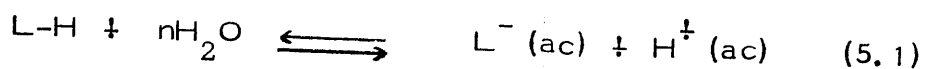
FIGURA 5.7. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida de L-H en función de $1/T$ (Método de Chaberek-Martell con control de la fuerza iónica. 0.1 M de NO_3K)

TABLA 5.2

Entalpías y entropías de disociación ácida del 1'4 dihidro-6- hidroxí-4 - imino-1- metil-2-metoxi -5-nitroso-
pirimidina

		Medio sin control de la fuerza iónica		Medio de fuerza iónica controlada (0'1M de NO ₃ K)	
ΔH (Kcal mol ⁻¹)	Speakman	9'7		7'9	
	Bjerrum	10'5	10'5	18'1	11'4
	Chabereck	11'4		8'2	
ΔS (cal. mol ⁻¹ K ⁻¹)	Speakman	-9'3		-15'0	
	Bjerrum	-8'2	-7'2	- 8'2	-12'5
	Chabereck	-4'1		-14'3	

Por otra parte, se puede observar que ΔS toma valores que son del orden de $-10 \text{ cal} \cdot \text{°K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y en consecuencia, la disociación de



transcurre en forma exoentrópica, lo que, en principio, podría extrañar. No obstante, si se tiene en cuenta que se ha operado con disoluciones muy diluidas ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$), cabe pensar que los iones L^- y H^{\ddagger} liberados en la disociación se hidratan en mucha mayor extensión de lo que estaban la molécula de L-H, de manera que compensaran sobradamente el aumento de entropía que podría producir la disociación de L-H.

5.1.9.- Solubilidad

5.1.9.1.- Medio acuoso

A la vista de la Tabla 4.15 y de la Figura 4.23 se puede observar que la solubilidad, S en agua, del monohidrato del 1-4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina es del orden de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, aumentando a medida que lo hace la temperatura, de forma que a 20°C , $S = 3'51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ y a 60°C es $S = 16'48 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; es decir, que un aumento de 40°C en la temperatura del sistema, hace aumentar la solubilidad casi cinco veces, lo que sugiere que el proceso de disolución en agua del $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ transcurre en régimen endotérmico.

Con el fin de comprobar que, en efecto, se trata de un proceso

endotérmico y, a la vez, de obtener información acerca de la entalpía de disolución, se han representado los datos de la Tabla 4.15 en la forma $\log S = f(1/T)$, con lo que ha resultado la Figura 5.8, en la que se observa que los datos experimentales definen una sola línea recta, la cual ha sido ajustada siguiendo el método de los mínimos cuadrados. A la vista de dicha Figura se puede sugerir que el $L-H \cdot H_2O$ es estable en disolución acuosa, dentro del intervalo de temperaturas estudiado.

La entalpía de disolución, calculada a partir de la pendiente de la recta de la Figura 5.8, es $\Delta H = 718 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es decir que, como cabía esperar, la disolución de $L-H \cdot H_2O$ en agua transcurre en régimen endotérmico, por lo que su solubilidad en dicho medio aumenta a medida que lo hace la temperatura.

La entropía de disolución calculada es $\Delta S = 1513 \text{ cal} \cdot \text{°K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, lo que indica que el proceso de disolución estudiado transcurre en régimen endoentrópico, originándose un aumento en el desorden del sistema, como suele ser habitual en los procesos de disolución de cristales.

5.1.9.2. - Medio etanólico

Las solubilidades, S , en etanol, del monohidrato del 1-4dihidro-6-hidroxi-4imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina a temperaturas comprendidas entre 15°C y 60°C aparecen indicadas en la Tabla 4.16 y representadas en la Figura 4.24. En ella se puede observar

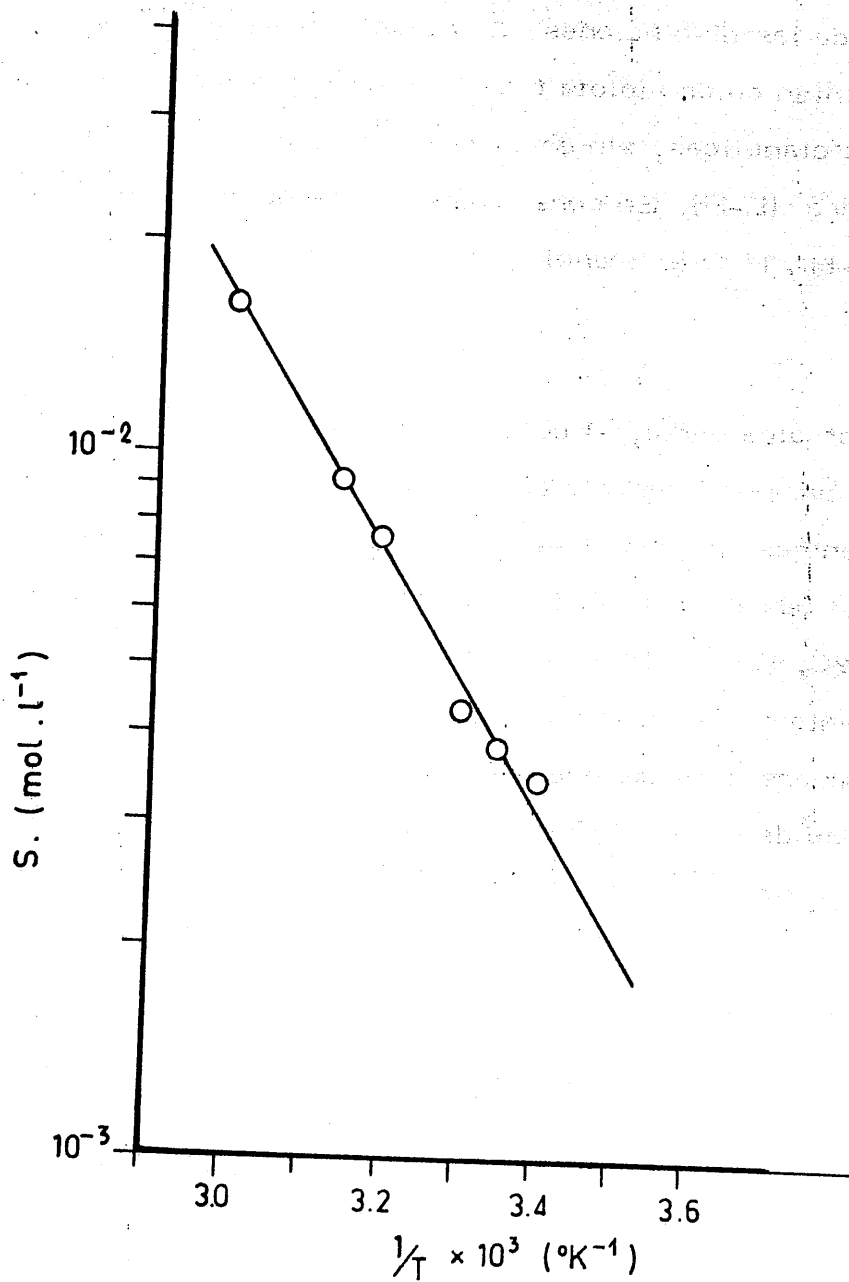


FIGURA 5.8. - Variación del logaritmo de la solubilidad de L-H en función de $1/T (\text{K}^{-1})$, en disolución acuosa

que \underline{S} toma valores que son del orden de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, los cuales son del mismo orden de magnitud que los encontrados para el disolvente H_2O . No obstante, conviene señalar que la utilización de uno u otro disolvente da lugar a la aparición de diferencias muy notables.

Entre las diferencias aludidas, cabe indicar, en primer lugar, el color de las disoluciones. Las disoluciones acuosas, igual que el sólido, presentan color violeta claro, típico de la forma monohidratada; las disoluciones etanólicas, sin embargo, son de color azul, típico de la especie anhidra (L-H). En consecuencia, se puede sugerir que la disolución de $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto da lugar a la deshidratación de aquel.

Por otra parte, al comparar las Tablas 4.15 y 4.16, se puede observar para el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 60°C que mientras en agua, la solubilidad aumenta a medida que lo hace la temperatura, en etanol sólo ocurre ésto hasta una temperatura del orden de $45\text{--}50^\circ\text{C}$, ya que después se inicia un descenso de los valores de \underline{S} , el cual es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura. Para el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 45°C , se puede observar que la solubilidad de $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol es, aproximadamente, doble que en agua.

Por último, en la Tabla 4.16 (y Figura 4.24) se observa que para temperaturas superiores a $45\text{--}50^\circ\text{C}$, la solubilidad, \underline{S} , de $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ decrece a medida que aumenta la temperatura. El análisis de la Figura 4.24, sugiere que por encima de 45°C , en disolución etanólica, el L-H

(que parece ser la especie soluto presente en la disolución etanólica a temperaturas más bajas) se transforma en otra u otras especies menos solubles; dichas especies confieren a la disolución un color verde, tanto más intenso cuanto más elevada es la temperatura, precipitando una fase sólida de color pardo-rojizo.

Esta hipótesis parece verse confirmada a la vista de la Figura 5.9, en la que se ha representado $\log S = f(1/T)$. En ella se observa que los datos experimentales representados definen dos líneas rectas, una con los datos correspondientes a $T < 45^\circ\text{C}$, y la otra con los encontrados a $T \geq 50^\circ\text{C}$. Ello induce a pensar que, por encima de 45°C , la especie soluto que estaba presente a más baja temperatura, se transforma en "otro soluto" diferente, a temperaturas superiores a la citada. De acuerdo con esto, en la Figura 4.24, se han prolongado (con trazo discontinuo) las posibles curvas de solubilidad de "los dos solutos". En consecuencia, la gráfica de la Figura 5.9 sugiere que a temperaturas inferiores a 45°C el soluto (probablemente L-H anhidro) es estable, mientras que por encima de esta temperatura se transforma en otra u otras especies distintas.

Cada una de las dos rectas definidas por los datos experimentales, han sido ajustadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados, y se han calculado, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, las variaciones de entalpía y entropía en cada uno de los dos procesos.

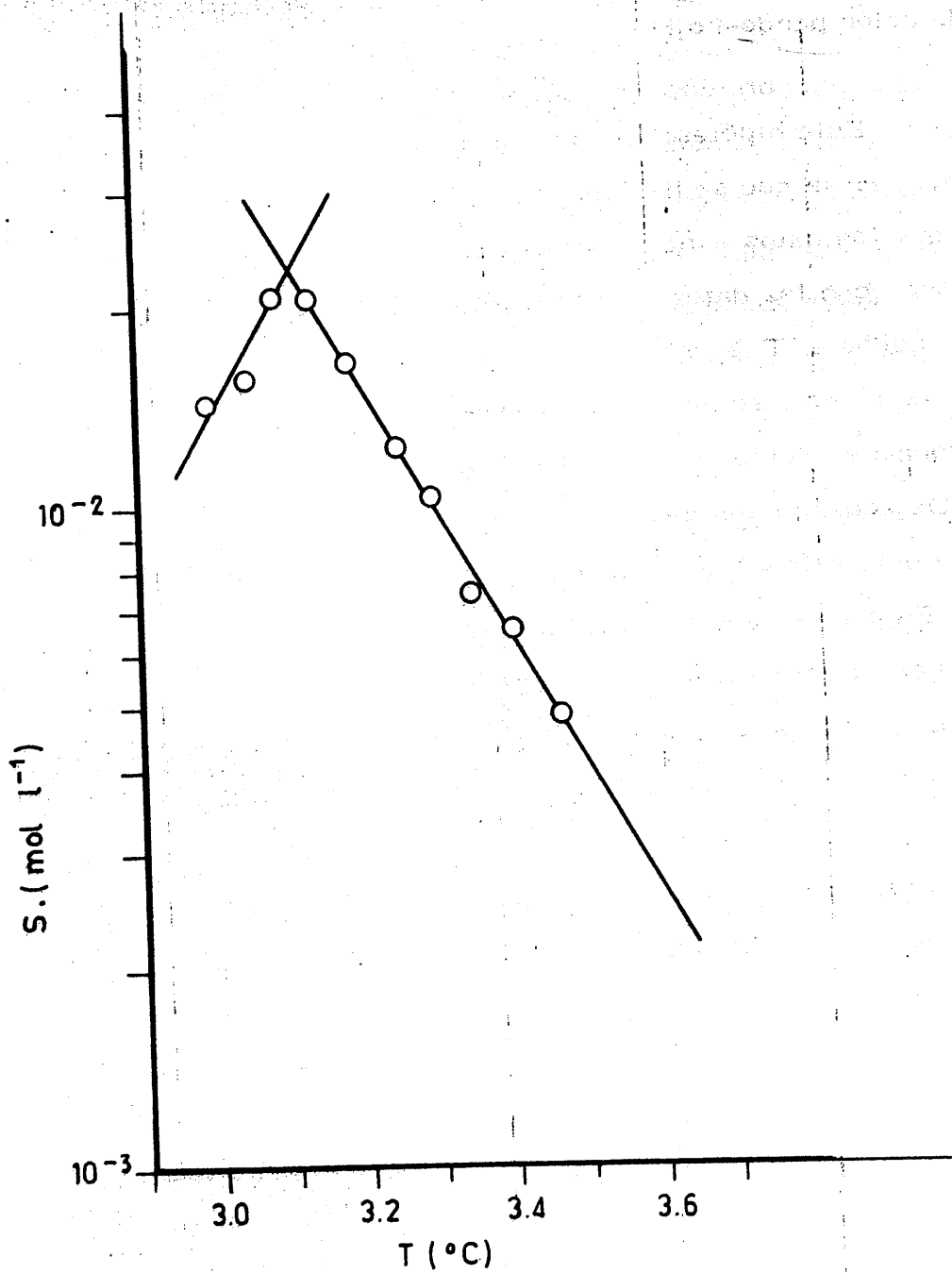


FIGURA 5.9. - Variación del logaritmo de la solubilidad de L-H en función de $1/T$ (K^{-1}), en disolución etanólica

Cuando $T < 45^{\circ}\text{C}$, podemos considerar que se trata de un proceso de disolución. Entonces, ΔH es igual a $816 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, lo que sugiere que la disolución de $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto transcurre en régimen endotérmico, necesitando suministrar al sistema casi una $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ más que cuando el disolvente es agua. Asimismo, el proceso transcurre en término endoentrópico ($\Delta S = 1913 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), como suele ser habitual en los procesos de disolución.

Para $T \geq 50^{\circ}\text{C}$, las magnitudes termodinámicas $\Delta H'$ y $\Delta S'$, toman los valores de $-714 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-3016 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; es decir, que el proceso global transcurre en régimen exotérmico y exoentrópico.

Si se tiene en cuenta que, previamente a la transformación, se tiene que disolver $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol, y, si se supone que ΔH y ΔS de disolución fueran las mismas que se han calculado para $T < 45^{\circ}\text{C}$, cabría suponer que para el proceso de transformación química del soluto, $\Delta H''$ y $\Delta S''$ fueran del orden de $-1610 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ y de $-4919 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. El citado valor de $\Delta H''$ puede considerarse casi del rango de un proceso químico.

En definitiva pues, a la vista de cuanto se ha expuesto, se puede sugerir que la disolución de $\text{L-H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto origina, en primer lugar, la deshidratación de dicha sustancia de forma que el soluto es la especie química L-H anhidra, responsable de la intensa coloración azul de la disolución. Dicha especie química L-H anhidra es

térmicamente inestable por encima de 45°C .

5.2. - ESPECTROS DE ABSORCION EN LAS ZONAS DEL ULTRA-VIOLETA Y DEL VISIBLE, DE LAS SALES INORGANICAS UTILIZADAS

Las espectros de absorción en las zonas ultravioleta, visible e infrarrojo próximo (y especialmente en estos últimos) de los acuocomplejos de los iones de los elementos de transición aparecen descritos en la bibliografía (9) (92). No obstante, se ha estimado de interés registrarlos (operando tanto en disolución acuosa como - etanólica), a fin de poder compararlos con los correspondientes a las posibles especies complejas detectados, en disolución, en el sistema $M^{n+} / L-H$, o con las obtenidas en fase sólida:

5.2.1. - Medio acuoso

5.2.1.1. - Iones M^{2+}

Los espectros citados de las sales inorgánicas de los iones divalentes estudiados aparecen en las Figuras 4.25 a 4.29 .

En la Figura 4.25 aparece el espectro correspondiente al SO_4Fe , en el que se observan tres bandas (dos en forma de hombros)

en la zona ultravioleta. Dichas bandas son asignables a transferencias de carga, aunque el hombro con máximo alrededor de 330nm. (30.303cm^{-1}) podría ser asignado a una transición ${}^1A_1 \longrightarrow {}^1T_1$, prevista en la bibliografía para complejos de Fe^{2+} de bajo spin (92); lo que no suele ocurrir en el caso del hexaacu complejo. La banda correspondiente a la transición ${}^5T_2 \longrightarrow {}^5E$ que para el $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ aparece alrededor de 10.500cm^{-1} (952 nm.), no ha podido ser detectada, al utilizar un equipo que no permite trabajar a longitudes de onda superiores a 900 nm. No obstante, en la Figura 4.25 se observa un aumento paulativo de las absorbancias para valores de λ mayores de 700 nm. Caso de que aparezca esta banda, se trataría de un complejo de alto spin, tal como prevé la bibliografía (92) para el ión $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$; en tal caso, el hombro antes citado habría que asignarlo a transferencia de carga.

En el espectro obtenido para una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ (Figura 4.26), se han asignado las siguientes bandas: la de 512 nm. (19.531cm^{-1}) a una transición ${}^4T_1 \longrightarrow {}^4T_1$; la de 590 nm. (16.949cm^{-1}) a una transición ${}^4T_1 \longrightarrow {}^4A_2$. No se ha podido observar, por las razones antes expuestas, la banda correspondiente a la transición ${}^4T_1 \longrightarrow {}^4T_2$, la cual debe aparecer alrededor de 7.800cm^{-1} (1.282nm) (92).

El espectro de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ aparece representado en la Figura 4.27, a partir de la cual se han asignado las siguientes bandas: la de 390 nm. (25.641cm^{-1}) a una transición ${}^3A_2 \longrightarrow {}^3T_1$; la de 690 nm. (14.493cm^{-1}) a una transición ${}^3A_2 \longrightarrow {}^3T_1$. No ha

podido detectarse la transición ${}^3A_2 \longrightarrow {}^3T_2$ debido a que debe aparecer (92) alrededor de 8.500 cm^{-1} (1.176 nm.) y nuestro equipo de trabajo no posibilita operar por encima de 900 nm. , como ya se ha indicado.

Las bandas de absorción que aparecen en la Figura 4.28, correspondientes al espectro de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, se han asignado a las siguientes transiciones: la que aparece a 800 nm. (12.500 cm^{-1}) a una transición ${}^2E \longrightarrow {}^2T_2$; mientras que las bandas que aparecen en la zona ultravioleta son asignables a transferencias de carga.

En la Figura 4.29 aparece el espectro correspondiente al $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$. Las bandas que aparecen en el mismo por debajo de 300 nm. se han asignado a transferencias de carga. En la zona visible de dicho espectro no se observa ninguna banda como cabía esperar para un sistema d^{10} .

5.2.1.2. - Iones M^{3+}

Los espectros de las disoluciones acuosas de las sales de los iones trivalentes inorgánicos estudiados, aparecen en las Figuras 4.30 a 4.34.

En la Figura 4.30 aparece el espectro correspondiente al Cl_3Ti en el que se observa una banda muy intensa alrededor de 250 nm. (40.000 cm^{-1}) que se ha asignado a transferencia de carga. A 480 nm. (20.833 cm^{-1}) se observa una banda de muy pequeña intensidad (debido a que se ha utilizado una disolución muy diluida,), que es asignable a

la transición ${}^2T_2 \longrightarrow {}^2E$.

En la Figura 4.31 aparece el espectro correspondiente a una disolución de Cl_3V . A partir de dicho espectro se han asignado las siguientes bandas: la de 425 nm. (23.529 cm^{-1}), a una transición ${}^3T_1 \longrightarrow {}^3T_1$; la de 620 nm. (16.129 cm^{-1}) a una transición ${}^3T_1 \longrightarrow {}^3T_2$; la de 750 nm. (13.333 cm^{-1}) parece originada por desdoblamiento de la banda antes citada.

El espectro que aparece en la Figura 4.32 corresponde a una disolución de $(NO_3)_3Cr$. La asignación de las bandas que aparecen en el mismo ha sido la siguiente: la banda que aparece a 400nm. (25.000 cm^{-1}) se ha asignado a una transición ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1$; la de 565nm. (17.699 cm^{-1}) a una transición ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2$. Las bandas que aparecen en la zona ultravioleta del espectro, se han asignado a transferencias de carga.

En el espectro de la Figura 4.33, correspondiente a una disolución de $(NO_3)_3Fe$, aparece una banda que es debida a una transferencia de carga. Esta banda es típica y es la responsable del color amarillo intenso del acuocomplejo $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ (93). En la zona del visible no se observa banda alguna, como cabía esperar para un sistema d^5 en campo débil (spin alto).

En la Figura 4.34 aparece representado el espectro de una disolución acuosa de $(NO_3)_3Ga$. Las bandas correspondientes a la zona ultravioleta se han asignado a transferencias de carga. No se

observa en dicho espectro ninguna banda de absorción en la zona del visible, como era de esperar para un sistema como el del $Ga^{3+} (d^{10})$.

5.2.2. - Medio etanólico. -

Los espectros de absorción en las zonas del ultravioleta y del visible, correspondientes a las disoluciones etanólicas de las sales inorgánicas utilizadas son, en todos los casos, análogos a los obtenidos en agua. Únicamente cabe indicar que las bandas correspondientes a las distintas transiciones d-d aparecen algo desplazadas respecto de las posiciones que ocupan en los espectros obtenidos en medio acuoso. Por otra parte, en medio etanólico no aparece, en el caso del Cr_3^{3+} , el desdoblamiento indicado en el espectro obtenido en medio acuoso.

5.3. - ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL 4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA EN MEDIOS ACUOSOS Y ETANOLICO

5.3.1. - Estudio cinético

Como ya se ha indicado en 4.3.1, las reacciones entre los iones M^{n+} de los elementos de la primera serie de transición y L-H, en medio acuoso transcurren (en los casos en que se producen) a una velocidad relativamente rápida, por lo que no ha sido posible estudiarla con los medios de que se dispone. El tiempo de equilibrio parece ser, en todos los casos, en que la reacción tiene lugar, inferior a 15 segundos.

En medio etanólico ha sido posible estudiar la cinética de la reacción entre L-H y los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} y Cu^{2+} ; dicho estudio se ha efectuado, en todos los casos, a temperatura ambiente, obteniéndose los resultados que se expresan en las Tablas 4.17 a 4.20 y que se representan en las Figuras 4.44 a 4.48.

Dado que se ha operado "a temperatura ambiente", se ha procedido sólo a la determinación del orden de reacción, para lo que se ha seguido el método diferencial (94).

A partir de las curvas de las Figuras 4.44 a 4.48, se han determinado las velocidades iniciales de reacción $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$, encontrándose para las mismas los valores que se indican en las Tablas 5.3 a 5.6. La representación de los logaritmos de las velocidades iniciales, $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$, en función de los logaritmos de las concentraciones iniciales del reactivo en exceso - L-H ó M^{n+} - ha permitido obtener las Figuras 5.10 a 5.13. Las rectas que aparecen en dichas Figuras han sido ajustadas, en todos los casos, siguiendo el método de los mínimos cuadrados. A partir de la pendiente de cada una de las rectas de las citadas Figuras se ha calculado el correspondiente orden de reacción, n_1 ó n_2 , referido al reactivo objeto de estudio, L-H ó M^{n+} , respectivamente. Los valores de n_1 y de n_2 encontrados se expresan en la Tabla 5.7.

TABLA 5.3

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION EN EL SISTEMA
L-H / Co^{2+} , EN MEDIO ETANOL

$[\text{L-H}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$		$[\text{Co}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$	
$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Co}^{2+}]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$	$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$
10/10	1'84	10/10	1'84
10/8	1'67	10/8	1'89
10/6	1'43	10/6	1'43
10/4	1'17	10/4	1'01
10/2	0'95	10/2	0'83

TABLA 5.4

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION EN EL SISTEMA
L-H / Cu^{2+} , EN MEDIO ETANOL

$[\text{L-H}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$		$[\text{Cu}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$	
$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$
10/10	—	10/10	2'56
10/8	2'70	10/8	2'00
10/6	2'42	10/6	1'45
10/4	1'96	10/4	1'05
10/2	1'17	10/2	0'69

TABLA 5.5

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION EN EL SISTEMA
L-H / Cr³⁺, EN MEDIO ETANOL

$[L-H] = 5 \times 10^{-4} M$		$[Cr^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$	
$\frac{[L-H]}{[Cr^{3+}]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$	$\frac{[Cr^{3+}]}{[L-H]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$
10/10	5'28	10/10	3'52
10/8	3'96	10/8	2'43
10/6	2'75	10/6	1'98
10/4	1'94	10/4	1'37
10/2	1'05	10/2	0'75

TABLA 5.6

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION EN EL SISTEMA
L-H / Fe³⁺, EN MEDIO ETANOL

$[L-H] = 5 \times 10^{-4} M$		$[Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$	
$\frac{[L-H]}{[Fe^{3+}]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$	$\frac{[Fe^{3+}]}{[L-H]}$	$(\frac{dx}{dt})_0$
10/10	0'32	10/10	—
10/8	0'26	10/8	0'69
10/6	0'19	10/6	0'60
10/4	0'11	10/4	0'46
10/2	0'07	10/2	0'30

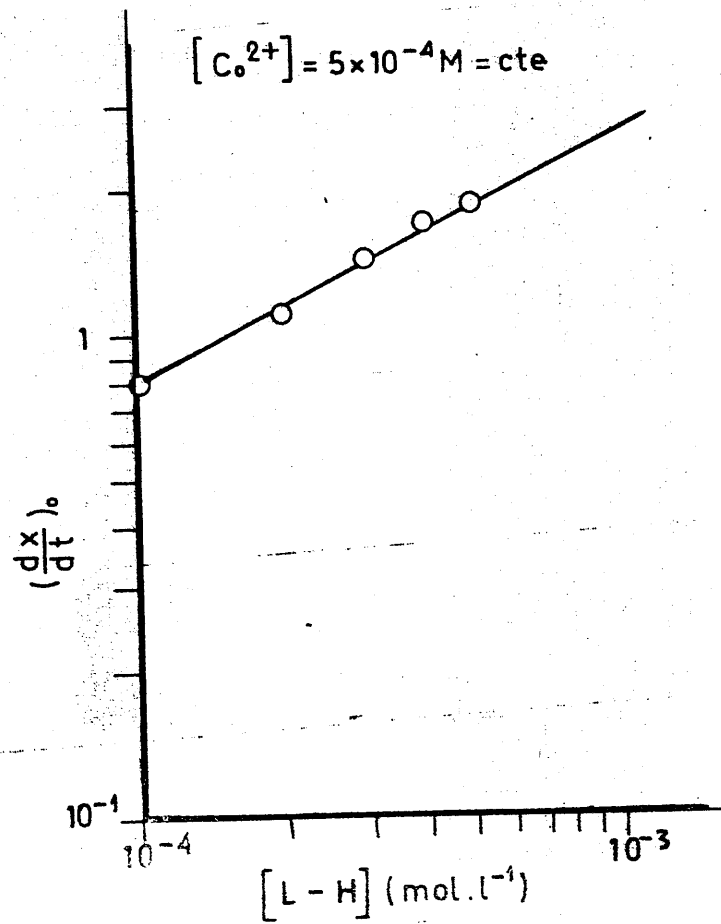
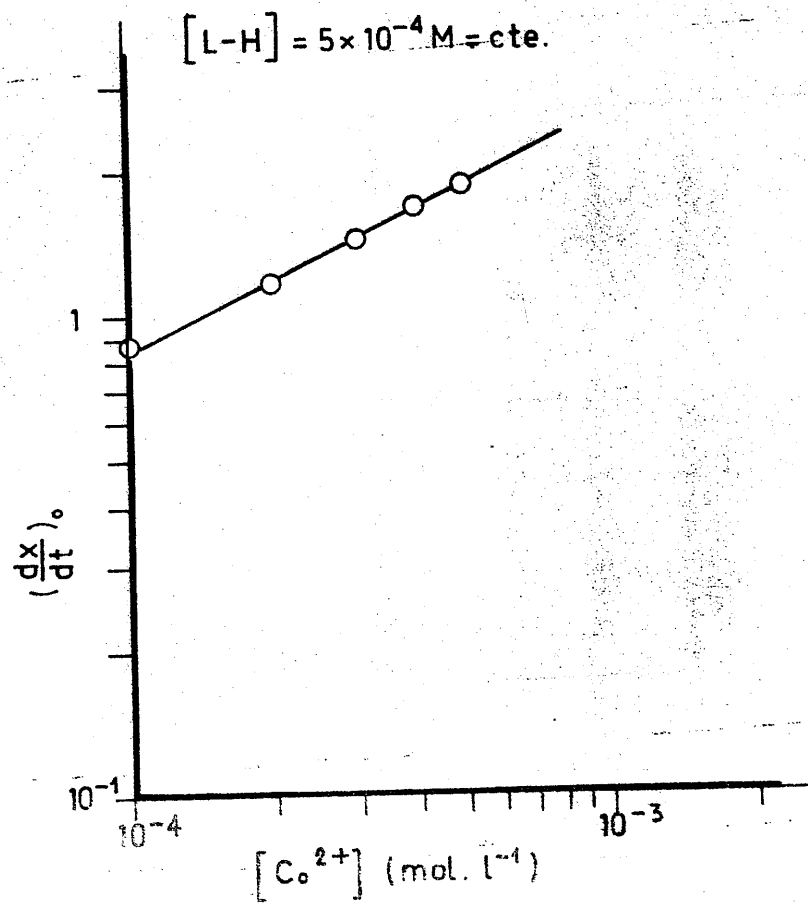


FIGURA 5.10. -- Representación de las velocidades iniciales, en función de la concentración, para el sistema L-H/ Co^{2+} , en medio etanol

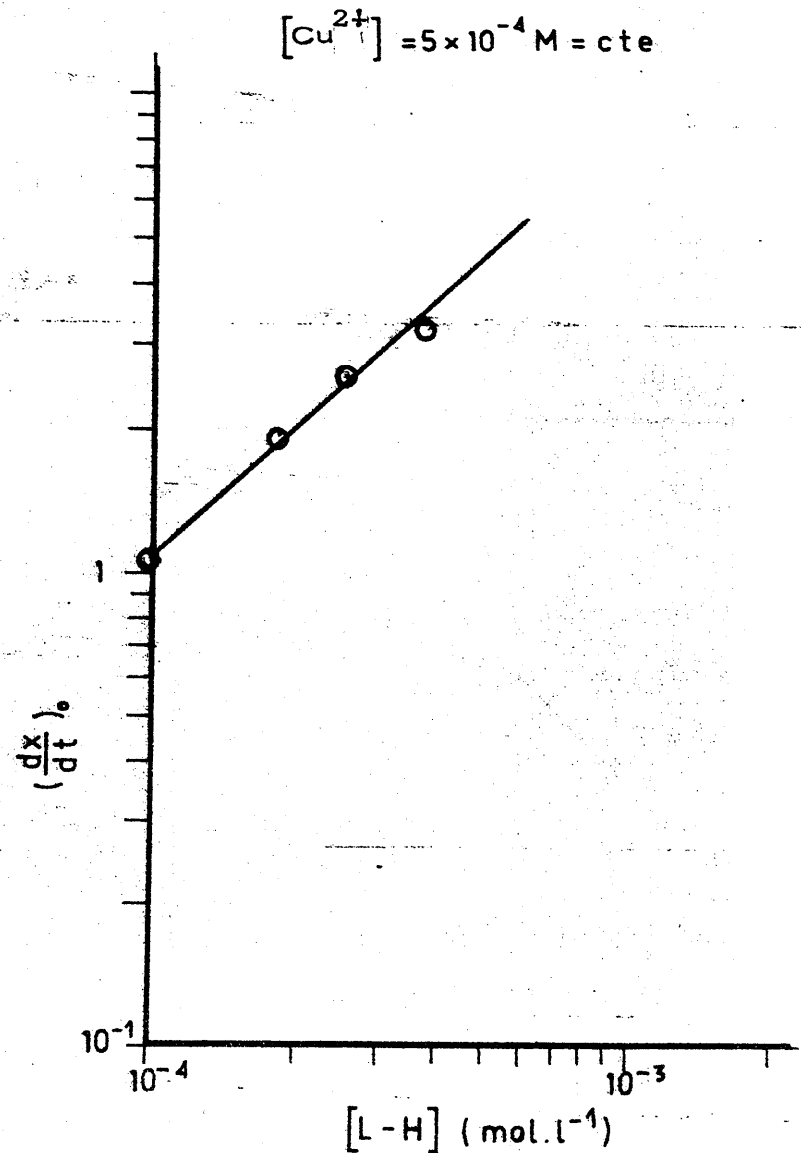
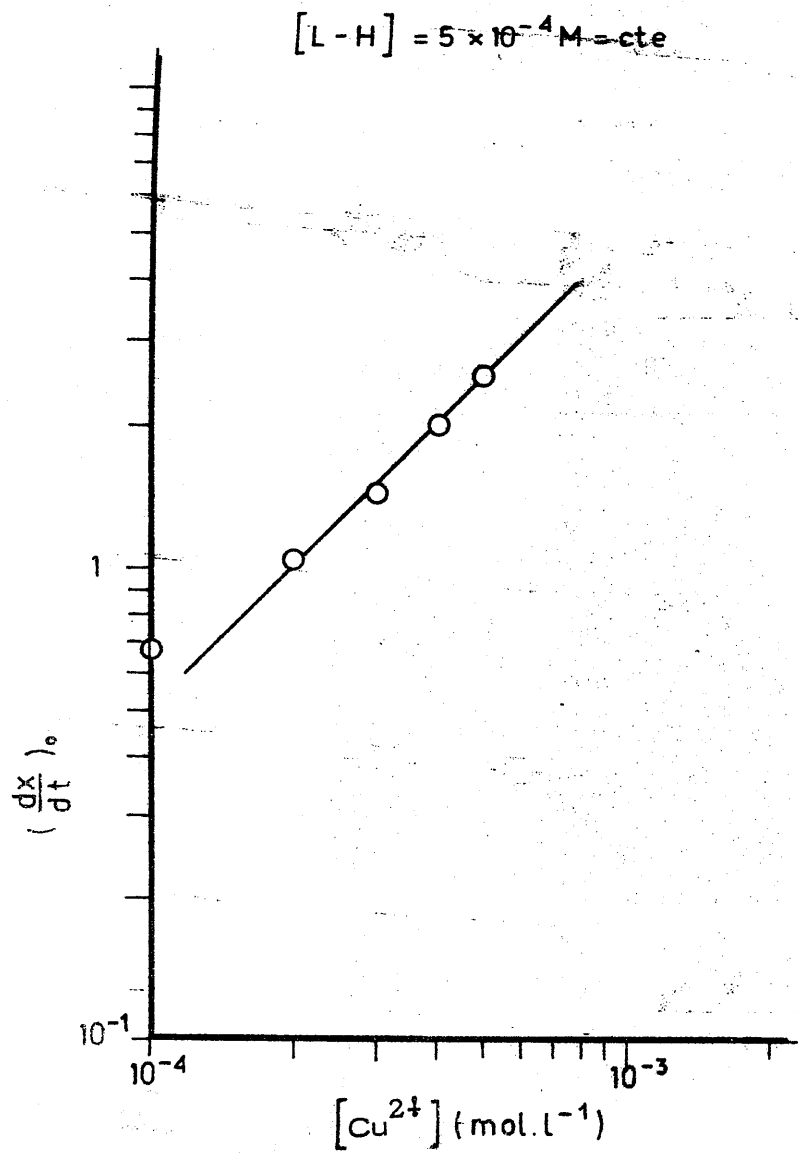


FIGURA 5.11. - Representación de las velocidades iniciales, en función de la concentración, para el sistema L-H/ Cu^{2+} , en medio etanol

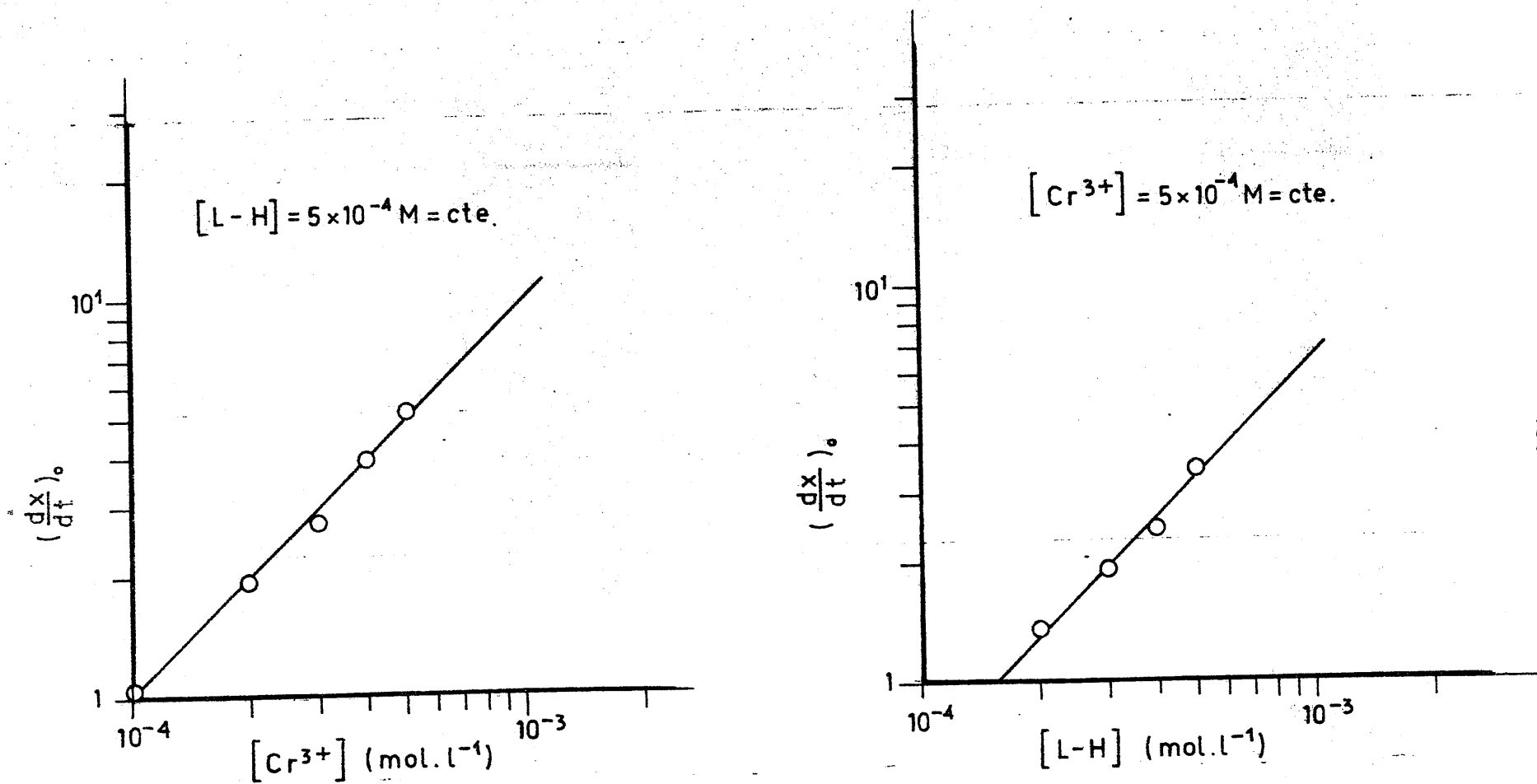


FIGURA 5.12. - Representación de las velocidades iniciales, en función de la concentración, para el sistema $L-H/Cr^{3+}$, en medio etanol

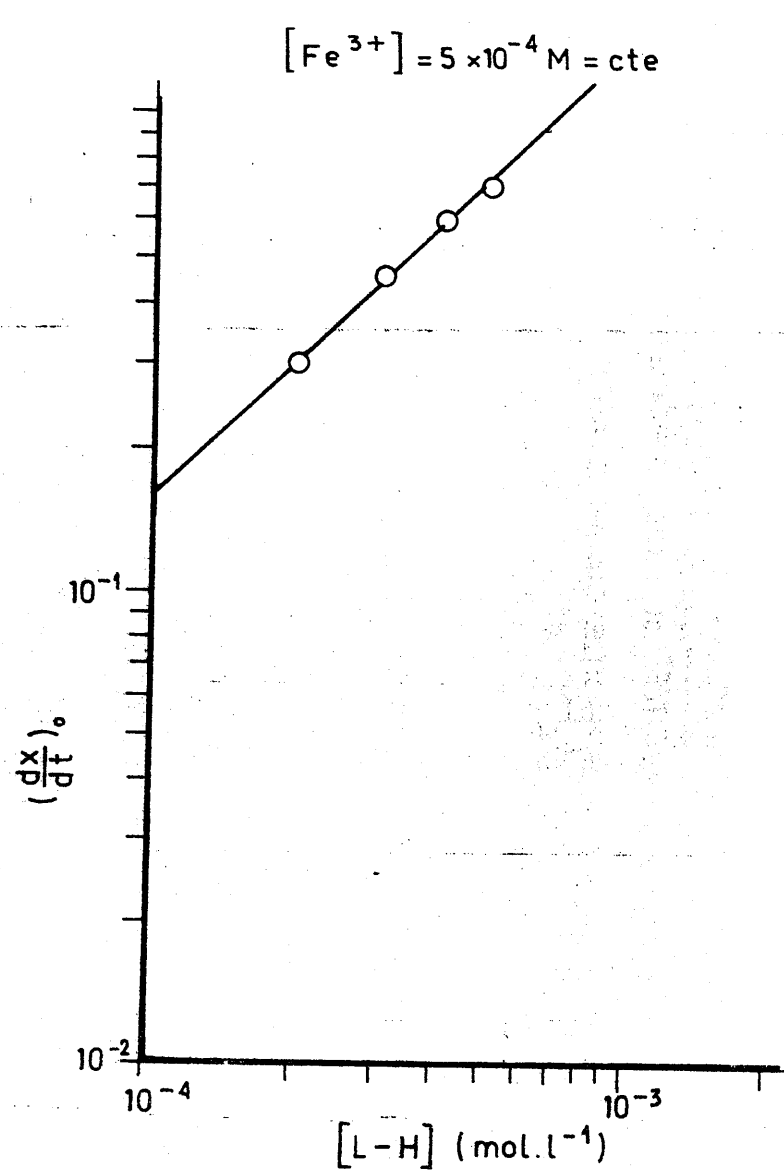
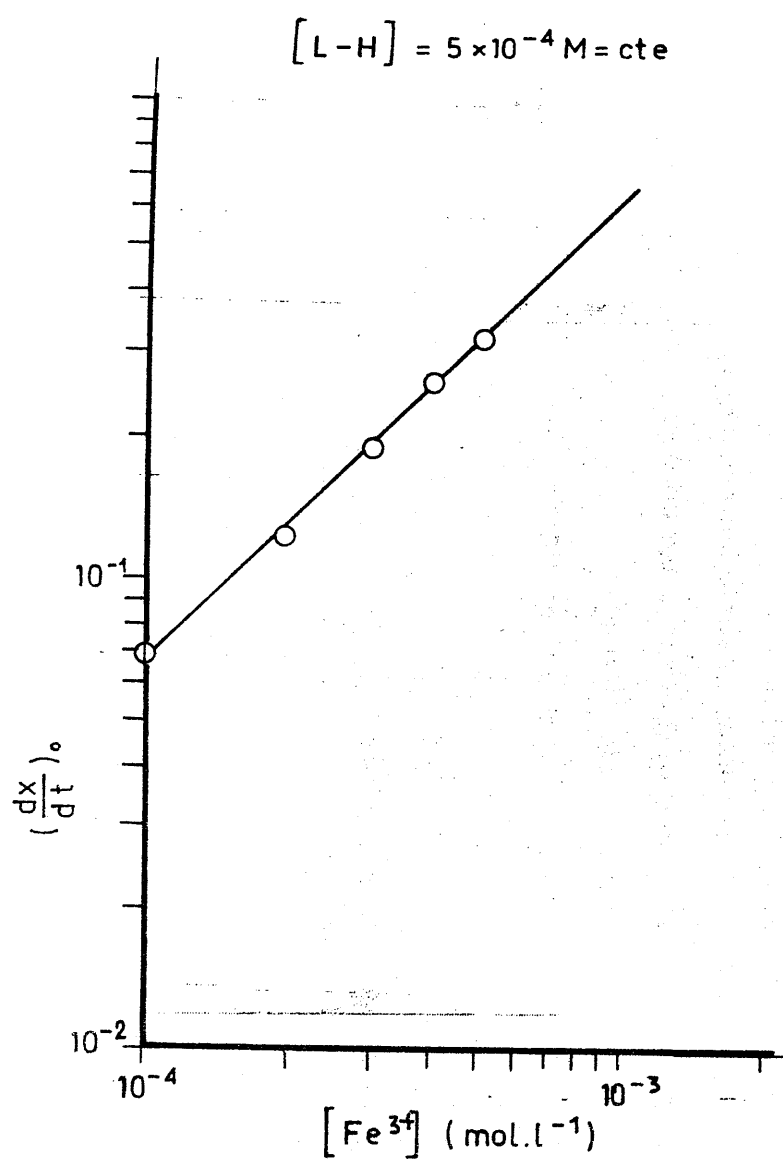


FIGURA 5.13. - Representación de las velocidades iniciales, en función de la concentración, para el sistema L-H/ Fe^{3+} , en medio etanol

TABLA 5.7

ORDENES PARCIALES DE REACCION DE LOS PROCESOS DE
FORMACION DE ESPECIES COMPLEJAS

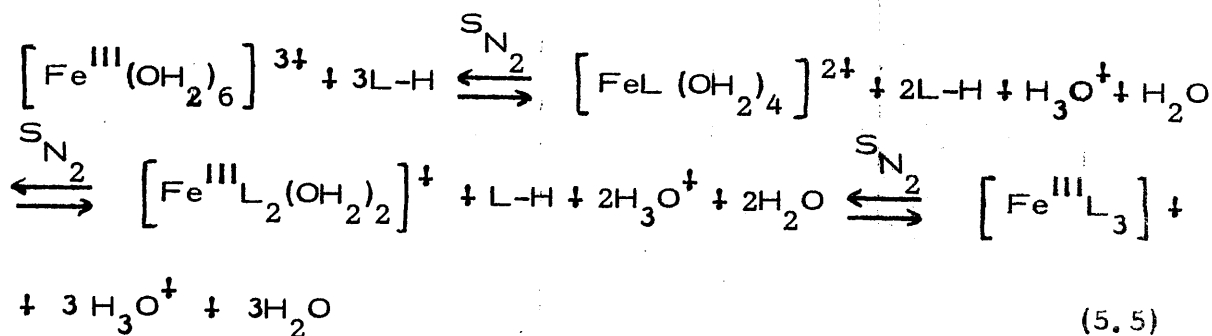
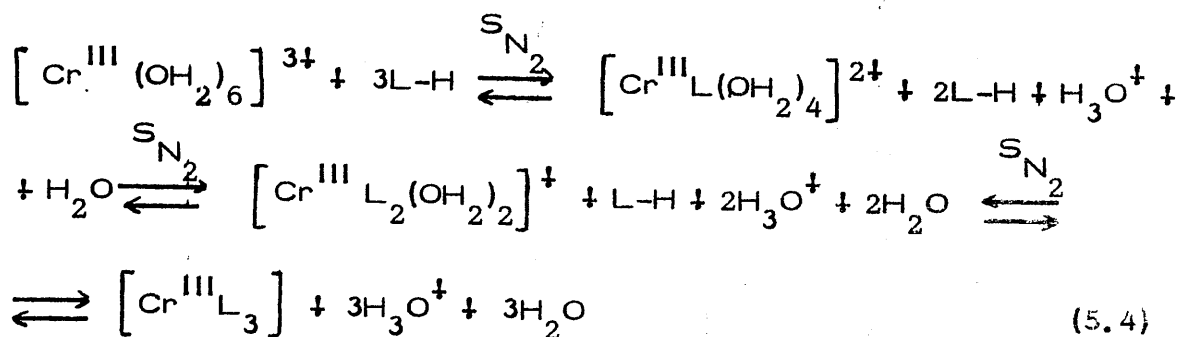
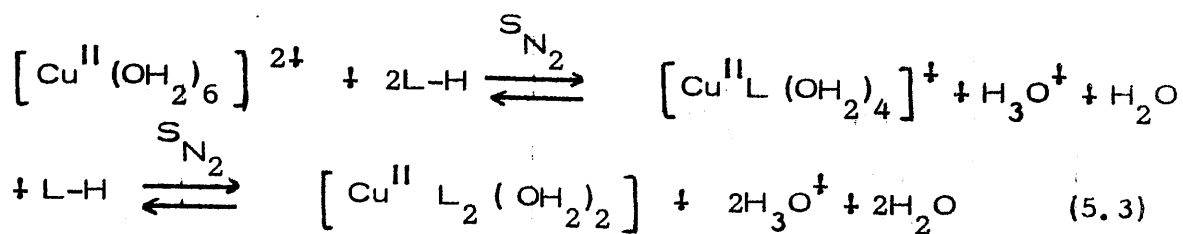
ión central	n_1	n_2
Co ²⁺	0'5	0'5
Cu ²⁺	1'0	1'0
Cr ³⁺	1'0	1'0
Fe ³⁺	1'0	1'0

A la vista de la Tabla 5.7 cabe pensar que, en los sistemas Cu²⁺ / L-H, Cr³⁺ / L-H y Fe³⁺ / L-H los órdenes parciales respecto a cada una de las especies reaccionantes son $n_1 = n_2 = 1$ y, por consiguiente, el orden total $n = 2$. En consecuencia, la ecuación de velocidad debe ser del tipo :

$$\frac{dx}{dx} = k [L-H] \cdot [M^{n+}] \quad (5.2)$$

De acuerdo con ésto, y a título de mera hipótesis, cabe sugerir la posibilidad de que, en los casos de estos iones, las correspondientes procesos transcurran según mecanismos del tipo S_{N2}, de acuerdo con

las siguientes reacciones sucesivas :



Más difícil de sugerir un posible mecanismo resulta en el caso de las reacciones que tienen lugar en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$, para el cual parece ser $n_1 = n_2 = 0.5$; $n = 1$ ya que, simultáneamente con las reacciones de sustitución, tiene lugar (según se verá más adelante) una reacción redox que transforma el ión Co^{2+} en Co^{3+} , que es el ión

central de las especies complejas formadas en el equilibrio.

Debemos señalar que, en cualquier caso, los resultados cinéticos obtenidos deben ser considerados con la reserva propia de un primer intento. En una fase posterior nos proponemos la repetición, con métodos más adecuados, de las experiencias de cinética a fin de dilucidar el orden real de cada uno de los procesos indicados, así como de obtener los valores de las velocidades específicas, k ; a temperaturas definidas, y las funciones termodinámicas de activación.

5.4.- ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN DISOLUCION

5.4.1.- Medio acuoso

5.4.1.1.- Métodos conductimétricos

A.- Curvas de valoración conductimétricas

Dado que el L-H tiene en disolución acuosa, un comportamiento de ácido muy débil ($k_a \approx 10^{-10}$), al coordinarse en forma aniónica a un ión central M^{n+} , para dar lugar a la formación de especies complejas que, en forma simplificada, pueden represen

tarse por una, fórmula del tipo $[ML_x]^{(n-x)+}$, se producirá la liberación de hidrogeniones en el medio. Dichos hidrogeniones podrán ser neutralizados por adición de un álcali al medio. Es obvio que, a medida que se produce el proceso de neutralización, decrecerá la conductividad del medio, ya que la movilidad de los hidrogeniones hidratados es superior a la de los correspondientes iones alcalinos. Una vez alcanzado el punto de equivalencia, la adición de alcali aumentará la conductividad del medio.

Los puntos de inflexión de la curva conductimétrica de valoración de L-H, en presencia de M^{n+} , indicarán el número de hidrogeniones neutralizados; y como el número de tales hidrogeniones es igual al número de aniones L^- coordinados, el valor de a (moles de HO^- añadidos por mol de L-H presente) puede suministrar información acerca de la estequiometría de la especie o especies complejas formadas en disolución. La relación existente entre a y el número x de aniones L^- coordinados a un ión central M^{n+} dependerá de la carga de éste, por lo que deben analizarse independientemente los cationes divalentes de los cationes trivalente.

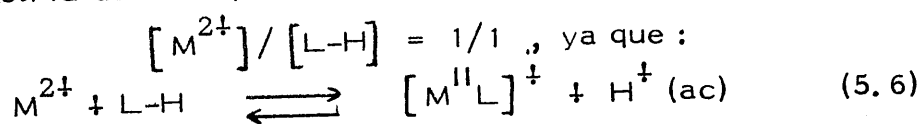
A. 1. - Cationes divalentes

En las condiciones experimentales en que se ha operado ($[M^{2+}]/[L-H] = 1/1$) cabría esperar, como posibles, la aparición de hasta cuatro puntos de inflexión que corresponderían

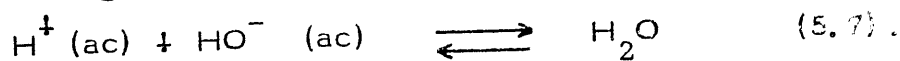
a la formación de diferentes especies complejas, según los procesos que, en forma simplificada, se expresan a continuación.

a.- Punto de equivalencia para $a = 1$

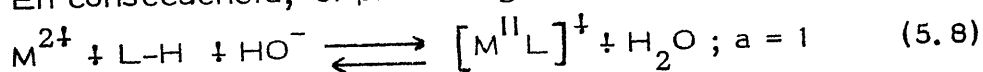
La aparición de un punto de equivalencia para $a = 1$ puede asignarse a la formación de un complejo de estequiometría definida por la relación



y el hidrogenión se neutralizaría según:



En consecuencia, el proceso global puede expresarse según:

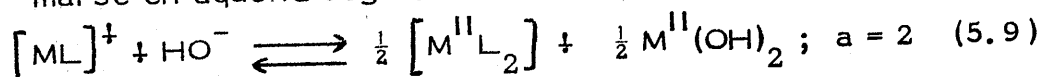


b.- Punto de equivalencia para $a = 2$

Una vez formado $[M^{II}L]^+$ la reacción puede o no continuar. En el caso en que continúe, lo puede hacer por dos caminos diferentes:

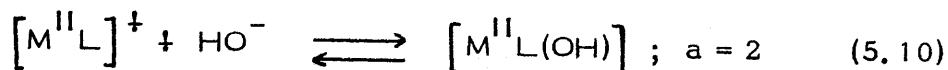
b.1.- Formación de un complejo neutro $[ML_2]$

Si a valores más altos de pH, la especie neutra $[ML_2]$ es más estable que la $[ML]^+$, ésta puede transformarse en aquella según:



b. 2. - Formación de un hidroxicomplejo neutro $[ML(OH)]$

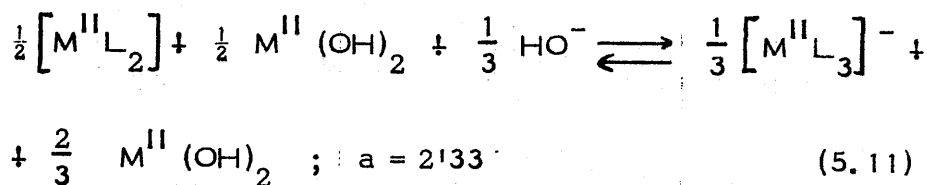
También puede ocurrir que la reacción continúe en la forma :



Aún cuando en ambos casos (b. 1 y b. 2) la curva conductimétrica de valoración presentaría un punto de equivalencia para $a = 2$, basta observar las ecuaciones (5. 9) y (5. 10) para apreciar una diferencia importante. La reacción (5. 9.) implica la formación de hidróxido, $M(OH)_2$, fácilmente observable por el operador, mientras que en el segundo caso no se forma dicha sustancia. Luego, el hecho de que aparezca o no precipitado a lo largo del proceso de valoración, podría orientar acerca de si ha tenido lugar el proceso indicado en b. 1, o el expresado en b. 2, respectivamente.

c. - Punto de equivalencia para $a = 2/3$

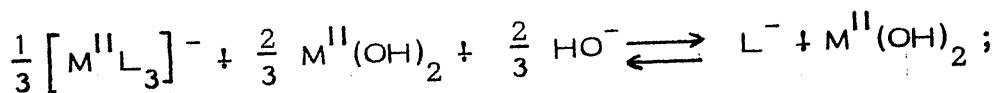
En el caso en que se hubiera formado en b la especie neutra $[M^{II}L_2]$, la adición de alcali podría dar lugar a la reacción :



Por tanto, la aparición de un punto de equivalencia para $a = 2.33$, podría considerarse como indicativo de la formación de una especie compleja aniónica $[M^{II}L_3]^-$

d. - Punto de equivalencia para $a = 3$

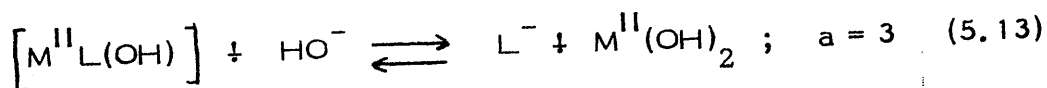
La aparición de un punto de equivalencia para $a = 3$ en la curva conductimétrica de valoración puede asignarse a la destrucción de cualquiera de las especies complejas que se hubieran podido formar, pues si se hubiese formado previamente $[M^{II}L_3]^-$:



$a = 3$

(5.12)

o bien, si en el medio hubiese $[M^{II}L(OH)]$:



En cualquiera de los dos casos aparecería un punto de equivalencia para $a = 3$ y, además, en ambos casos, precipitaría $M^{II}(OH)_2$; sin embargo, en (5.12) el precipitado vendría a sumarse al ya existente, mientras que en (5.13) dicho precipitado se formaría en un medio exento del mismo, por lo que sería apreciado más fácilmente.

e. - Resumen

A la vista de cuanto se acaba de exponer, se puede concluir diciendo que las curvas conductimétricas de valoración

de L-H en presencia de iones M^{2+} pueden presentar puntos de equivalencia para los siguientes valores de a :

$a = 1$...	asignable a la formación de	$[M^{II}L]^+$
$a = 2$...	" " " "	" $[M^{II}L_2]^+ + M^{II}(OH)_2$ $[M^{II}L(OH)]$
$a = 2.33..$	"	" " " "	" $[M^{II}L_3]^{-+} + M^{II}(OH)_2$
$a = 3$...	" " " "	" $L + M^{II}(OH)_2$

f. - Interpretación de las curvas conductimétricas de valoración experimentales

De acuerdo con todo lo indicado anteriormente, a la vista de las curvas de la Figura 4.49 se puede observar - que todas ellas presentan un punto de equivalencia para $a=1$, lo que puede asignarse, de acuerdo con lo ya expuesto, a la formación, en todos los casos, de un complejo del tipo $[M^{II}L]^+$.

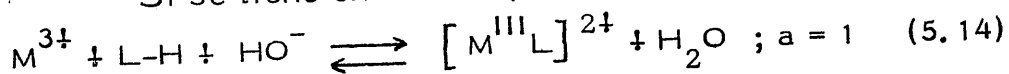
Es de señalar que absolutamente todos los cationes M^{2+} ensayados (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) parecen formar -si atendemos exclusivamente a este método- una especie compleja catiónica del tipo indicado. Sin embargo, como se verá más adelante, sólo en los casos de los iones Fe^{2+} y Cu^{2+} ha podido ser comprobada, por otros métodos, la formación de la citada especie compleja. Para los iones Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} no ha podido ser detectada en medio acuoso -por métodos diferentes al que ahora se discute- ninguna especie compleja, de cualquier estequiometría.

A.2. - Cationes trivalentes

La valoración conductimétrica de disoluciones acuosas de L-H (en presencia de M^{3+} , en relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H] = 1/1$) podría dar lugar a la aparición de hasta cinco puntos de equivalencia diferentes, correspondientes a otros tantos valores de α que se indican y justifican seguidamente.

a. - Punto de equivalencia para $\alpha = 1$

Si se tiene en cuenta que :

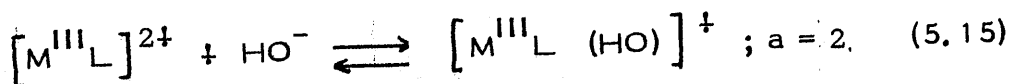


la aparición, en la curva experimental, de un punto de equivalencia para $\alpha = 1$; puede asignarse a la formación de una especie compleja definida por la relación estequiométrica

$[M^{3+}]/[L] = 1/1$ la cual, prescindiendo del agua coordinada, puede representarse, en forma simplificada, como $[M^{III}L]^{2+}$.

b. - Punto de equivalencia para $\alpha = 2$

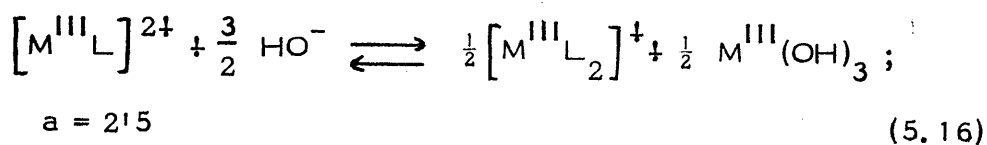
Este punto de equivalencia para $\alpha = 2$ aparecerá en el caso de que la adición de más base dé lugar a la producción de una nueva reacción, que transforme a $[M^{III}L]^{2+}$ en un hidroxicomplejo, según :



En consecuencia, la aparición de un punto de equivalencia, para $a = 2$, en la curva conductimétrica de valoración cabe atribuirle a la formación de un hidroxicomplejo que, prescindiendo del agua coordinada, puede representarse como $[M^{III}L(OH)]^{\ddagger}$, el cual, por otra parte, respondería a una relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L] = 1/1$.

c. - Punto de equivalencia para $a = 2.5$

Si el aumento de pH no favorece la transformación de $[M^{III}L]^{2\ddagger}$ en un hidroxicomplejo, sino en otra especie compleja de relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L] = 1/2$, se produciría la reacción



Luego, la aparición en la curva conductimétrica experimental de un punto de equivalencia para $a = 2.5$, se puede asignar a la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[M^{3+}]/[L] = 1/2$ ya indicada. Asimismo, la formación de dicha especie compleja iría acompañada de la formación de $M^{III}(OH)_3$ sólido.

d. - Punto de equivalencia para $a = 3$

La aparición en la curva conductimétrica experimental

de un punto de equivalencia para $a = 3$ puede asignarse a cualquiera de los dos procesos que se indican a continuación:

d.1. - Formación de un hidroxicomplejo neutro

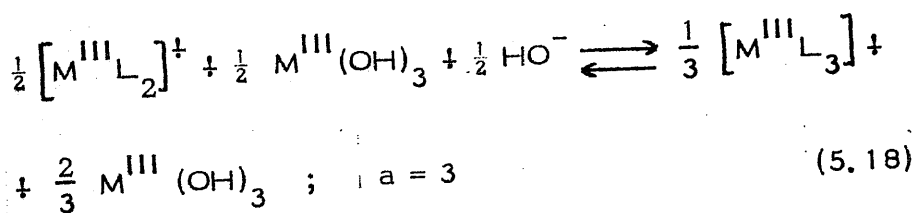
Ya se ha indicado que para $a = 2$, podría haberse formado un hidroxicomplejo catiónico $[M^{III}L(OH)]^+$ + HO^-

$$\rightleftharpoons [ML(OH)_2] \quad ; \quad a = 3 \quad (5.17)$$

en cuyo caso, es obvio señalar que no se habría formado $M^{III}(OH)_3$ alguno.

d.2. - Formación de un complejo neutro

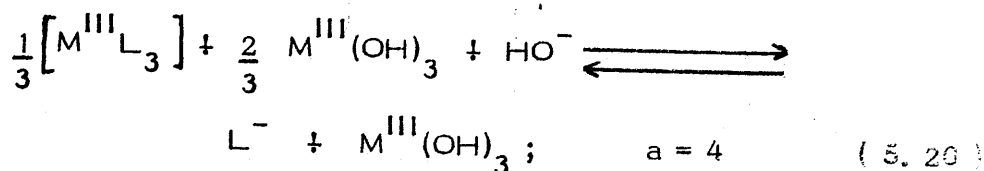
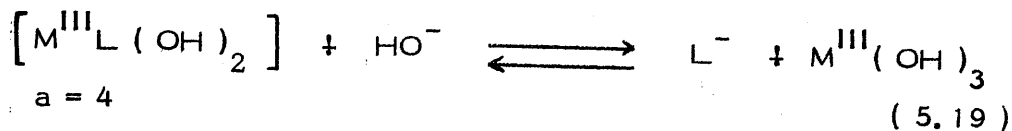
Una segunda alternativa, a la hora de justificar la posible aparición de un punto de equivalencia para $a = 3$, es la expresada por la ecuación:



En este caso, la formación de la especie compleja $[M^{III}L_3]$ neutra, iría acompañada de un aumento de la cantidad de $M^{III}(OH)_3$.

e.- Punto de equivalencia para $a = 4$

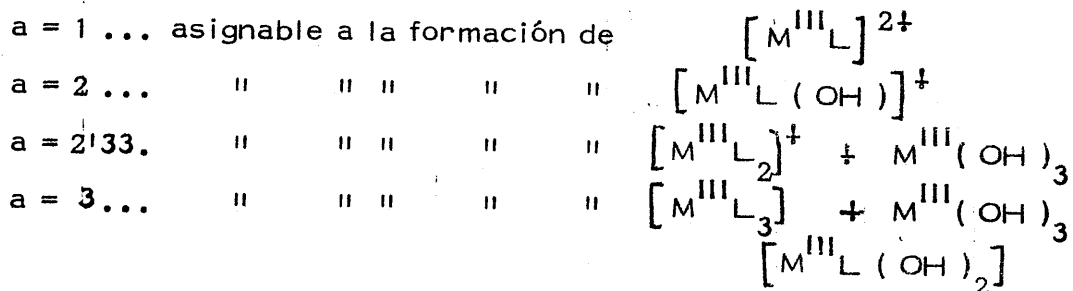
La adición al medio de nuevas cantidades de base podría dar lugar a la destrucción de las especies complejas neutras, cuya formación se acaba de ver en d. El proceso tendría lugar de la forma siguiente:



llegándose, en ambos casos, a los mismos productos finales.

f.- Resumen

De acuerdo con todo cuanto se ha expuesto, se puede establecer que las curvas conductimétricas experimentales de valoración de L-H en disolución acuosa que contiene a su vez M^{3+} como soluto, en relación $[M^{3+}]/[L-H] = 1/1$, pueden llegar a presentar puntos de equivalencia para los siguientes valores de a:



$a = 4 \dots$ asignable a la formación de $L + M^{III}(\text{OH})_3$

g.- Interpretación de las curvas conductimétricas de valoración experimentales.

Segun puede observarse en la Figura 4.50, las curvas conductimétricas experimentales de valoración obtenidas para los iones Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} y Ga^{3+} presentan todas ellas puntos de equivalencia para $a = 2.5$, asignables, segun lo que se ha dicho anteriormente, a la formación de especies complejas de estequiometria definida por la relación $[\text{M}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$, las cuales, prescindiendo del agua coordinada, podrian representarse como $[\text{ML}_2]^+$. Por otra parte, las curvas correspondientes a los cationes Fe^{3+} y Ga^{3+} presentan ademas, puntos de equivalencia para $a = 1$, asignables a la formación de especies complejas del tipo $[\text{M}^{III}\text{L}]^{2+}$.

Conviene señalar que, con excepción del Ti^{3+} , las especies complejas detectadas conductimétricamente, no se han podido detectar, en medio acuoso, por ninguno de los otros métodos experimentales utilizados.

B.- Método de Job

Como se ha indicado en el apartado 4.3.2.1, la aplicación del método propuesto por Job (63) a los datos con-

ductimétricos de los sistemas $M^{n+} / L-H$ solo ha suministrado datos coherentes para los iones Cu^{2+} y Ti^{3+} , a los cuales corresponden, respectivamente, las Figuras 4.51 y 4.52, las cuales aparecen bien definidas. A la vista de tales figuras, se puede establecer que el método citado indica, en ambos casos, que ha tenido lugar la formación de especies complejas de estequiometrias definidas por las relaciones $[Cu^{2+}]/[L] = 1/2$ y $[Ti^{3+}]/[L] = 1/2$.

Gráficas análogas a las de las Figuras 4.51 y 4.52 se obtuvieron a 12, 24, 36, y 48 horas.

5.4.1.2. - Métodos potenciométricos

Como es sabido, las curvas potenciométricas de valoración de un ligando ácido débil, en presencia de iones metálicos M^{n+} , pueden suministrar información acerca de la estequiometría de las especies complejas formadas en el sistema $M^{n+} / L-H$ en disolución.

En el presente trabajo se han obtenido las curvas potenciométricas de valoración de $L-H$ en disoluciones acuosas y etanólicas de relación $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$ y $[M^{n+}]/[L-H] = 1/2$, las cuales serán analizadas separadamente.

A. - Medio acuoso

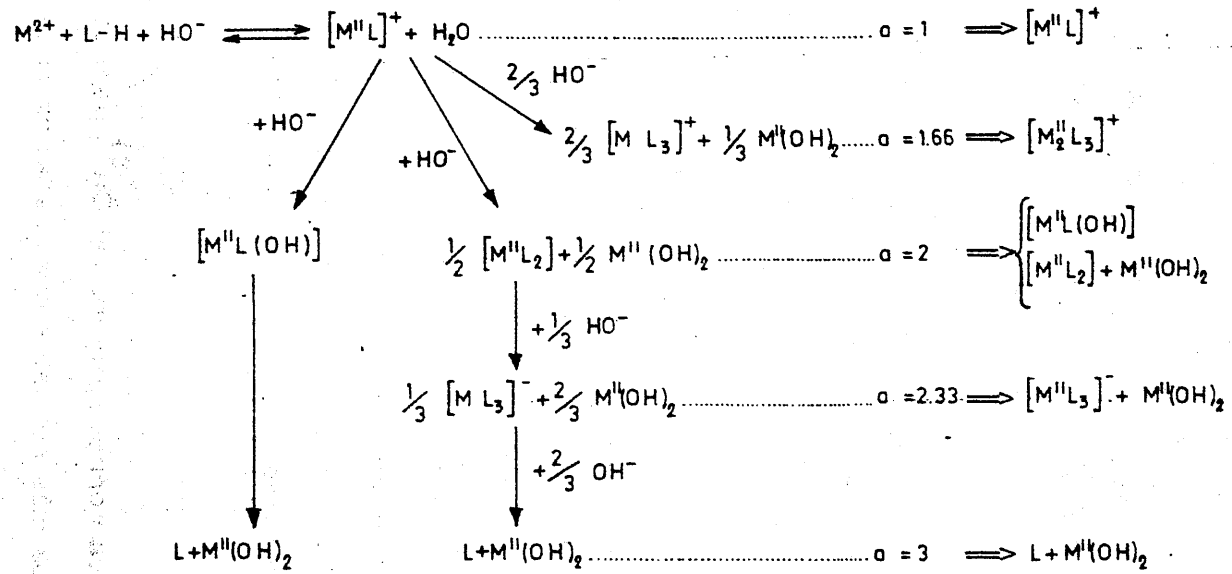
A. 1. - Cationes divalentes

Como ya se ha indicado, se han obtenido las curvas de valoración en sistemas con relaciones estequiométricas

$$[M^{2+}] / [L-H] = 1/1 \quad \text{y} \quad [M^{2+}] / [L-H] = 1/2$$

A. 1. 1. - Sistemas $[M^{2+}] / [L-H] = 1/1$

Dado que se trata de estudiar un proceso de neutralización ácido-base (igual al que se ha descrito en 5.4.1.1.A), dicho proceso será el mismo, independientemente del método utilizado para seguir su transcurso. En consecuencia, todo lo indicado en 5.4.1.1.A. acerca de los posibles puntos de equivalencia es válido aquí, por lo que no se estima necesario detallarlo de nuevo y, por ello, únicamente como recordatorio, se esquematiza a continuación:



Las correspondientes curvas potenciométricas experimentales aparecen en la Figura 4.53, en la que se ha representado también la correspondiente a la valoración de L-H en ausencia de M^{2+} .

A la vista de la Figura 4.53, se puede observar que los iones Fe^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} parecen formar especies complejas en disolución.

En el caso del Fe^{2+} se observa inicialmente una zona de tampón relativo, seguido de un punto de equivalencia para $a = 1$, lo cual puede interpretarse como debida a la formación de una especie compleja definida por la relación estequiométrica $[Fe^{2+}] / [L] = 1/1$ a la que, prescindiendo de las moléculas de agua coordinadas, cabría asignarle la fórmula simplificada $[Fe^{II}L]^{+}$.

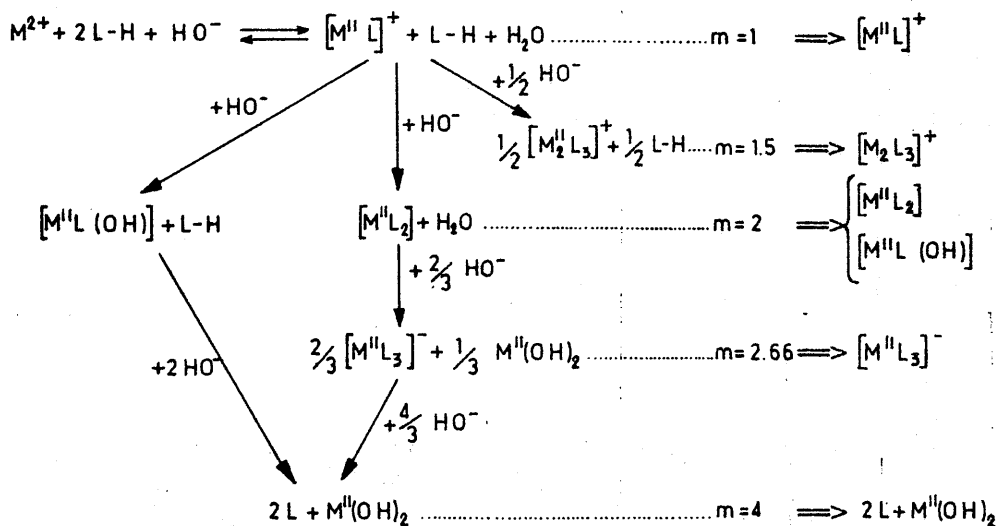
Para el Co^{2+} en el que para $a \simeq 0.14$, la curva de valoración coincide con la del ligando, sólo para valores de $a > 0.14$, se observa una diferenciación de ambas curvas, definiéndose un punto de equivalencia para $a=2$, que cabe asignarlo a la formación de una especie compleja del tipo $[M^{II}L_2]$, ya que en el medio aparece $Co^{II} (OH)_2$ sólido.

La curva correspondiente al Cu^{2+} parece indicar que este ión forma complejos más robustos que los anteriormente citados. En este caso, se observan dos puntos de equivalencia, para $a = 1$ y $a = 2$, asignables, respectivamente, a la formación de especies -

complejas de los tipos $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{\ddagger}$ y $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2]$. Se descarta, en principio el que para $a = 2$ se haya formado $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})]$, ya que se ha podido observar la formación de un precipitado de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_2$.

A. 1. 2. - Sistemas $[\text{M}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/2$

La valoración de L-H en presencia de iones M^{2+} puede conducir a una curva potenciométrica con puntos de equivalencia a cinco valores distintos de m (moles HO^- añadidos / mol de M^{2+} presente). La justificación de ello puede encontrarse en las reacciones que, en forma esquemática, se indican a continuación:



Las correspondientes curvas potenciométricas experimentales aparecen en la Figura 4.54.

La curva potenciométrica correspondiente al Fe^{2+} , presenta una zona de tampón bastante acentuada entre $m = 0.19$ y $m = 1.17$; y un punto de equivalencia claramente definido para $m = 2$, el cual (de acuerdo con todo lo expuesto anteriormente) puede asignarse a la formación de una especie compleja del tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]$.

En el caso del Co^{2+} , claramente no se observa inflexión alguna que pueda ser asignada a la formación de especie compleja alguna. Si acaso se insinúa la posibilidad de existencia de un punto de equivalencia para $m = 2$, el cual podría ser considerado como indicativo de la formación de la especie compleja $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ detectada en el sistema con $[\text{Co}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/1$. No obstante, a la vista de la Figura 4.54, no se puede afirmar inequívocamente que ocurra así.

La curva potenciométrica correspondiente al sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$ (Figura 4.54), es análoga a la del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$, presentando asimismo un sólo punto de equivalencia para $m = 2$, asignable a la formación de una especie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2]$.

A.2. - Cationes M^{3+}

Las curvas potenciométricas experimentales de valoración de L-H en presencia de M^{3+} , en disolución acuosa y relaciones estequiométricas $[M^{3+}]/[L-H] = 1/1$ y $[M^{3+}]/[L-H] = 1/2$ no indican la formación de especie compleja alguna.

5.4.1.3. - Métodos espectrofotométricos

A. - Método de Job

A.1. - Cationes M^{2+}

La aplicación del método de Job (63) a la determinación de la estequiometría de las especies complejas de los iones M^{2+} , formadas en fase disolución acuosa, ha resultado de utilidad para los iones Fe^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} .

El sistema $Fe^{2+}/L-H$ presenta una coloración azul marino intenso, en el que, a partir de la Figura 4.63, se ha podido detectar la existencia de un complejo de estequiometría definida por la relación $[Fe^{2+}]/[L-H] = 1/3$.

También en el sistema $Co^{2+}/L-H$ (de color naranja), se ha detectado la formación de una especie compleja de estequiometría $[Co^{2+}]/[L-H] = 1/3$.

A la vista de la figura 4.65 cabe sugerir la posibilidad de que en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$ tenga lugar la formación de dos especies complejas, cuya composición respondería a valores de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}]$ iguales a 1/1 y 1/3.

A.2. - Cationes M^{3+}

Sólo el Ti^{3+} parece formar en disolución acuosa, especies complejas detectables por el método de Job.

Cuando se opera con disoluciones $\text{Ti}^{3+}/\text{L-H}$ recién preparadas (Figura 4.66) se detecta la formación de una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$.

A medida que transcurre el tiempo, el punto de corte de las dos rectas, se va desplazando hacia valores más elevados de $[\text{L-H}]/([\text{L-H}] + [\text{Ti}^{3+}])$, estabilizándose a un valor de 0.66 para $t > 40$ horas. Dicho valor de 0.66 corresponde a la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$.

De acuerdo con lo anterior, se puede sugerir que en el sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L-H}$ se forma inicialmente un especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, la cual se va transformando lentamente (mediante una reacción de sustitución de agua coordinada por moléculas o iones de L-H) para formar la especie compleja de

relación $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$. La reacción no parece proseguir hacia la formación de complejos de relación estequiométrica más baja.

B. - Método de Yoe - Jones .

B.1. - Cationes M^{2+}

Las gráficas resultantes de aplicar el método de Yoe-Jones (67) - Figuras 4.69 y 4.70 - a los sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$ y $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$, confirman los resultados obtenidos por el método de Job; mientras que en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$, por el contrario , los resultados difieren totalmente. En este último caso (Figura 4.71), se puede observar la formación de una especie compleja que responde a la relación estequiométrica $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/2$.

B.2. - Cationes M^{3+}

A la vista de la Figura 4.72 se puede observar la formación de una especie compleja de Ti^{3+} , que responde a la relación estequiométrica $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$ que, según se ha indicado anteriormente, parece ser el producto final estable de la reacción entre el $\text{Cl}_3\text{Ti}^{\text{III}}$ y L-H , en disolución acuosa.

C. - Método de Harvey - Manning.

C.1. - Cationes M^{2+}

La aplicación del método de Harvey-Manning (Figuras 4.73 a 4.75) a los sistemas $M^{2+} / L-H$ ha permitido detectar la formación de especies complejas de Fe^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} , de estequiometría definida por la relación $[M^{2+}] / [L-H] = 1/2$. Además, se ha detectado otra especie compleja de Cu^{2+} , que responde a $[Cu^{2+}] / [L-H] = 1/1$.

C.2. - Cationes M^{3+}

Los resultados obtenidos para el sistema $Ti^{3+} / L-H$ aparecen en la Figura 4.76, a partir de la cual (mediante la relación de pendientes) se han detectado dos especies complejas que responden a valores de $[Ti^{3+}] / [L-H]$ iguales a 1/1 y 1/2.

5.4.1.4. - Especies complejas detectadas en disolución

A la vista de todo cuanto se ha expuesto hasta ahora en el apartado 5.4.1, se puede establecer que, como ya se había observado antes (4), la detección de diferentes especies complejas en un sistema dado, viene condicionada en buena parte por la naturaleza del método experimental empleado. Por todo ello, parece justificado el

utilizar distintas técnicas complementarias , tal y como se ha hecho en el presente trabajo. Los resultados obtenidos mediante dichas técnicas han permitido llegar a detectar las especies complejas que se indican en la Tabla 5.8 .

TABLA 5.8

ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DETECTADAS EN LOS SISTEMAS $M^{n+}/L-H$ EN MEDIO ACUOSO

Ión central	Relación estequiometrica ($[M^{n+}]/[L-H]$)		
	1/1	1/2	1/3
M^{2+}	+	-	-
Fe^{2+}	+	+	+
Co^{2+}	+	+	+
Ni^{2+}	+	+	-
Cu^{2+}	+	+	+
Zn^{2+}	+	-	-
Ti^{3+}	+	+	-
V^{3+}	-	+	-
Cr^{3+}	-	+	-
Fe^{3+}	+	+	-
Ga^{3+}	+	+	-

A la vista de la Tabla 5.8, se puede observar que todos los iones M^{2+} ensayados parecen formar especies complejas cuya estequiometría responde a un valor de $[M^{2+}]/[L-H] = 1/1$, las cuales pueden o no reaccionar con nuevas moléculas L-H para formar especies con relación estequiométrica $[M^{2+}]/[L-H]$ más pequeñas, tales como 1/2 y 1/3 (Fe^{2+} , Co^{2+} , y Cu^{2+}).

La especie compleja común a los iones M^{3+} ensayados es la que responde a la fórmula de $[M^{3+}]/[L-H] = 1/2$, aun cuando para Ti^{3+} , Fe^{3+} y Ga^{3+} , se han detectado otras cuya relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H] = 1/1$.

5.4.2. - Medio etanólico

5.4.2.1. - Métodos potenciométricos

A. - Cationes M^{2+}

Es obvio que la naturaleza del medio disolvente afecta a la fortaleza relativa de los ácidos disueltos en él, pero no al número de protones que pueda disociar un ácido monoprótico débil como L-H. En consecuencia, todo lo indicado en el apartado 5.4.1.2.A. resulta válido aquí, con la única salvedad de que los pH de equivalencia serán diferentes a los de la fase acuosa. Por consiguiente, los esquemas (5.21) y (5.22) serán igualmente utilizables para los sistemas $M^{2+} / L-H$ en disolución etanólica.

A. 1. - Sistemas $[M^{2+}]/[L-H] = 1/1$

Las curvas correspondientes de valoración de los sistemas $M^{2+}/L-H$, en medio etanólico, aparecen en la Figura 4.77 (Dada la baja solubilidad del $FeSO_4$ en etanol, no se ha podido estudiar el ión Fe^{2+}). Dichas curvas presentan, en todos los casos, una amplia zona de tampón, seguida de uno o más tramos ascendentes, que definen uno o varios puntos de equivalencia.

La comparación de la Figura 4.77 con la Figura 4.53 sugiere que las especies complejas formadas en medio etanólico son más estables y numerosas que en medio acuoso.

En la curva correspondiente al sistema $Co^{2+}/L-H$ se observan dos puntos de equivalencia, para $a = 1,66$ y $a = 2$ los cuales pueden asignarse a la formación de especies complejas de fórmulas simplificadas $[M_2^{II}L_3]^+$ y $[M^{II}L_2]$, respectivamente.

La curva potenciométrica de valoración del sistema $Ni^{2+}/L-H$, presenta un punto de equivalencia para $a = 2$, asignable a la formación de una especie compleja del tipo $[M^{II}L_2]$.

Para el sistema $Cu^{2+}/L-H$ se observan puntos de equivalencia para $a = 1$, $a = 2$, y $a = 2,33$. Dado que para valores de $a > 1$ se produce la precipitación de $Cu^{II}(OH)_2$, los citados puntos de equivalencia pueden ser asignados a la formación de

especies complejas en las que, prescindiendo de las moléculas de agua o de etanol coordinadas, pueden representarse por las fórmulas $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ ($a = 1$), $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2]$ ($a = 2$) y $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3]^-$ ($a = 2,33$).

En la curva correspondiente al sistema $\text{Zn}^{2+} / \text{L-H}$ se observan dos puntos de equivalencia para $a = 2$ y $a = 2,33$, asignables, respectivamente, a la formación de las especies complejas $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}_2]$ y $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}_3]^-$.

A.2.- Sistemas $[\text{M}^{2+}] / [\text{L-H}] = 1/2$

Las correspondientes curvas potenciométricas experimentales aparecen en la Figura 4.79. Dichas curvas presentan, en todos los casos, una zona de tampón, (menos amplia que la que se obtiene para los sistemas etanólicos con relación estequiométrica $[\text{M}^{2+}] / [\text{L-H}]$ igual a 1/1) seguida de uno o más tramos ascendentes que definen uno o varios puntos de equivalencia.

Analogamente a lo indicado en el apartado anterior, la comparación de la Figura 4.79 con su homóloga en medio acuoso (Figura 4.54) sugiere que las especies complejas formadas en los sistemas etanólicos de relación estequiométrica $[\text{M}^{2+}] / [\text{L-H}] = 1/2$, son más estables y numerosas que en medio acuoso.

A partir de la Figura 4.79 se puede observar que todas las curvas de valoración potenciométrica de L-H en presencia de

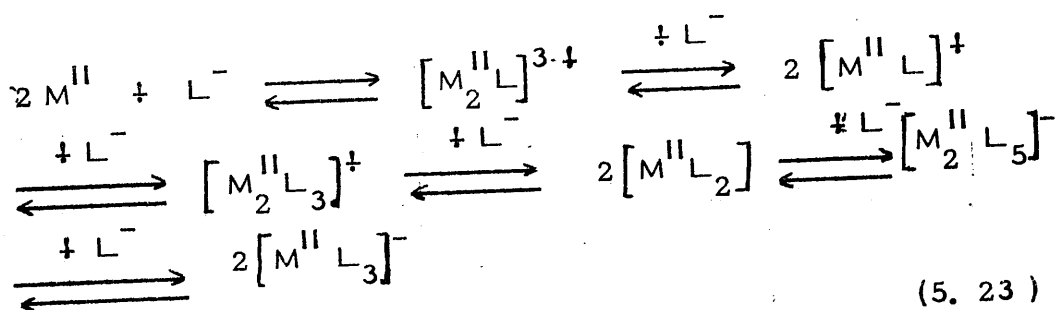
los iones inorgánicos ensayados (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) presentan un punto de inflexión para $m = 1.5$ el cual, de acuerdo con lo indicado en A.1.2., puede asignarse a la formación de una especie compleja que podría representarse, prescindiendo del agua coordinada, como $[\text{M}_2^{\text{II}}\text{L}_3]^+$. Por otra parte, las curvas potenciométricas correspondientes a los iones Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} presentan otro punto de inflexión para un valor de $m = 1$, el cual se puede asignar, según puede verse en el esquema (5.22) a la formación de una especie compleja que puede representarse simplificada por $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}]^+$. Cabe señalar igualmente, que los iones Co^{2+} y Ni^{2+} presentan además otro punto de equivalencia para $m = 2$, el cual podría ser asignado, según el esquema (5.22), a la formación de una especie compleja, bien del tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2]$ ó bien del tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})]$. Se estima, como más probable, que se haya formado la primera de las especies citadas, $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2]$. Esta suposición se basa en el hecho de que, en las curvas de valoración potenciométrica correspondientes a los sistemas $\text{M}^{2+}/\text{L-H}$ con relaciones estequiométricas $[\text{Co}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/1$ y $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, se ha obtenido un punto de inflexión para $a = 2$ que sugiere la formación de una especie compleja del tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2]$ según indica el esquema (5.21); mientras que allí no se detectó inflexión alguna que pudiera indicar la formación de una especie compleja del tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})]$.

A.3. - Resumen

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede observar que, a partir de las curvas de valoración potenciométri-

ca de L-H, en presencia de iones metálicos en disolución etanólica, se han podido identificar las especies complejas del tipo $[M_2^{II}L_3]^{\pm}$ y $[M^{II}L]$, para todos los iones divalentes ensayados; además, se ha podido detectar la presencia en las disoluciones de especies complejas del tipo $[M^{II}L]^{\pm}$, para todos los iones ensayados excepto para el Co(II). Asimismo, para el Cu(II) y el Zn(II), se ha podido identificar una especie en cada caso, del tipo $[M^{II}L_3]^{-}$.

A la vista de todo esto, se puede observar que, en realidad, la reacción de formación de complejos transcurre mucho más fácilmente en disolución etanólica que en fase acuosa, siendo asimismo mucho más estables, al parecer, las especies complejas formadas. En realidad, todas las especies que se han identificado parecen estar relacionadas unas con otras químicamente. Si se prescinde de las moléculas de agua coordinada, las citadas especies complejas se podrían relacionar entre sí mediante el siguiente esquema:



Con la excepción de las especies del tipo $[M_2^{II}L_5]^{-}$ todas las demás han sido detectadas, al menos en un caso.

En realidad, aun cuando a la vista de las ecuaciones (5. 23), (muy simplificadas, ya que se ha prescindido del agua de coordinación) da la sensación de que se trata de reacciones de adición de L al ión central, en realidad, debe tratarse de reacciones de sustitución de moléculas de agua por iones ligando, en las que el ligando podría actuar como monodentado o bidentado.

B. - Cationes M^{3+}

Todo lo indicado en el apartado 5.4.2.A. acerca de la semejanza entre las reacciones que tienen lugar en medio acuoso y en medio etanólico, para los cationes divalentes, debe ser válido también para los cationes trivalentes. Ahora bien, como ya se ha indicado anteriormente (apartado A.2), en medio acuoso no se ha observado potenciométricamente, la formación de especie compleja alguna de los iones M^{3+} . En consecuencia, se procedera a analizar aquí las posibles inflexiones que puedan presentar las curvas potenciométricas de valoración de L-H, en presencia de los iones M^{3+} , en medio etanólico.

B.1.- Sistemas con relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H]$ igual a 1/1

Las curvas potenciométricas de valoración de L-H en presencia de iones trivalentes en disoluciones etanólicas, en las cuales, la relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H]$ es igual a 1/1 se

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer y a la vista de la Figura 4,78 se puede establecer que en el caso de los iones Ti^{3+} , la aparición de un punto de inflexión para un valor de $a = 4$ se puede interpretar como debido a la formación del anión L^- y de hidróxido de titanio. Asimismo, aparece un punto de equivalencia para $a = 4.5$, el cual no encuentra justificación en el esquema indicado anteriormente, ya que la formación de iones ortotitanato (o metatitanato a partir de las anteriores) se produciría para $a = 5$.

En el caso de los iones V^{3+} no se observa la aparición de ningún punto de inflexión que pueda interpretarse como debido a la formación de alguna especie compleja.

Por el contrario, en el caso de los iones Cr^{3+} se observan tres puntos de equivalencia, para valores de a iguales a 1, 2 y 2.5; los cuales pueden ser asignados, respectivamente, a la formación de especies complejas tales como $[Cr^{III}L]^{2+}$, $[Cr^{III}L(OH)]^+$ y $[Cr^{III}L_2]^+$.

En el caso del $Fe(III)$, los puntos de equivalencia aparecen para valores de a iguales a 2.0; 2.5; y 3.0, los cuales pueden ser asignados a la formación de las especies complejas $[Fe^{III}L(OH)]^+$, $[Fe^{III}L_2]^+$ y $[Fe^{III}L_3]$, respectivamente.

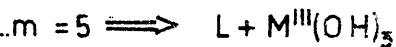
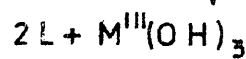
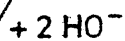
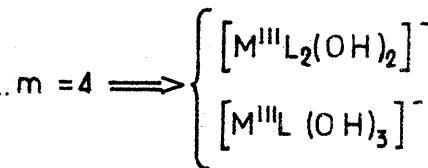
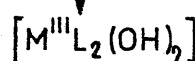
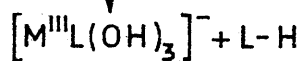
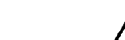
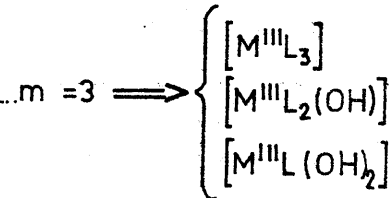
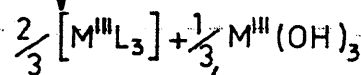
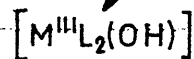
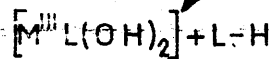
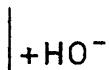
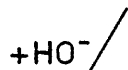
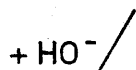
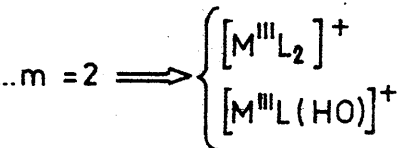
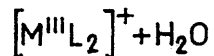
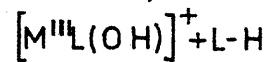
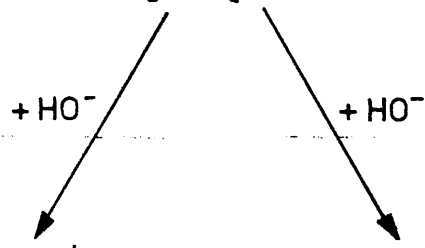
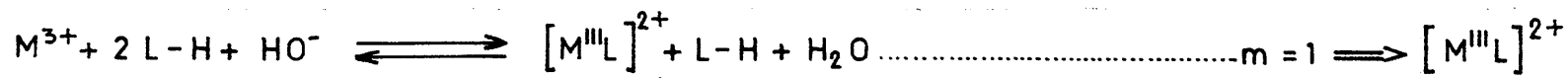
Para el $Ga(III)$, el comportamiento es idéntico al del $Fe(III)$, definiendose puntos de equivalencia para $a = 2.0$; $a = 2.5$;

y $a = 3/10$; , que corresponden a la formación de las especies complejas $[Ga^{III}L(OH)]^+$, $[Ga^{III}L_2]^+$, y $[Ga^{III}L_3]$, respectivamente.

De todo cuanto se acaba de exponer, se deduce, que los iones trivalentes, Ti^{3+} y V^{3+} , no parecen formar, en disolución etanólica, ninguna especie compleja detectable potenciométricamente, al igual que ocurría en disolución acuosa. Sin embargo, Cr^{3+} , Fe^{3+} y Ga^{3+} presentan cada uno de ellos, tres especies complejas diferentes, de las cuales son comunes a todos ellos las del tipo $[ML(OH)]^+$ y $[ML_2]^+$.

B. 2. - Sistemas con relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H]$ igual a $1/2$

Las curvas de valoración potenciométrica de L-H en presencia de los iones M^{3+} , en relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H]$ igual a $1/2$, pueden llegar a definir hasta cinco puntos de equivalencia diferentes, cuya justificación puede encontrarse en el siguiente esquema, en el que - como se ha hecho hasta ahora - se ha prescindido del agua coordinada:



Es de señalar que parece poco probable la formación de las especies hidroxicomplejas correspondientes a $m = 4$.

Teniendo en cuenta el esquema anterior, a la vista de las curvas potenciométricas de la Figura 4.80, se pueden observar para el Titanio, dos puntos de equivalencia correspondientes a unos valores de $m = 4$ y $m = 5$ que pueden asignarse respectivamente, a la formación de especies complejas del tipo $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_2]^-$ y a la destrucción de todas las especies complejas formadas para dar lugar a la aparición de el anión L^- en disolución y del hidroxido de titanio.

Como se ha indicado anteriormente, la formación de la especie compleja $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_2]^-$, no parece muy probable; sin embargo, no se ha encontrado, de momento, otra justificación posible para el punto de equivalencia que aparece para $m = 4$.

De manera análoga a lo indicado para los sistemas $\text{M}^{3+} / \text{L-H}$ en relación estequiométrica 1/1, la curva potenciométrica correspondiente al V^{3+} no presenta, tampoco en este caso, ningún punto de inflexión que pueda ser interpretado como debido a la aparición de especies complejas de vanadio.

En el caso de los iones Cr^{3+} , la curva de valoración potenciométrica, presenta dos inflexiones, una para $m = 2$ y otra para $m = 3$. A estos mismos valores de m , las curvas potenciométricas correspondientes al Fe (III) y Ga (III) presentan también puntos de equivalencia;

es decir, que las curvas de valoración de los sistemas $L-H / M^{3+}$, en relación estequiométrica $[M^{3+}] / [L-H] = 1/2$, en el caso de los cationes Cr^{3+} , Fe^{3+} y Ga^{3+} , presentan inflexiones a los mismos valores de m .

De acuerdo con el esquema (5.25) indicado anteriormente, la aparición de un punto de equivalencia para $m = 2$ se puede interpretar como debido, bien a la formación de una especie compleja del tipo $[ML_2]^+$ o bien a la formación de especies hidroxicomplejas del tipo $[ML(OH)]^+$; cualquiera de las dos realmente han sido identificadas en el sistema 1/1 y, por consiguiente, pueden considerarse como igualmente probables.

Para $m = 3$, serían posibles las especies $[ML_3]$, $[ML_2(OH)]$ y $[ML(OH)_2]$; esta última parece en principio, la menos probable de las tres.

5.4.2.2.- Métodos espectrofotométricos

5.4.2.2.1.- Cationes divalentes

A.- Método de Job

La aplicación del método de Job a la determinación de la relación estequiométrica $[M^{2+}] / [L-H]$ de las especies complejas

formadas en los sistemas $M^{2+} / L-H$ en disolución etanólica, ha permitido obtener las gráficas que aparecen en las Figuras 4.91 a 4.103, correspondientes a los cationes Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

En la Figura 4.91 se observa la gráfica que resulta al aplicar el método de Job a la determinación de la relación estequiométrica de la especie compleja de Fe (II) formada en disoluciones etanólicas muy diluidas. A la vista de dicha Figura, se puede observar que la relación estequiométrica $[Fe^{2+}] / [L-H]$ de las especies complejas formadas es, a todas las longitudes de onda de trabajo, igual a $1/2$.

En el caso del Co (II) (Figura 4.92) se observa la formación de especies complejas de estequiometrías definidas por una relación $[Co^{2+}] / [L-H]$ igual a $1/1$ y $1/3$, apareciendo esta última mucho mejor definida. Cabría pensar que realmente se pueda formar también la especie compleja de relación estequiométrica $[Co^{2+}] / [L-H] = 1/2$, aunque no aparezca definida, ya que la sustitución de las moléculas de agua de la sal hidratada o incluso de etanol, que puedan estar coordinadas al ión central, por iones o moléculas de L-H, ha de realizarse de un modo sucesivo, lo que supondría la formación de la especie compleja de relación estequiométrica $[Co^{2+}] / [L-H] = 1/2$, como intermedia entre la ya citada, de estequiometría $1/1$ y la especie compleja de relación estequiométrica $[Co^{2+}] / [L-H] = 1/3$.

También en este caso, de manera análoga a lo observado en medio acuoso, parece que la formación de las especies complejas tiene lugar mediante una cinética realmente lenta; lo que hace pensar por las razones anteriormente indicadas, que se produzca una oxidación de los iones Co^{2+} y que en la especie compleja formada en el equilibrio, el ión central sea el Co(III) y no el Co(II) inicialmente presente en la disolución.

En la Figura 4.93 se han representado los datos espectrofotométricos experimentales obtenidos para el sistema $\text{Ni}^{2+} / \text{L-H}$. A la vista de dicha representación se observa que en el sistema se forman dos especies complejas de estequiometrias claramente diferenciadas, las cuales responden a valores de relación estequiométrica $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{L-H}]$ igual a $2/1$ y $1/3$, respectivamente.

En el caso del sistema etanólico $\text{Cu}^{2+} / \text{L-H}$ (Figura 4.94) se llegan a definir hasta tres puntos de inflexión, que se pueden interpretar como indicativos de la existencia de tres especies complejas diferentes, a las cuales les corresponderían valores de la relación estequiométrica $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{L-H}]$ iguales a $2/1$, $1/1$ y $1/3$, respectivamente.

En el sistema etanólico $\text{Zn}^{++} / \text{L-H}$ (Figura 4.95) se ha detectado la formación de dos especies complejas, definidas por las relaciones estequiométricas $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{L-H}] = 1/1$ y $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{L-H}] = 1/2$.

B.- Método de Yoe-Jones

La aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la relación estequiométrica $[M^{2+}]/[L-H]$ de las especies complejas formadas en disolución etanólica, ha conducido a los resultados que aparecen representados en las Figura 4.104 a 4.108.

En el caso del Fe (II) la aplicación del método de Yoe-Jones conduce a la detección de una posible especie compleja de estequiometría definida por la relación $[Fe^{2+}]/[L-H] = 1/3$.

Para el sistema $Co^{2+} / L-H$ (Figura 4.105), la gráfica resultante de la aplicación del método de Yoe-Jones, presenta un punto de inflexión para $[Co^{2+}]/[L-H] = 1/3$. Esta misma estequiometría se puede observar en los sistemas $Ni^{2+} / L-H$ (Figura 4.106) y $Cu^{2+} / L-H$ (Figura 4.107).

En el caso del Zn(II) (Figura 4.108), el método de Yoe-Jones indica la formación de una especie compleja de relación estequiométrica $[Zn^{2+}]/[L-H]$ igual a $1/2$.

C.- Método de Harvey-Manning

La aplicación del método de Harvey-Manning a los sistemas etanólicos $M^{2+} / L-H$ ha permitido detectar en el caso del Fe(II) -

(Figura 4.114) la formación de una especie compleja de Fe (II) de relación estequiométrica $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{L-H}]$ igual a $1/2$.

Para el caso de los iones Co(II) (Figura 4.115) Ni(II) (Figura 4.116) y Cu (II) (Figura 4.117), se observa en todos los casos la formación de especies complejas definidas por la relación $[\text{M}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/3$.

En el caso del sistema $\text{Ni}^{2+} / \text{L-H}$ aparece igualmente un punto de inflexión para $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{L-H}] = 0.15$, el cual podría interpretarse como debido a la formación de una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{L-H}]$ igual a $1/5$, lo cual en principio no parece demasiado probable.

Asimismo, en el caso del Cu(II), aparte de la especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}]$ igual a $1/3$, se han detectado otras dos especies complejas; una, definida por la relación estequiométrica $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/2$ (ya detectada por otros métodos), y otra, de relación estequiométrica $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/4$, cuya existencia en principio, parece poco probable.

En el caso del Zn(II) (Figura 4.118) la aplicación del método de Harvey-Manning permite detectar dos posibles especies complejas; una, de relación estequiométrica $[\text{Zn}^{++}]/[\text{L-H}] = 2/3$ y otra, mediante la relación de pendientes, de relación estequiométrica $[\text{Zn}^{++}]/[\text{L-H}] = 1/1$.

5.4.2.2.2.- Cationes trivalentes

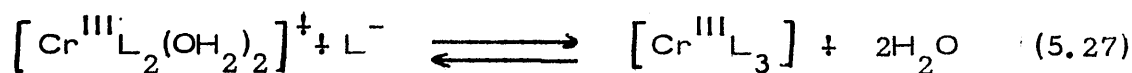
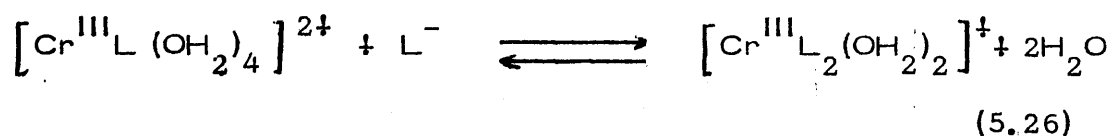
En el caso, de los cationes del tipo M^{3+} , al reaccionar con L-H en disoluciones etanólicas, la aplicación de los métodos espectrofotométricos de Job, Yoe-Jones y Harvey-Manning han conducido a los resultados que aparecen representados en las Figuras 4.96 a 4.103, 4.109 a 4.113 y 4.119 a 4.125, respectivamente, las cuales se discuten a continuación.

A.- Método de Job

La aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de las especies complejas de los iones M^{3+} , en el caso del Ti (III) (Figura 4.96) permite detectar la formación, en el medio, de una especie compleja de relación estequiométrica $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/1$. Esta misma relación estequiométrica se obtuvo para la especie compleja detectada al estudiar el sistema $V^{3+} / L-H$ (Figura 4.97).

La cinética de formación de los complejos de Cr(III) es lenta, pudiéndose detectar especies complejas de diferente estequiometría, en función del tiempo. Así, en la Figura 4.98, correspondiente a las disoluciones recién preparadas ($t \approx 0$), se observa la formación de una especie compleja definida por la relación estequiométrica $[Cr^{3+}]/[L-H] = 1/1$.

A las seis horas de haber preparado las disoluciones, ya se llega a definir una especie compleja de estequiometría $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L-H}]$ igual a $1/2$ (Figura 4.99). La reacción continúa para llegar a formar (t \approx 24 horas) una especie compleja de relación $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/3$ (Figura 4.100). Es de suponer que la primera especie compleja formada vaya evolucionando mediante una reacción de sustitución de moléculas de agua de la sal hidratada o de disolvente coordinado, por nuevos grupos L-H ó L , para dar lugar a las especies complejas de relaciones estequiométricas $1/2$ y $1/3$. Ello podría producirse de acuerdo con lo que se indica, como mera hipótesis, en las siguientes reacciones:



En el caso del sistema etanólico $\text{Fe}^{3+} / \text{L-H}$ (Figura 4.101) el método de Job conduce a la detección de una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$.

En el sistema $\text{Ga}^{3+} / \text{L-H}$, la estequiometría de las especies complejas formadas parece venir condicionada por el tiempo que transcurre entre la preparación del sistema y el tiempo de estudio espectrofotométrico. Así, para el caso de disoluciones recién prepa-

radas ($t \approx 0$ horas) (Figura 4.102) parecen detectarse dos especies complejas, una definida por la relación estequiométrica $[Ga^{3+}]/[L-H] = 1/1$ y otra de relación estequiométrica $1/2$; mientras que para tiempos mucho más elevados (concretamente, la absorbancia de las disoluciones llega a estabilizarse sólo cuando ha transcurrido un tiempo igual o superior a 162 horas) se observa únicamente la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación estequiométrica $[Ga^{3+}]/[L-H] = 1/3$. Es decir, que según esto, el sistema etanólico $Ga^{3+} / L-H$, parece comportarse de una manera análoga a como lo hace el sistema $Cr^{3+} / L-H$, por lo que las ecuaciones (5.26) y (5.27) pueden ser válidas igualmente para el sistema $Ga^{3+} / L-H$.

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, se puede observar que en el caso de los iones trivalentes, se han detectado en alguno de estos iones, especies complejas de estequiometría definida por valores de $[M^{3+}]/[L-H]$ iguales a $1/1$, $1/2$ y $1/3$. Sin embargo - mientras que para los iones Ti^{3+} y V^{3+} , las especies complejas estables, parecen ser las de relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H] = 1/1$, para los restantes iones trivalentes ensayados (Cr^{3+} , Fe^{3+} y Ga^{3+}) parecen ser los complejos de relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H] = 1/3$ los que parecen ser los productos finales estables de la reacción.

B. - Método de Yoe-Jones

La aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de las complejos detectados en disolución etanólica,

parece indicar, en el caso del Ti(III), la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}]$ igual a 1/4. Esto sólo puede ser aceptado con reservas, pero, de ser así, habría que considerar que L-H debería coordinarse como un ligando monodentado, estando las dos posiciones de coordinación restantes ocupadas o bien por iones cloruros o bien por moléculas de agua procedentes de la disolución acuosa de Cl_3Ti .

En el caso del sistema $\text{V}^{3+}/\text{L-H}$ aparece bien definida una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{V}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$.

La aplicación del método de Yoe-Jones al estudio del sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$ en medio etanólico, ha permitido detectar la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L-H}]$ igual a 1/2, mientras que para el caso del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ se ha detectado una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/3$.

En el sistema Ga^{3+} en medio etanólico se ha identificado una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Ga}^{3+}]/[\text{L-H}]$ igual a 1/2 (cuando se operó a $\lambda = 603\text{nm}$ y $\lambda = 633\text{nm}$), mientras que a 388 nm se ha detectado la formación de una especie compleja de relación estequiométrica aparentemente igual a 2/5.

C. - Método de Harvey - Manning

La aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de las especies complejas formadas en medio etanólico al reaccionar L-H con iones trivalentes del primer periodo de transición, parece indicar para el caso del Ti(III) (Figura 4.119) la formación de especies complejas de relación estequiométrica $[Ti^{3+}]/[L-H]$ iguales a 1/1 y 2/3.

En el caso del V(III), este método solo detecta la formación de una sola especie complejas de relación estequiométrica $[V^{3+}]/[L-H]$ igual a 1/1.

En el sistema $Cr^{3+} / L-H$ en medio etanólico, de manera análoga a lo indicado anteriormente al referirnos al método de Job, se pueden identificar, en función del tiempo, especies complejas de relaciones estequiométricas $[Cr^{3+}]/[L-H]$ iguales a 1/1, 1/2 y 1/3 (Figuras 4.121 a 4.123) la última de las cuales sería el producto final de la reacción.

En el sistema etanólico $Fe^{3+} / L-H$ se ha detectado la formación de dos especies complejas de relaciones estequiométricas $[Fe^{3+}]/[L-H]$ iguales a 1/4 y 3/1, respectivamente.

Por último, en el caso del Ga (III) se han detectado dos especies complejas de relación estequiométrica $[Ga^{3+}]/[L-H]$ igual a 1/1 y 1/2, respectivamente.

5.4.2.3.- Especies complejas detectadas en disolución etanólica

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas potenciométricas y espectrofotométricas ha permitido detectar las especies complejas que se indican en la Tabla 5.9.

En principio, las especies de estequiometrías definidas por los valores más altos (3/1) y más bajos (1/5) de $[M^{n+}]/[L-H]$, deben ser consideradas con reservas, debido a la propia naturaleza del método de Harvey-Manning. Prescindiendo de ellas, en la Tabla 5.9, se observa que algunos cationes forman especies complejas de estequiometrías iguales a 2/1, 2/3, 2/5 y 1/4, mientras que casi todos los cationes ensayados forman especies complejas de $[M^{n+}]/[L-H]$ iguales a 1/1 (excepción: Fe^{2+}), 1/2 (excepción: V^{3+}) y 1/3 (excepción: Ti^{3+} y V^{3+}).

Tanto si el L-H se coordina como tal, como si lo hace en forma de anión \underline{L}^- , es posible establecer una relación de tipo químico entre cada una de las especies complejas detectadas para un mismo catión; Es obvio señalar que si el ligando es el anión \underline{L}^- y si éste se coordina como bidentado, sólo podrían coordinarse un máximo de tres, para formar especies $[M^{II}L_3]^-$ y $[M^{III}L_3]$. Si se coordinase en forma de \underline{L}^- como ligando monodentado, prescindiendo de posibles impedimentos estéricos, podrían llegar a coordinarse hasta un máximo de seis, aún cuando no parece probable la formación de aniones complejos con carga negativa elevada. Por ello sería más razonable pensar en la posibilidad de que algunos de los ligandos se coordinasen como L-H molecular.

TABLA 5.9

ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DETECTADAS EN LOS SISTEMAS $M^{n+} / L-H$ EN MEDIO ETANOLICO

Ión Central	Relación estequiométrica ($M^{n+} / L-H$)								
	3/1	2/1	1/1	2/3	1/2	2/5	1/3	1/4	1/5
Fe^{2+}	-	-	-	-	+	-	+	-	-
Co^{2+}	-	-	+	+	+	-	+	-	-
Ni^{2+}	-	+	+	+	+	-	+	-	+
Cu^{2+}	-	+	+	+	+	-	+	+	-
Zn^{2+}	-	-	+	+	+	-	+	-	-
Ti^{3+}	-	-	+	+	+	-	-	+	-
V^{3+}	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Cr^{3+}	-	-	+	-	+	-	+	-	-
Fe^{3+}	+	-	+	-	+	-	+	+	-
Ga^{3+}	-	-	+	-	+	+	+	-	-

5. 5. - CONSTANTES DE ESTABILIDAD

De acuerdo con lo indicado en 4.3.3 , la determinación de las constantes de estabilidad de las diferentes especies complejas detectadas en los sistemas $M^{n+} / L-H$ en disolución acuosa o etanólica, se ha realizado mediante la aplicación de los métodos de Bjerrum (60) de Job (63) y de Yoe - Jones (67), obteniéndose los resultados allí indicados, los cuales se discuten a continuación

5. 5. 1. - Médo acuoso

A. - Método de Bjerrum

A partir de las Figuras 4.126 y 4.127 , se han calculado, para las constantes de estabilidad, K_i , los valores que se expresan en la Tabla 5.10

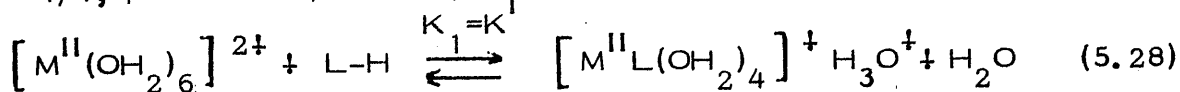
TABLA 5.10

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS $M^{n+} / L-H$ EN DISOLUCION ACUOSA (METODO DE BJERRUM)

Ión	K_1 (mol.l ⁻¹)	K_2 (mol.l ⁻¹)
Fe ²⁺	6'71.10 ⁶	2'70.10 ⁶
Co ²⁺	1'05.10 ⁵	—
Cu ²⁺	2'74.10 ⁶	2'24.10 ⁶

Conviene señalar que la aplicación de los diferentes métodos utilizados para la determinación de la relación estequiométrica de las especies complejas formadas en el sistema $M^{n+} / L-H$ en disolución acuosa, ha permitido poner de manifiesto en todos los casos, la formación de complejos con relaciones estequiométricas $[M^{2+}]/[L-H]$ iguales a 1/1, 1/2 y 1/3. Ahora bien, las curvas potenciométricas de valoración de L-H en presencia de los iones M^{2+} que aparecen en las Figuras 4.53 y 4.54, han mostrado la formación de especies complejas con uno y con dos aniones L^- coordinados a los iones Fe^{2+} y Cu^{2+} , y sólo una de Co^{2+} , conteniendo dos aniones L^- coordinados por ión central. No obstante, - en este último caso, la aplicación del método de Bjerrum a las citadas curvas potenciométricas de valoración, sólo ha permitido obtener - valores coherentes de pA^- y de \bar{n} , hasta $\bar{n} = 0.564$; por todo ello, en la Figura 4.127, sólo se ha podido leer el correspondiente valor del pK_1 (a partir del cual se ha calculado K_1), pero no el de pK_2 .

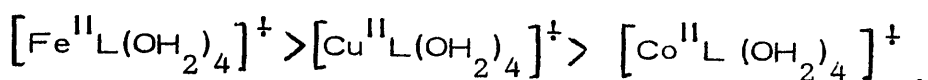
Las constantes de estabilidad K_1 , como es sabido, - coinciden con la constante de equilibrio, K_1 , del proceso de formación de las especies complejas de relación estequiométrica $[M^{2+}]/[L] = 1/1$, pues dicho proceso puede representarse según:



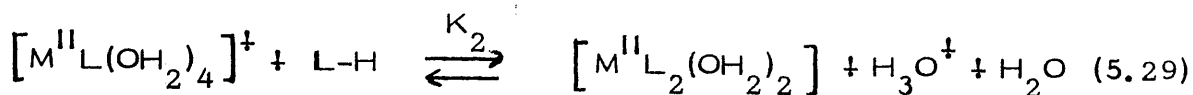
A la vista de la Tabla 5.10, se puede observar que K_1 toma valores comprendidos entre 1.05×10^5 , para el $[Co^{II}L(OH_2)_4]^+$,

y 6.71×10^6 para el $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH}_2)_4]^{\ddagger}$; estos valores son del orden de cien veces superiores a los determinados por Mora (47) para los K_1 de los complejos de Fe^{2+} y Cu^{2+} con el 4-amino-5-nitroso-uracilo.

Dado que, como es bien sabido, $\Delta G = -RT \ln K$, y como $K_1 = K$, se puede establecer que la estabilidad termodinámica de las especies complejas $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH}_2)_4]^{\ddagger}$ detectadas en disolución, decrece en el orden:

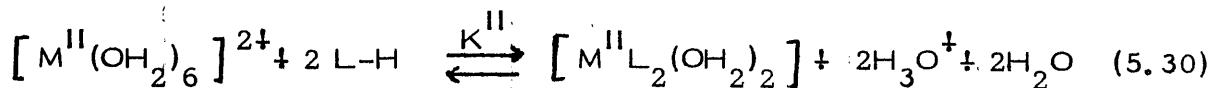


Las especies complejas neutras $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$ se formarían, según:



Y, para los iones centrales Fe^{2+} y Cu^{2+} , las constantes de estabilidad, K_2 , son, respectivamente, 2.70×10^6 y 2.24×10^6 ; estos valores son, asimismo, del orden de cien veces superiores a los encontrados por Mora (47), para las especies complejas $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$ y $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$, con el ligando ya indicado.

Por otra parte, dado que la formación de las especies complejas $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$, puede representarse por la ecuación:



podrá escribirse que :

$$K^{II} = K_1 \cdot K_2 \quad (5.31)$$

En consecuencia, las constantes de equilibrio, K^{II} , de los procesos de formación de las especies complejas $[M^{II}L_2(OH_2)_2]$ según (5.30), toman los valores de : 1.82×10^{13} , para $[Fe^{II}L_2(OH_2)_2]$ y de 6.14×10^{12} , para $[Cu^{II}L_2(OH_2)_2]$. Esto sugiere que dichas especies complejas son muy estables, especialmente la primera de ellas, cuya formación -en efecto- tiene lugar en forma instantánea, dando lugar a la aparición de cristales tabulares, de un color azul intenso, estables a temperatura ambiente durante tiempo ilimitado.

B. - Método de Job

A fin de comparar los valores potenciométricos de las constantes de estabilidad de las especies complejas detectadas en disolución acuosa, se procedió al cálculo de las mismas, mediante la utilización del método de Job. Dicho método sólo ha sido aplicado al caso de especies complejas de estequiometría definida por la relación $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$, únicas a las que es aplicable, y sólo en el caso en que el cociente entre la absorbancia experimental y la absorbancia máxima (correspondiente al valor definido por el punto de corte de las tangentes, en $[M^{n+}]/[M^{n+}] + [L-H] = 0.5$) esté comprendido entre 0.7 y 0.9. De ésta forma, se obtuvieron los valores de K_1 que aparecen en la Tabla 4.68.

A la vista de la citada Tabla 4.68, se puede observar que, para la especie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH}_2)_4]^+$, $K_1 = 1'85 \times 10^7$. Este valor viene a ser casi unas tres veces superior al encontrado para el K_1 , al aplicar el método de Bjerrum a la correspondiente curva potenciométrica de la Figura 4.53. Las causas de tal diferencia - pueden ser, fundamentalmente, dos; por una parte, el hecho de que las curvas de valoración potenciométrica se obtuvieron en un medio de fuerza iónica controlada (0'1M de NO_3K), mientras que en las disoluciones utilizadas para la aplicación del método de Job, no se controló la fuerza iónica; por otra parte, la naturaleza de los dos métodos antes aludidos es esencialmente diferente, lo que, obviamente, afecta a la sensibilidad de los mismos.

Por otra parte, en la Tabla 4.68, se indica el valor de K_1 para la especie compleja de Ti^{3+} , de relación estequiométrica $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, la cual sólo fué detectada espectrofotométricamente. El valor de K_1 , en este caso, es $1'96 \times 10^3$, lo que sugiere que se trata de un complejo débil; esta podría ser la causa de que no haya sido detectada por técnicas potenciométricas. Ahora bien, esto último podría ser también debido al hecho de que L-H se coordinase como tal, y no como anión L^- , al ión Ti^{3+} .

C. - Método de Yoe-Jones

Como ya se ha indicado en el apartado anterior, el método de Job sólo es aplicable al caso de especies complejas de relación estequiométrica $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$. Para el caso de complejos con relaciones estequiométricas inferiores, se puede aplicar el método de Yoe-Jones el cual, al igual que el método de Job, sólo es aplicable cuando la relación A_{exp} / A_{max} , en la que A_{exp} es la absorbancia experimental y A_{max} , la definida por el punto de cruce de las tangentes a las ramas de la curva experimental, está comprendida entre 0'7 y 0'9.

Si el cociente A_{exp} / A_{max} es mayor que 0'9 hay una gran incertidumbre, pues errores pequeños en las medidas de A_{exp} y A_{max} se convierten en grandes errores de K_i . Por otra parte - el que A_{exp} / A_{max} sea menor de 0'7 indica que el complejo está disociado, con lo cual el trazado de las tangentes, cuya intersección da la estequiometría de la especie compleja, es difícil, y en consecuencia se puede llegar a resultados erróneos.

Teniendo en cuenta las limitaciones apuntadas, la aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas detectadas en medio acuoso, ha conducido a la obtención de los datos que figuran en la Tabla 4.69.

A la vista de dicha tabla se observa que la especie compleja de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/2$ presenta una $K_2 = 3.18 \times 10^6$, valor que es algo superior al encontrado potenciométricamente para $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$. Si se tiene en cuenta que en este último caso se operó con fuerza iónica constante, mientras que no se controló la de las disoluciones utilizadas en el método espectrofotométrico, no parece aventurado pensar que, en ambos casos, el ligando se coordine en forma aniónica, y que se trate de la misma especie compleja.

Para el Ti^{3+} , se ha detectado, en disolución acuosa, una especie compleja de relación estequiométrica $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$, cuya constante de estabilidad, K_2 , es igual a 8.58×10^6 (Tabla 4.69); este valor es sensiblemente superior al indicado para la especie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$.

Dado que para las especies complejas de Ti^{3+} , de estequiometría definida por las relaciones $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}]$ iguales a 1/1 y a 1/2, K_1 y K_2 toman, respectivamente, los valores que se indican en las Tablas 4.68 y 4.69, se puede deducir fácilmente que la constante de equilibrio del proceso de formación de la especie compleja definida por la relación estequiométrica

$[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$, es $K^{\text{II}} = 1.68 \times 10^{10}$, valor que es del orden de quinientas a mil veces inferior a la K^{II} de formación de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$, ya citada.

Por otra parte, en la Tabla 4.69, se observan los valores encontrados para las K_3 de las especies complejas de relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H] = 1/3$, de Fe^{2+} y de Co^{2+} , de las cuales es la primera casi diez veces superior a la segunda.

5.5.2. - Medio etanólico

A. - Método de Bjerrum

A partir de las Figuras 4.128 y 4.129, se han calculado las constantes de estabilidad K_1 y K_2 que se expresan en la Tabla 5.11, para las especies iónicas de los tipos $[M^{II}L(OH_2)_4]^+$ y $[M^{II}L_2(OH_2)_2]$, así como para $[Cr^{III}L_2(OH_2)_2]^+$, donde M^{II} corresponde a los cationes divalentes que se expresan en dicha Tabla.

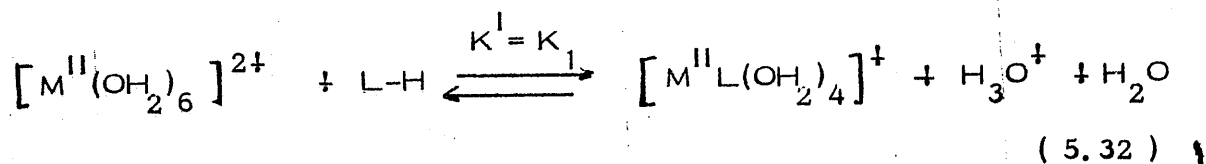
A la vista de la Tabla 5.11, se puede observar que K_1 , toma valores comprendidos entre 2.70×10^6 y 4.34×10^8 . Si se comparan estos valores con los obtenidos en la fase acuosa (Tabla 5.10), se puede ver que la estabilidad de las especies en ambas fases, es mucho mayor en medio etanólico, ya que el valor de K_1 , en este último medio, es entre casi ochenta y doscientas veces superior que al encontrado para Co^{2+} y Cu^{2+} , respectivamente, en fase acuosa.

TABLA 5.11

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS
DETECTADAS EN DISOLUCION ETANOLICA (METODO DE BJERRUM)

Ión	K_1 (mol.l ⁻¹)	K_2 (mol.l ⁻¹)
Co ²⁺	8'00.10 ⁶	5'40.10 ⁵
Ni ²⁺	2'70.10 ⁶	8'54.10 ⁵
Cu ²⁺	4'34.10 ⁸	2'15.10 ⁹
Zn ²⁺	9'61.10 ⁶	1'43.10 ⁷
Cr ³⁺	—	1'70.10 ⁹

Dado que, como ya se ha indicado antes, $K_1 = K^I$, a partir de los valores de K_1 que aparecen en la Tabla 5.11, se ha calculado la variación de energía libre, ΔG , que tiene lugar en el proceso:



encontrándose para la misma los valores que se indican en la Tabla 5.12

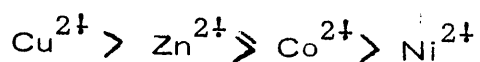
TABLA 5.12

ENERGIA LIBRE DE FORMACION DE LAS ESPECIES COMPLEJAS

$[M^{II}\text{L}(\text{OH}_2)_4]^+$ EN MEDIO ETANOLICO

Ión Central	ΔG Kcal. mol ⁻¹
Co ²⁺	- 9'4
Ni ²⁺	- 8'8
Cu ²⁺	-11'8
Zn ²⁺	- 9'5

A la vista de la Tabla 5.12, se observa que el proceso (5.32) es, en todos los casos indicados, termodinamicamente espontáneo, decreciendo la probabilidad termodinámica - y, en consecuencia la estabilidad de la especie $[M^{II}L(OH_2)_4]^{\ddagger}$ formada - en el orden



Por otra parte, los valores de K_2 encontrados para las especies complejas del tipo $[M^{II}L_2(OH_2)_2]$, varían entre 5.40×10^5 para $[Co^{II}L_2(OH_2)_2]$, y 2.15×10^9 , para el $[Cu^{II}L_2(OH_2)_2]$. Este último valor es del orden de mil veces superior al correspondiente a la fase acuosa.

Si se representa $\log K_1$ en función de la inversa del radio corregido (r^*) del ión central anhidro, se obtienen las Figuras 5.14 y 5.15. En la primera de ellas se ha representado $\log K_1 = f(1/r^*)$ y en la segunda, $\log K_2 = f(1/r^*)$.

En la Figura 5.14, se observa que al pasar del $Co^{2\ddagger}$ al $Ni^{2\ddagger}$, $\log K_1$ decrece en forma notable, en lugar de aumentar, como cabría esperar si se tratara en ambos casos de campos octaédricos, debido al aumento de estabilidad previsible, de acuerdo con la energía de escisión de los orbitales d por acción del campo ligando.

Sin embargo, al pasar del $Ni^{2\ddagger}$ al $Cu^{2\ddagger}$ si se observa un notable aumento del valor del $\log K_1$, como cabía esperar. El hecho

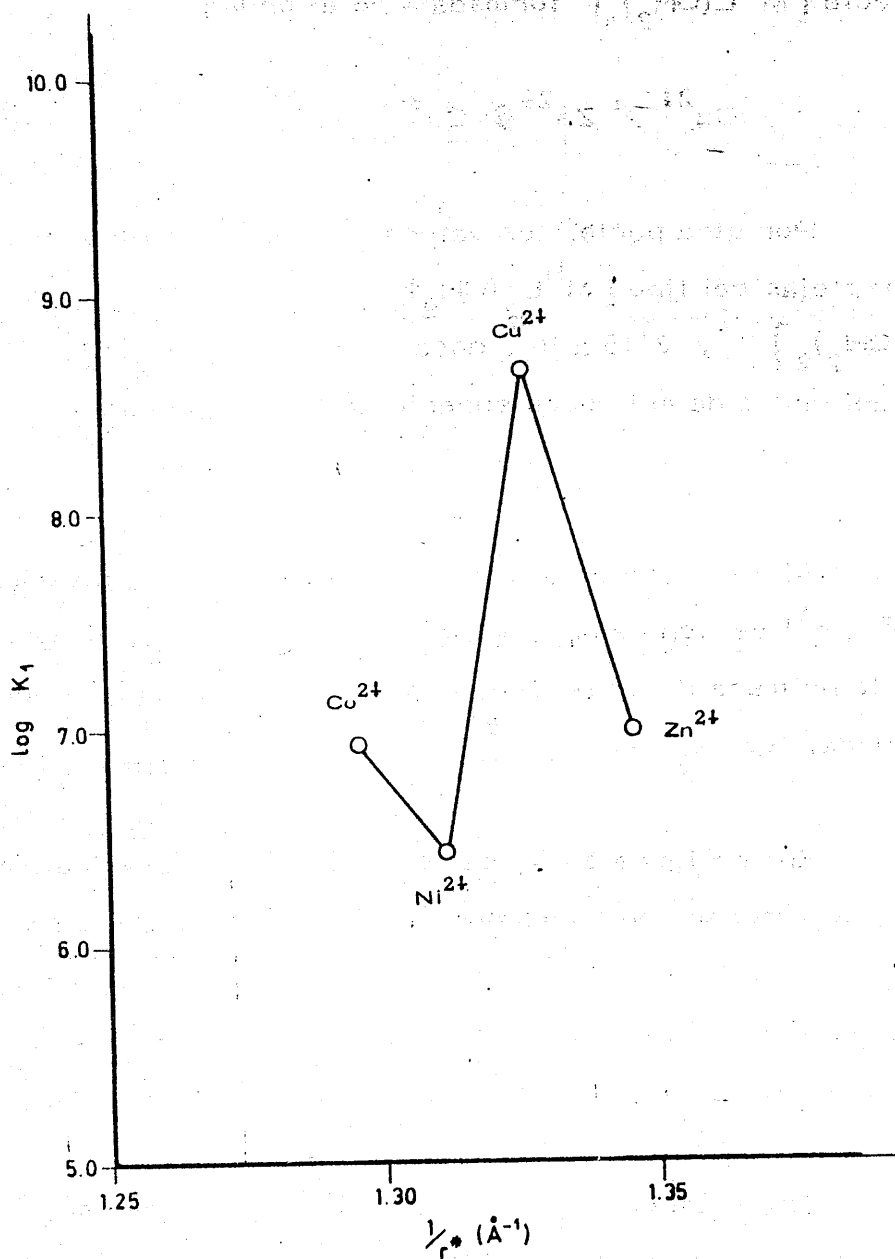


FIGURA 5.14. - Variación del logaritmo de la constante de estabilidad, K_1 , en función de la inversa del radio corregido del ión central anhidro.

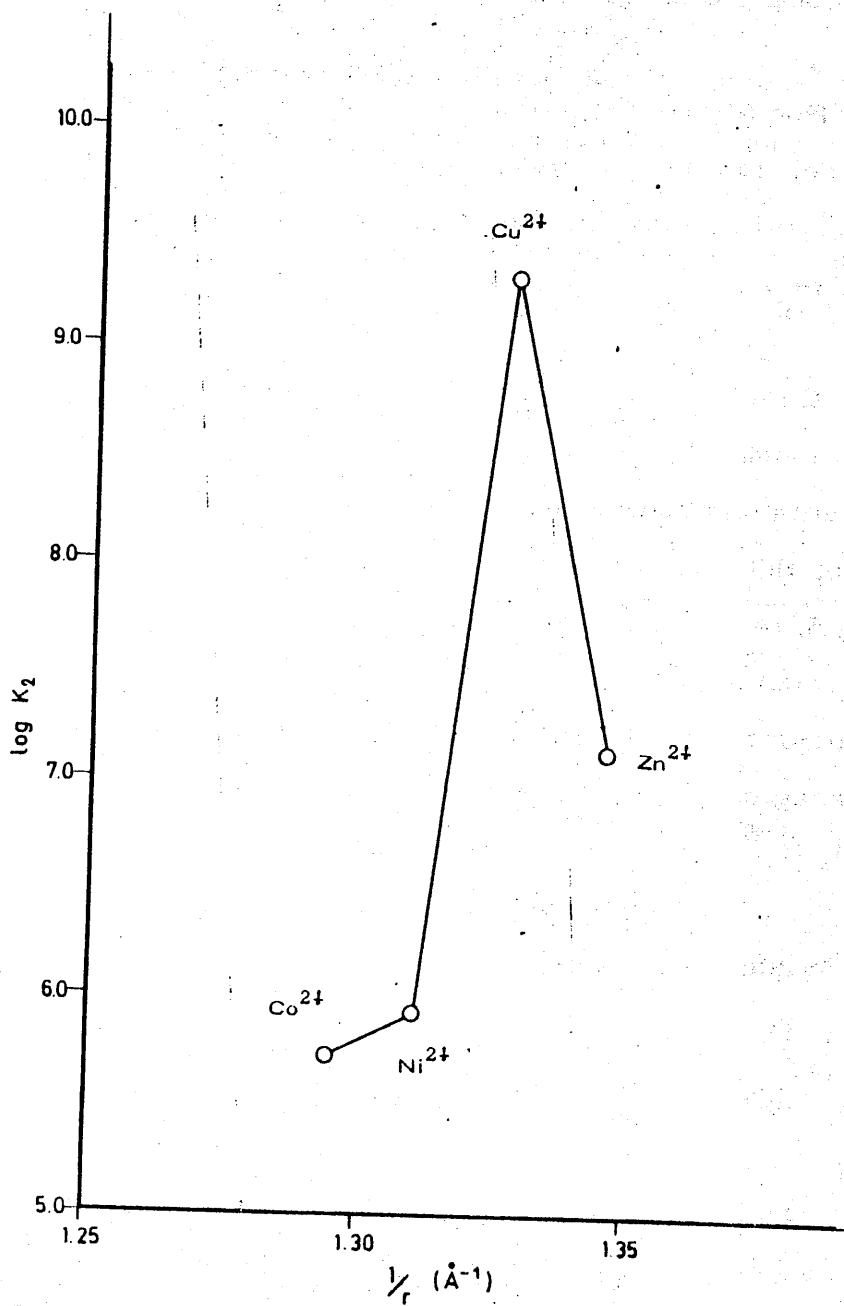


FIGURA 5. 15. - Variación del logaritmo de la constante de estabilidad, K_2 , en función de la inversa del radio corregido del ión central anhidro

de que el citado aumento sea tan excesivamente grande (Figura 5.14) se debiera, muy probablemente al hecho de que el valor del $\log K_1$ correspondiente al complejo de Ni^{2+} sea excesivamente pequeño.

Por último, en la Figura 5.14 se observa un nuevo descenso del valor del $\log K_1$, al pasar del Cu^{2+} al Zn^{2+} , descenso perfectamente lógico, si se tiene en cuenta que el Zn^{2+} presenta una configuración $(t_{2g})^6 (e_g)^4$.

En el presente trabajo no se ha podido detectar, en medio etanólico, la formación del complejo $[Mn^{II}L(OH_2)_4]^+$, en el cual el ión central presenta una configuración electrónica $(t_{2g})^3 (e_g)^2$, ni, en consecuencia, determinar su $\log K_1$. Por ello, no es posible trazar en la Figura 5.14, la recta teórica que uniría los valores de $\log K_1$ correspondientes a $[Mn^{II}L(OH_2)_4]^+$ y $[Zn^{II}L(OH_2)_4]^+$, sobre la que estarían situados los valores de los logarimos de las constantes de estabilidad corregidas (en la aportación debida a la acción estabilizante del ligando), K_1^* , de las especies complejas detectadas potenciométricamente. No obstante, a la vista de la citada Figura 5.14 se puede sugerir que los valores de $\log K_1$ de $[Co^{II}L(OH_2)_4]^+$ y $[Cu^{II}L(OH_2)_4]^+$ están de acuerdo con los que cabía esperar, con respecto a $[Zn^{II}L(OH_2)_4]^+$ para campo octaédrico. Por el contrario, el valor de $\log K_1$, correspondiente al complejo de Ni^{2+} parece ser anormalmente bajo, lo que sugiere que, en este caso, pueda tratarse de un complejo tetraédrico, en el cual el ligando se ha coordinado en forma de anión, \underline{L}^- , al ión central, para dar posiblemente un ión

del tipo $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH}_2)_2]^{\ddagger}$, si lo hace como ligando bidentado, o bien del tipo $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH}_2)_3]^{\ddagger}$, si $\underline{\text{L}}$ se coordina como ligando monodentado.

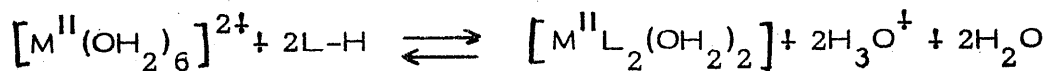
La representación de $\log K_2 = f(1/r^*)$, Figura 5.15, conduce a una gráfica análoga a la de la Figura 5.14 con la diferencia de que el valor de $\log K_2$ es, para el $\text{Ni}^{2\ddagger}$, algo superior al correspondiente al $\text{Co}^{2\ddagger}$. No obstante, si se tiene en cuenta la gran diferencia entre los valores de $\log K_2$ correspondientes al $\text{Ni}^{2\ddagger}$ y $\text{Cu}^{2\ddagger}$, no se puede descartar que el $\text{Ni}^{2\ddagger}$ presente, también en este caso, coordinación tetraédrica.

Por otra parte, a partir de los valores de \underline{K}_1 y de \underline{K}_2 que se indican en la Tabla 5.11, se han calculado las constantes de equilibrio, $\underline{K}^{\text{II}}$, de los procesos de formación de las especies complejas $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH}_2)_2]$, obteniéndose para las mismas los valores que se expresan en la Tabla 5.13; en la cual se observa que $\underline{K}^{\text{II}}$ varía entre $2,31 \times 10^{12}$ para el complejo de $\text{Ni}^{2\ddagger}$ y $9,33 \times 10^{17}$, para el de $\text{Cu}^{2\ddagger}$.

A partir de los valores de $\underline{K}^{\text{II}}$, se han calculado las variaciones de la energía libre, ΔG , de formación de dichas especies complejas $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH}_2)_2]$, referidas a 25°C , encontrándose para las mismas los valores que se expresan en la ya citada Tabla 5.13.

TABLA 5.13

CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL PROCESO :



Ión Central	K^{II}	ΔG Kcal. mol ⁻¹
Co ²⁺	4.32×10^{12}	-17.2
Ni ²⁺	2.31×10^{12}	-16.9
Cu ²⁺	9.33×10^{17}	-24.5
Zn ^{II}	1.37×10^{14}	-19.3

A la vista de los valores de ΔG que se indican en la Tabla 5.13, se puede deducir que la formación de las especies complejas $[M^{II}L_2(\text{OH}_2)_2]$ de Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺, en medio etanólico, transcurre en forma termodinámicamente espontánea, correspondiendo la máxima estabilidad termodinámica al complejo de cobre, decreciendo para el zinc, para el cobalto y por último, para el níquel, que es el que forma el complejo menos estable; es decir, en el mismo orden que lo hace para las especies $[M^{II}L(\text{OH}_2)_4]^{+}$.

Al comparar los valores de ΔG de las Tablas 5.12 y 5.13, se deduce fácilmente, una mayor probabilidad termodinámica de que (en medio etanol y en las condiciones experimentales en que se ha operado) se forme, predominantemente, la especie compleja $[M^{II}L_2(OH_2)_2]$, pudiendo considerar a la $[M^{II}L(OH_2)_4]^{\ddagger}$ como una especie intermedia en el proceso de formación del complejo citado en primer lugar.

B. - Método de Job

Los valores de K_1 obtenidos para las especies complejas con relación estequiométrica $[M^{n+}]/[L-H] = 1/1$, en medio etanólico, aparecen en la Tabla 4.75, en la que se observa que la única especie compleja de este tipo, conteniendo un ión central M^{2+} , ha sido la correspondiente al Zn^{2+} , para el cual se obtiene un valor casi dos mil veces inferior al obtenido a partir de las curvas potenciométricas de valoración. Por la propia naturaleza del método de Job, el valor de K_1 obtenido para el complejo de Zn^{2+} debe ser tomado con reserva.

En cuanto a las especies complejas conteniendo iones M^{3+} , en relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H] = 1/1$, K_1 toma valores comprendidos entre 1.98×10^3 y 6.48×10^4 . Independientemente de los valores absolutos de K_1 , a la vista de la Tabla 4.75, se puede observar que, entre los complejos de este tipo detectados, el más débil es el de Cr^{3+} , seguido del de Ga^{3+} del de Ti^{3+} y, por último, del V^{3+} que es el más estable. Esto está de acuerdo con las observaciones realizadas

al estudiar la estequiometría de las especies complejas formadas, en los sistemas $M^{3+} / L-H$, en medio estancónico. En el sistema $Cr^{3+} / L-H$ se identifica, para las disoluciones recién preparadas ($t \approx 0$), una especie compleja de relación estequiométrica $[Cr^{3+}] / [L-H] = 1/1$. A las seis horas sólo se detecta la especie compleja de relación estequiométrica $[Cr^{3+}] / [L-H] = 1/2$, que se transforma en otra de $[Cr^{3+}] / [L-H] = 1/3$, para $t \approx 24$ horas.

En el caso del Ga^{3+} , la formación de la especie $[Ga^{3+}] / [L-H] = 1/3$, requiere, al menos, 162 horas.

El V^{3+} sólo parece formar una especie compleja cuya estequiometría responde a $[V^{3+}] / [L-H] = 1/1$, sin que, por ninguno de los métodos utilizados, se haya podido detectar ninguna otra especie compleja.

C. - Método de Yoe-Jones

Los valores de K_2 y K_3 obtenidos al aplicar el método de Yoe-Jones, en las condiciones exigidas por el mismo, se expresan en la Tabla 4.76.

Dichos valores de K_2 , para los complejos de Zn^{2+} y Cr^{3+} son notablemente inferiores a los encontrados potenciométricamente.

Si se comparan, los valores de K_2 correspondientes a Zn^{2+} , Cr^{3+} y Ga^{3+} , se puede sugerir que el complejo de Zn^{2+} , de relación estequiométrica $[M^{n+}]/[L-H] = 1/2$, es menos estable que los correspondientes complejos de los iones trivalentes Cr^{3+} y Ga^{3+} , siendo el más estable el de este último ión.

Por otra parte, en la Tabla 4.76 se observa que K_3 presenta valores muy elevados (entre 5.95×10^8 y 5.21×10^9), para los complejos con $[M^{n+}]/[L-H] = 1/3$ de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} .

Ahora bien, si se supone que estas especies complejas corresponden a las fórmulas $[M^II L_3]^-$ ó $[M^III L_3]$, existiría un fuerte impedimento estérico entre los ligandos aniónicos L^- coordinados como bidentados al ión central. Cabe pensar entonces en que tres ligandos lo estén como monodentados, ocupando otras tantas posiciones de coordinación, estando las tres restantes ocupadas por otras especies presentes en el sistema.

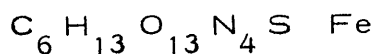
Por otra parte, conviene señalar que no ha podido ser obtenida ninguna especie compleja $[M^II L_3]^-$ ó $[M^III L_3]$ en fase sólida.

5.6.- ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES, EN MEDIO ACUOSO, ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H

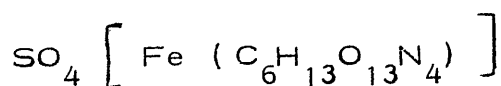
5.6.1.- Ión Fe^{2+}

Como ya se ha indicado en 4.4.1, la fase sólida formada en el sistema $Fe^{2+}/L-H$, en medio acuoso, está constituida por - escamas de color azul-marino brillante, muy solubles en agua, lo que sugiere que se trate de una sustancia de tipo iónico.

El análisis químico de dicho sólido (Véase 4.4.1, A) ha permitido establecer para el mismo, la fórmula empírica .

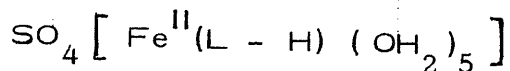


Dado que el 22.71 % , en peso, del sólido corresponde a iones SO_4^{2-} , precipitables de su disolución acuosa en forma de $SO_4 Ba$, se puede establecer que la fase sólida está constituida por el sulfato de una especie compleja de hierro, la cual podría representarse, en principio, como



Ahora bien, hay que tener en cuenta que todo el carbono y todo el nitrógeno ha de proceder de L-H, mientras que los 13 átomos

de oxígeno y los 13 átomos de hidrógeno, pueden estar tanto formando parte de moléculas de agua coordinadas, como de \underline{L}^- o $L-H$, asimismo coordinados. Por otra parte como el número de coordinación más frecuente para el Fe^{2+} es $n = 6$, cabría sugerir, en principio, que la fase sólida pueda estar constituida por :



en la cual el ligando $L-H$ se comporte como monodentado.

Con el fin de obtener alguna información de tipo estructural acerca del catión complejo, se obtuvieron los espectros de absorción de la sustancia objeto de estudio, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta (Figura 4.130) y del visible (Figura 4.131).

En la Figura 4.130, se observa que en la zona del ultravioleta, aparecen cuatro bandas de absorción, con máximos a 198 nm, 227 nm, 255 nm (hombro) y 317 nm.

La banda de absorción con máximo a 198 nm. corresponde a la del tipo E (89) que presenta $L-H$ a 203 nm, y que fué asignada a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$. Asimismo, la banda con máximo a 227nm, corresponde a la banda de tipo K (89) que presenta $L-H$ a 223 nm.

La banda que, en forma de hombro, presenta un máximo de absorción a 255 nm, puede corresponder a la banda que, en forma de hombro, presenta el $SO_4 [Fe^{II}(OH_2)_6]$, a igual longitud de onda.

La banda con máximo de absorción a 317 nm corresponde a la que presenta L-H a 326 nm, la cual es asignable a una transición $n \rightarrow \pi^*$.

En la Figura 4.131 se aprecia, en la zona del visible, una banda, con máximo de absorción a 593 nm. Aún teniendo en cuenta que L-H libre, en disolución, presenta una banda, con máximo de absorción a 556 nm, la máxima absorbancia observada para dicha banda, utilizando una disolución acuosa 10^{-3} M de L-H, es del orden de 0.2. Este valor es muy inferior al de 0.36 correspondiente a una disolución 10^{-3} M de la especie compleja sólida. En consecuencia, la citada banda, con máximo a 593 nm, puede ser asignada a la transición ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, en un complejo octaédrico de Fe^{2+} con alto spin. De acuerdo con dicha asignación, puede calcularse fácilmente la energía de escisión, Δ_o , de los orbitales d en un campo octaédrico de ligandos, habiendo encontrado para el mismo, el valor de

$$\Delta_o = 16.863 \text{ cm}^{-1}$$

el cual es notablemente superior al de 10.500 cm^{-1} (92) del hexaacuocomplejo de Fe^{2+} ; pero, por supuesto, muy inferior al de 33.000 cm^{-1} (96) de la transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ en el complejo $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ de bajo spin. A la vista de ello, cabe sugerir que el complejo de Fe^{2+} formado en el sistema $Fe^{2+}/L-H$, en medio acuoso, y aislado en fase sólida, presenta simetría octaédrica y spin alto.

Como se ha indicado anteriormente (Apartado 4.4.1.F), la susceptibilidad magnética experimental es $\chi = 23.071 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. g}^{-1}$.

Considerando que la fase sólida estuviese constituida por $\text{SO}_4 \left[\text{Fe}^{\text{II}} (\text{L-H}) (\text{OH}_2)_5 \right]$, (cuyo peso molecular es de 427'5) se ha calculado (81) la susceptibilidad magnética corregida, para el ión central, la cual, en este caso es :

$$\chi'_M = \chi_M \frac{1}{2} \chi_d = 9981'09 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. mol}^{-1}$$

A partir de χ'_M , y teniendo en cuenta que (81) el momento magnético se puede calcular mediante la expresión:

$$\mu = 2'84 \sqrt{\chi'_M \cdot T} \quad (5.33)$$

se llega fácilmente, al valor de

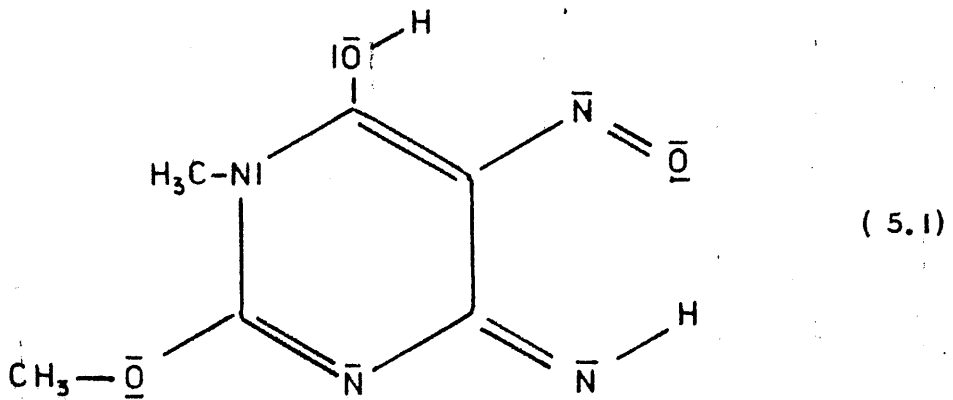
$$\mu = 4'89 \text{ M. B.}$$

Este valor obtenido por nosotros, a partir de χ'_M es muy próximo al valor calculado (81) de $\mu = 4'90 \text{ M. B.}$, y algo inferior a los encontrados experimentalmente (entre 5'10 y 5'70 M. B.) para los complejos de Fe^{2+} , de alto spin. En consecuencia, las medidas magnéticas vienen a confirmar los resultados obtenidos a partir del espectro electrónico de la fase sólida disuelta en agua, en el sentido de que se trata de un catión octaédrico con ión central Fe^{2+} y alto spin. Es obvio señalar que si se trata de un complejo de alto spin, los seis orbitales del ión central que intervendrán en la formación de enlaces entre éste y los seis ligandos han de ser los correspondientes orbitales $4s, p_x, p_x, p_z, d_{x^2-y^2}$ y d_z , presentando, por tanto, el ión central una hibridación sp^3d^2 .

Por otra parte, el espectro de absorción, en la zona del infrarrojo (Figura 4.132), puede suministrar información acerca de

la forma en que el ligando se coordina al ión central .

En primer lugar , al comparar el espectro de la Figura 4.132 con la Figura 4.7, se observa que, en el complejo de Fe^{2+} aislado, han desaparecido las bandas de absorción que presenta L-H a 1207 cm^{-1} y a 685 cm^{-1} bandas que fueron asignadas, respectivamente, a δ (O-H) y a γ (O-H) del grupo -O-H de tipo fenólico que presenta L-H, en la forma

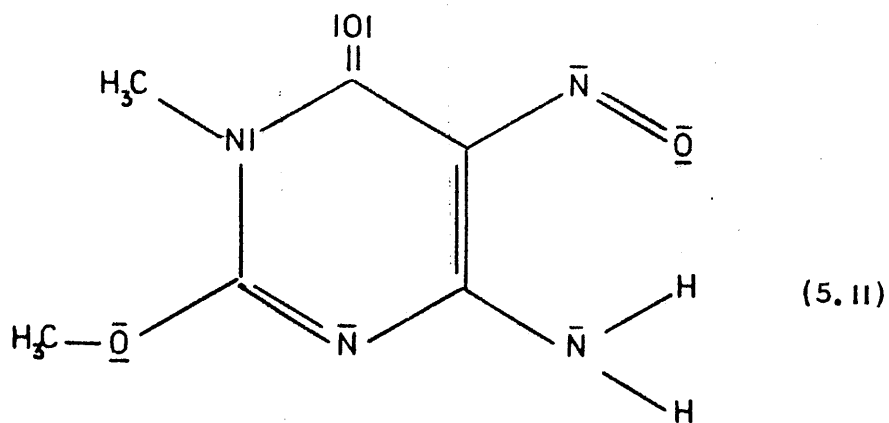


lo que implica que este grupo -O-H no existe en el L-H coordinado .

Por otra parte, en la Figura 4.132, se observa una banda muy ancha, centrada a 3400 cm^{-1} , que solapa con otra, también muy ancha, centrada a 3.200 cm^{-1} . La banda de 3.400 cm^{-1} puede ser asignada a ν (O-H) del agua coordinada; dado que, de acuerdo con las determinaciones analíticas, el producto aislado es el $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$, no debe extrañar que se trate de una banda tan ancha e intensa . La banda de 3.200 cm^{-1} puede ser asignada a la presencia de agua inespecífica hidratando la muestra sólida. En estas dos bandas pueden estar incluidas las dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión -

$\nu(\text{N-H})$ del grupo $-\text{NH}_2$, así como las correspondientes a $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$.

En la Figura 4.132 se observa a 1.740 cm^{-1} una banda (no observada para L-H, Figura 4.7) que puede ser asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$, lo que puede considerarse -junto con la desaparición de las bandas correspondientes a $\delta(\text{O-H})$ y a $\gamma(\text{O-H})$ - como indicativo de que, en este caso, L-H, se ha coordinado como:



4, amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina.

En el citado espectro (Figura 4.132), se puede observar, a 1.628 cm^{-1} , una banda de absorción que es asignable a la vibración de deformación $\delta(\text{O-H})$ de agua coordinada.

La banda que aparece a 1.500 cm^{-1} , se ha asignado a vibración de tensión $\nu(\text{N}=\text{O})$; esta banda aparecía en el L-H a 1.520 cm^{-1} . El hecho de que se haya desplazado esta banda hacia

menores valores del número de ondas, sugiere que el grupo $\overline{\text{N}} = \overline{\text{O}}$ de la posición cinco, se encuentra implicado en la coordinación de L-H al ión central, Fe^{2+} .

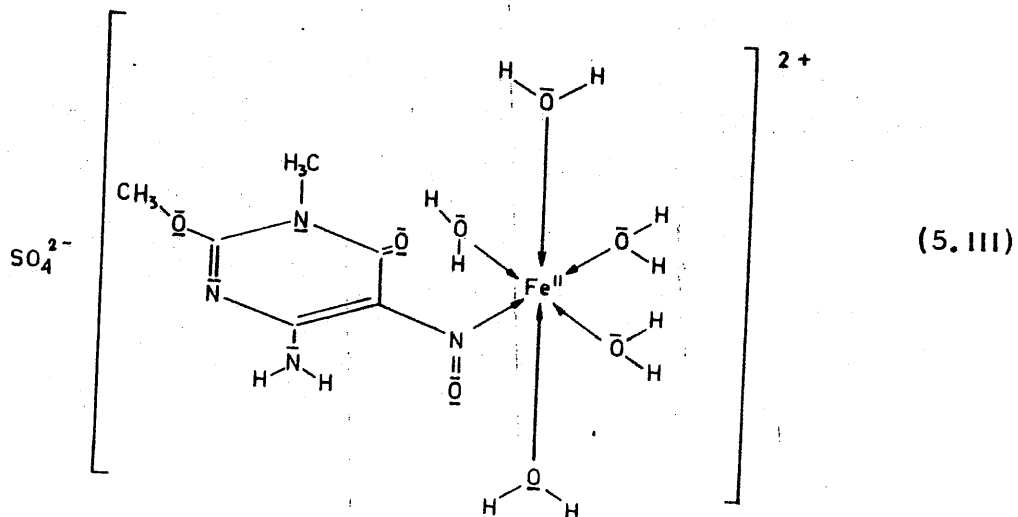
La banda de 1.270 cm^{-1} , es asignable a ν (C-N), del grupo $\overline{\text{N}} = \overline{\text{O}}$, la cual aparece en el L-H a 1.293 cm^{-1} . Este desplazamiento de 23 cm^{-1} hacia valores más bajos del número de ondas (unido a lo ya indicado para la banda de 1.500 cm^{-1}) sugiere que la coordinación de L-H al ión metálico ha tenido lugar a través del átomo de nitrógeno del grupo nitroso unido al carbono de la posición cinco, del anillo pirimidínico (5.11).

La banda de 1.080 cm^{-1} , es fácilmente asignable a la vibración de tensión ν (S-O) del anión sulfato (98).

A 940 cm^{-1} se observa una banda de absorción, que es asignable a la vibración del agua coordinada.

Por último, conviene indicar que, en la Figura 4.132, no se ha podido observar ninguna banda que pueda ser asignada a uniones $\text{N} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ni $\text{N} = \text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (esta última, de existir tal unión, debiera aparecer alrededor de 320 cm^{-1} (99)).

Todo cuanto se acaba de exponer, acerca de la información obtenida sobre el $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$, utilizando diversas técnicas, permite proponer para esta sustancia la estructura.:



Sulfato de 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, pentaacuó - hierro (II); la cual está de acuerdo con los resultados experimentales que hemos obtenido,

A efectos meramente identificativos, se ha obtenido el diagrama de difracción de rayos X (Figura 4.133), a partir del cual se han obtenido los datos que aparecen en la Tabla 5.14.

A la vista de la Tabla 5.14 se puede observar que la fase sólida constituida por $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$ posee una buena cristalinidad, caracterizada por el elevado número y nitidez de las reflexiones, pudiendo considerarse como reflexiones características las de $5'50\overset{\circ}{\text{Å}}$ (100), $2'75\overset{\circ}{\text{Å}}$ (9917) y $4'23\overset{\circ}{\text{Å}}$ (7210).

TABLA 5.14

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL
 $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{OH}) (\text{OH}_2)_5]$

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
8'9	9'93	43'4
16'1	5'50	100'0
21'0	4'23	72'0
22'5	3'95	60'3
29'8	2'99	60'3
31'1	2'87	60'3
32'5	2'75	99'7
33'9	2'64	52'9
37'8	2'38	60'3
41'2	2'19	66'2
42'4	2'13	58'8
43'4	2'08	57'3

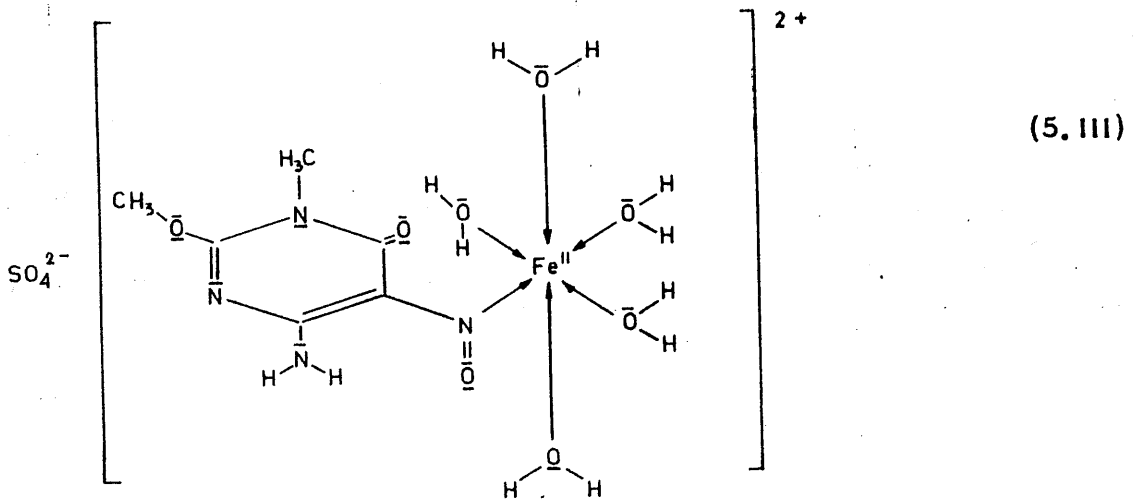
Como ya se ha indicado (Apartado 4.4.1.E), con el fin de obtener información acerca del comportamiento térmico del $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$, se han obtenido los correspondientes diagramas de A.T.D. y T.G. (Figuras 4.134 y 4.135) de una muestra sólida de dicha sustancia, obtenida por nosotros. Conviene insistir en que, al no disponer de datos complementarios de análisis de gases, las asignaciones que se hagan de los efectos observados en las Figuras 4.134 y 4.135, son meras hipótesis. Conscientes de ello, se procede, a continuación, a discutir los citados diagramas.

En el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.134 se observa, en primer lugar, un efecto endotérmico a 112°C , que corresponde, en el diagrama de T.G., a una pérdida de peso del 4.91 %. Este efecto podría asignarse a la pérdida de una molécula de agua por peso fórmula de $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$. La pérdida de peso teórica sería de 4.23 %, valor que está en buen acuerdo con el experimental.

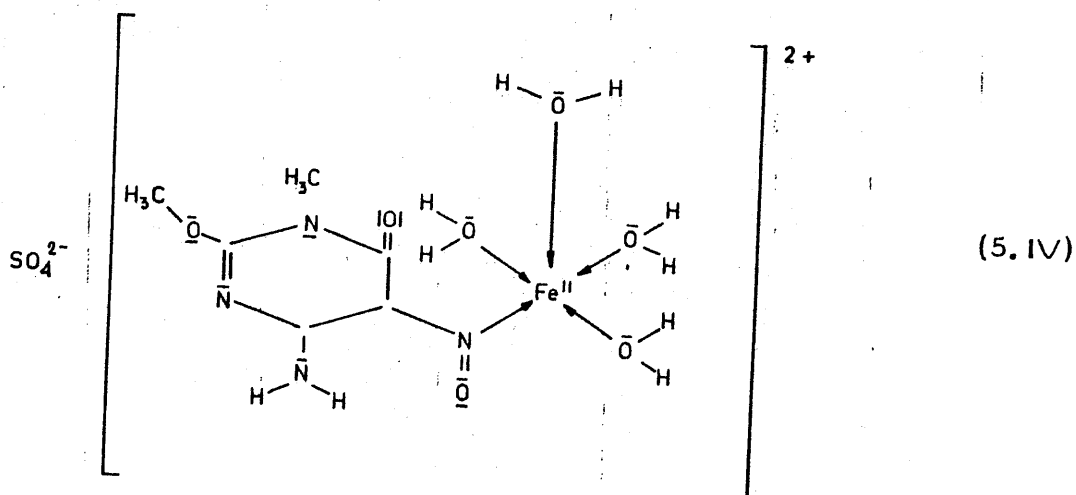
Si se tiene en cuenta que el citado efecto corresponde en la Figura 4.135 al efecto endotérmico que aparece a 70°C , efectuando las oportunas correcciones se llega fácilmente a calcular que la energía requerida para la liberación y vaporización del agua citada, es de $656.7 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ ($111.8 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), valor sensiblemente superior al de los calores de vaporización ($540 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$) y de sublimación ($620 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$) (95). Es decir, que las moléculas de agua coordinadas al Fe^{2+} están unidas a este ión más fuertemente de lo que lo están entre sí,

a 0°C, en la red del hielo. Asimismo, teniendo en cuenta los valores correspondientes al calor de vaporización del agua líquida y el correspondiente a la eliminación de una molécula de agua del complejo catiónico de hierro-II, se puede sugerir que la energía del enlace $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}_2$ es superior a $11617 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ ($211 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La eliminación de una molécula de agua en el complejo representado en (5.III).

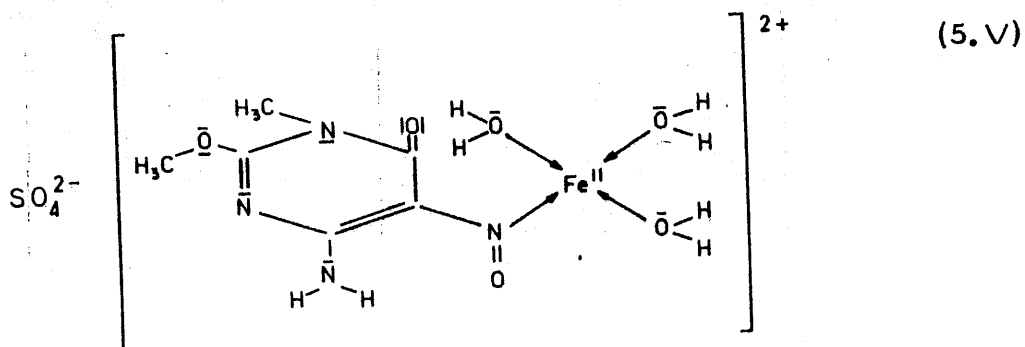


podría dar lugar a la aparición de un complejo catiónico de Fe^{2+} , poco estable, con índice de coordinación igual a cinco



A 133°C se observa (Figura 4.134) un segundo efecto endotérmico, que corresponde a una pérdida acumulada de peso de 8'51 %; valor que está en muy buen acuerdo con el calculado (8'45 %) para la eliminación de dos moléculas de agua por peso fórmula de $\text{SO}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$.

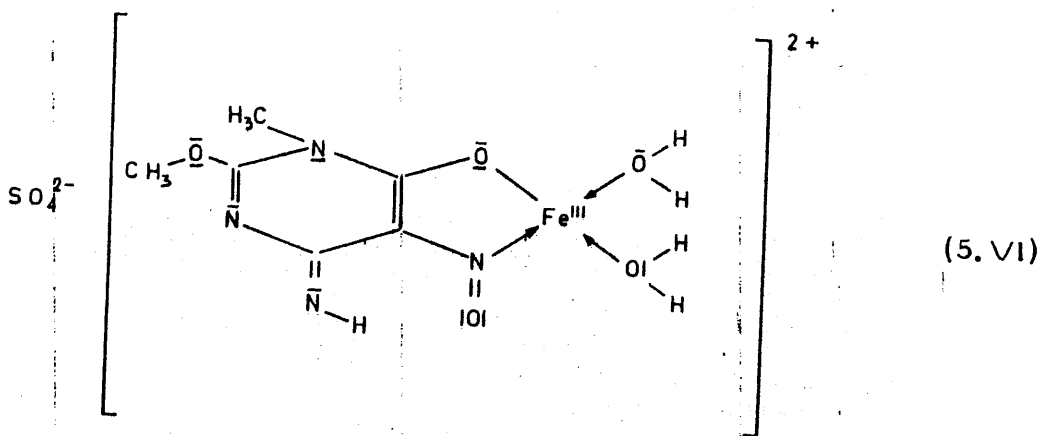
Si se considera que el ión $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ presenta inicialmente una estructura octaédrica distorsionada, después de la pérdida de las dos moléculas H_2O , quedaría una estructura inestable, con número de coordinación igual a cuatro, posiblemente plano-cuadrada, análoga a la que se esquematiza en :



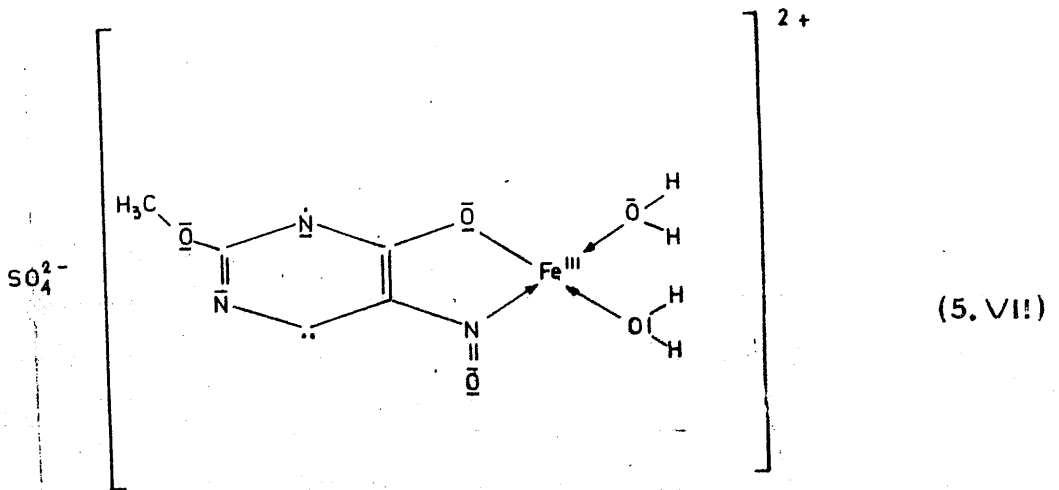
La comparación de las Figuras 4.134 y 4.135, permite establecer la correspondencia del efecto endotérmico que aparece a 133°C en la Figura 4.134, con el observado a 104°C en la Figura 4.135. De acuerdo con ello, se ha calculado que la eliminación de esta segunda molécula de agua, requiere $72915 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1311 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) - valor sensiblemente superior al correspondiente a la eliminación de la primera molécula de agua, lo que indica que la primera y segunda moléculas de agua no son equivalentes, sino que la segunda se encuentra más fuertemente retenida que la primera, como cabría esperar, al ser eliminada a una temperatura superior.

Solapando con el efecto endotérmico anterior, en la Figura 4.134 se observa a 150°C un tercer efecto endotérmico (claramente -

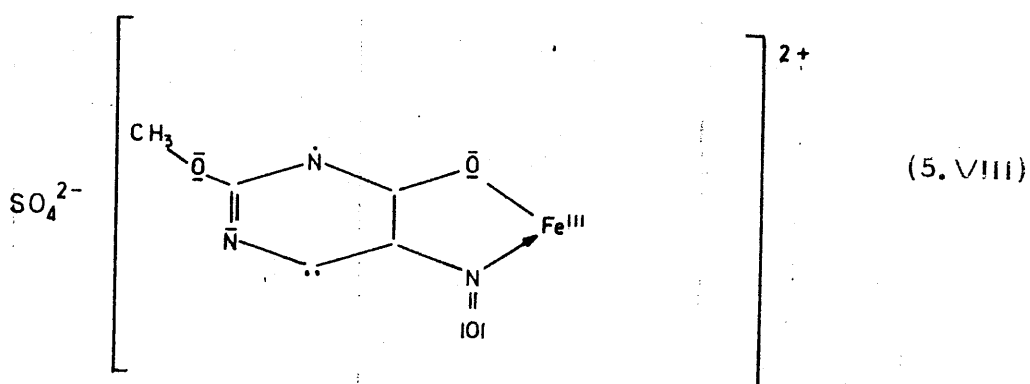
definido en la curva derivada de A. T. D. y en la Figura 4. 135, en la que aparece también a 150°C, el cual corresponde a una pérdida de la tercera molécula de agua y de un hidrógeno de L-H, pasando este ligando a \underline{L} , el cual se podría coordinar, como ligando bidentado al ión central que, a esta temperatura y en presencia del aire podría haber pasado a Fe^{3+} ; de forma que, de ser ciertas estas hipótesis, a dicha temperatura se tendría una fase inestable constituida por $SO_4 [Fe^{III}(L)(OH)_2]_2$ el cual podría presentar una estructura análoga a la que se indica a continuación



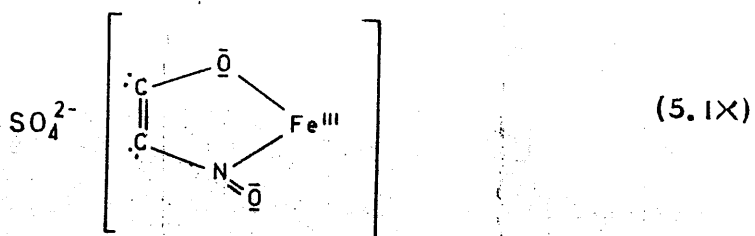
Esta fase inestable descompone rápidamente al aumentar la temperatura por encima de 150°C, liberando diversos sustituyentes del núcleo pirimidínico de \underline{L}^+ , los cuales sufrirían una oxidación, al reaccionar con el oxígeno del aire, dando lugar al efecto exotérmico que aparece a 210°C, (tanto en la Figura 4.134, como en la Figura 4.135). Dicho efecto se alcanza para una pérdida acumulada de peso del 20,93%, y podría ser asignado a la ruptura homolítica de los enlaces N-C y C-N de los sustituyentes en las posiciones uno y cuatro, seguido de la combustión de los radicales homolíticos liberados. De acuerdo con la Figura 4.135, la energía liberada en este efecto es de 156514 cal. g⁻¹. (La pérdida de peso teórica sería del 20,13%). De ser cierta esta hipótesis la fase sólida que se encontraría, en ese momento, en el crisol portamuestras, podría estar constituida por:



El efecto endotérmico que se observa a 250°C y que corresponde a una pérdida acumulada de peso del 29'44% podría asignarse a la pérdida de las dos últimas moléculas de agua que aún se encontrarían unidas al ión Fe^{3+} . La pérdida de peso calculada sería del 28'64%. De acuerdo con esta hipótesis, el residuo presente estaría constituido por :



El acusado efecto exotérmico que aparece a 342°C, con pérdida acumulada de peso de 49'06%, se podría asignar a la liberación del grupo metoxi, de la posición dos, así como a la ruptura del anillo pirimidínico en la forma que se indica en el esquema



seguido de la combustión de los radicales liberados. El valor experimental de pérdida de peso es proximo al calculado (48'12%).

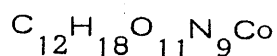
Por último, en la Figura 4.134 hay un efecto endotérmico relativo, a 480°C, que podría ser asignado a la pirólisis total de la fracción orgánica, seguida de la combustión de los radicales, liberados, quedando en el crisol portamuestras una fracción inorgánica que (de acuerdo con el peso de la misma, y teniendo en cuenta las proporciones iniciales de iones sulfato y hierro) podría estar constituida por $(SO_4)_3 Fe_2$ y $Fe_2 O_3$, en proporción molar de 2/1. La pérdida acumulada de peso calculada, para la formación de $2/3 (SO_4)_3 Fe_2^{III} + 1/3 Fe_2^{III} O_3$, sería del 64'32%, valor que está en buen acuerdo con el encontrado experimentalmente en la curva de T.G. (66'40%). A pesar de que, de acuerdo con la bibliografía (95), el $(SO_4)_3 Fe_2^{III}$ descompone térmicamente a 480°C, para dar $Fe_2^{III} O_3$, esta descomposición no parece darse, al menos en forma completa, a 600°C, en las condiciones experimentales en que se han obtenido los diagramas de la Figura 4.134, ya que, en caso de haber ocurrido, debería observarse una pérdida acumulada de peso de 81'22%, valor muy superior al ya citado de 66'40%.

5.6.2. - Ión Co^{2+}

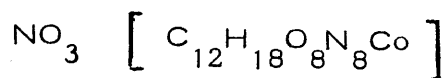
La reacción, en medio acuoso, entre $(NO_3)_2 Co^{II}$ y L-H, - ha conducido a una fase sólida constituida por escamas brillantes de color naranja intenso, muy solubles en agua, lo que sugiere una naturaleza

iónica de la mismas. Asimismo, de acuerdo con el difractograma de rayos X (Figura 4.139) se puede establecer que la fase sólida aislada posee muy baja cristalinidad, pudiendo estar constituida, posiblemente, por microcristales ordenados al azar.

El análisis químico de las citadas escamas ha conducido a los resultados que se expresan en el apartado 4.4.2.A; a partir de las cuales se llega fácilmente a la fórmula empírica

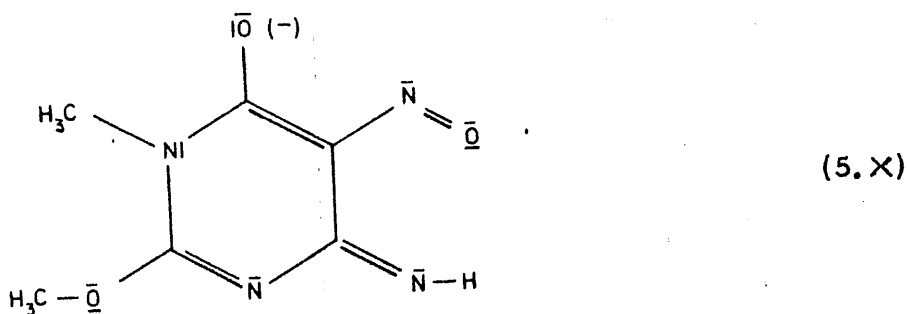


La disolución acuosa de esta sustancia da reacción positiva al ensayo de iones de nitrato, efectuado con brucina (87), lo que indica que, parte del nitrógeno presente, está en forma de iones NO_3^- libres y, en consecuencia, se puede sugerir que la sustancia constituyente de la citada fase sólida, debe ser un nitrato complejo de cobalto, de fórmula



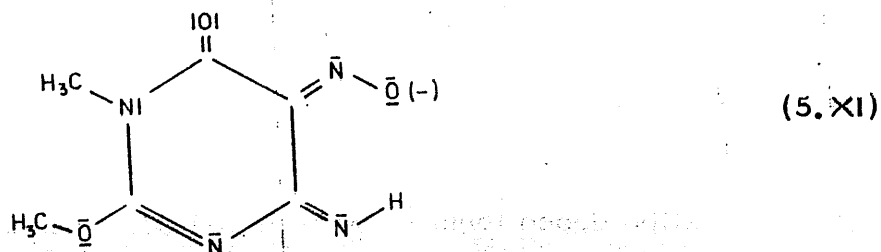
Dado que los doce átomos de carbono y los ocho de nitrógeno indicados entre corchete; solo pueden encontrarse formando parte de los ligandos pirimidínicos que, en este caso, serían dos (cada uno de los cuales, contendría seis átomos de carbono, cuatro de nitrógeno y tres de oxígeno, independientemente de que se encuentre coordinado como L-H o como anión L^-). Por otra parte, seis de los ocho átomos de oxígeno del catión deben formar parte de los dos ligandos pirimidínicos, mientras que los dos restantes estarían, probablemente, en forma de agua. En consecuencia, cuatro de los átomos de hidrógeno estaría for-

mando dos moléculas de agua con los citados dos átomos de oxígeno .
 Los catorce restantes átomos de hidrógeno pertenecerían necesariamente a los dos ligandos pirimidínicos. Todo esto se podría resumir en principio con la sugerencia de que , en este caso, el ligando fuera el anión L^- :

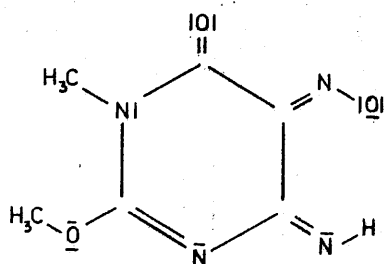


en el cual el enlace carbono-oxígeno sustituyente en posición seis puede tener una amplia contribución de doble enlace.

En realidad, aparte de este anión L^- , teniendo en cuenta lo indicado en el apartado 1.4 , cabría considerar la existencia de otros dos posibles aniones L^- diferentes; el derivado de (1.II)



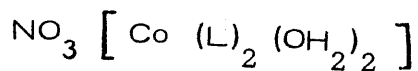
y el derivado de (1.III)



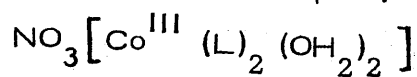
(5.XII)

En cualquier caso, el ligando aniónico habría de coordinarse como bidentado al ión central, cuyo número de coordinación más frecuente es seis (96).

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, se puede sugerir que la fase sólida obtenida por reacción, en medio acuoso, entre $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}$ y L-H parece estar constituida por :



Ahora bien, si se tiene en cuenta que $\underline{\text{L}}$ es un anión mononegativo, la fórmula anterior sólo cumplirá el principio de electro neutralidad en el caso de que el Co^{2+} puesto inicialmente haya sufrido, a lo largo del proceso de formación de la fase sólida (unos doce días), una oxidación, a Co^{3+} . Es decir que, en principio, cabe suponer que la citada fase sólida esté constituida por :



Esta suposición viene confirmada por los resultados obtenidos en las medidas de susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio.

Como ya se ha indicado (Apartado 4.4.2.F) la susceptibilidad magnética experimental es $\chi = 0'151 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s.g}^{-1}$.

Si se considera que la fase sólida objeto de estudio está constituida por $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, una vez efectuadas las oportunas correcciones, se llega, para la susceptibilidad magnética molar corregida, al valor de:

$$\chi_{\text{M}}^{\text{I}} = - 0'768 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. mol}^{-1}$$

lo que indica que se trata de una sustancia no paramagnética. Es decir, que el ión central no tiene electrones desapareados. En consecuencia, dicho ión central no puede ser Co^{2+} , sino Co^{3+} , como ya se había sugerido antes.

Como es sabido, el espectro electrónico de la sustancia constituyente de la fase sólida, $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, puede aportar información de tipo estructural acerca de la misma.

El espectro de absorción en la zona del ultravioleta (Figura 4.136) presenta dos bandas de absorción con máximos a 226 nm. y a 352 nm.

La banda de 226 nm. corresponde a la banda, de tipo K,

que presenta L-H en disolución acuosa, a 223 nm y que fué asignada a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$.

La banda con máximo de absorción a 352 nm es asimétrica y muy ancha, pudiendo ser el resultado de la suma de dos o más bandas individuales. Una de las posibles bandas comprendidas dentro de ella - podría ser la banda de transición $n \longrightarrow \pi^*$ que en L-H, en disolución acuosa, aparece a 326 nm. Asimismo, esta banda puede incluir a la banda 1T_2 correspondiente a la que aparece en el ión $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$, a 357 nm. (92). Dado el color fuertemente anaranjado de las disoluciones acuosas de $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, y la intensidad de la citada banda de 352 nm, no puede descartarse que incluya también una banda de transferencia de carga análoga a la que presentan los complejos de Fe^{3+} a 408 nm y que es responsable del fuerte color amarillo de los mismos (93).

En el espectro de absorción en la zona del visible (Figura 4.137), se observa una banda muy ancha, en forma de hombro, con máximo de absorción alrededor de 541 nm. Dicha banda, además de que pueda contener la banda correspondiente al grupo cromóforo $\bar{N} = \bar{O}$ del ligando (a $\lambda = 550$ nm en disolución acuosa), puede corresponder a la banda 1T_1 prevista para el ión Co^{3+} , y que en el complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$ aparece a 470 nm.

La citada banda a 541 nm. se prolonga hacia mayores valores de longitudes de onda en forma de un nuevo hombro, debido probablemente a una distorsión de la simetría.



octaédrica (hacia simetría tetragonal) del catión $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]^+$, de acuerdo con lo previsto por el teorema de Jahn-Teller, para un sistema $t_{2g}^6 e_g$ (96), tal como es el caso del complejo de spin bajo, preparado por nosotros. De acuerdo con la posición de la banda de 541 nm, se llega fácilmente a determinar la energía de separación de los niveles t_{2g} y e_g en el campo octaédrico de los ligandos, encontrándose para la misma el valor de

$$\Delta = 18.484 \text{ cm}^{-1} \dots$$

el cual es algo inferior al que corresponde a los complejos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$ (92) y al $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (96), y muy superior al del $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ (96), lo que sugiere que la posición de $\underline{\text{L}}$ en la serie espectroquímica es intermedia entre las que ocupan F^- y NH_3 y $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que, en medio acuoso, la reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ y L-H conduce a la formación de un complejo catiónico de spin bajo que responde a la fórmula $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]^+$, en el que el catión presenta una estructura octaédrica deformada hacia simetría tetragonal.

Es espectro de absorción en la zona del infrarrojo (Figura 4.138) muestra la desaparición, con respecto al espectro de L-H (Figura 4.7) de las bandas correspondientes a $\delta(\text{O-H})$ (1207 cm^{-1}) y $\gamma(\text{O-H})$ (685 cm^{-1}) del grupo O-H fenólico, lo cual no debe extrañar si el ligando es el anión $\underline{\text{L}}$, y no la molécula L-H.

En la Figura 4.138 se observa, a 3450 cm^{-1} , una banda

muy ancha, que puede ser asignada a ν (O-H) del agua coordinada, a través del átomo de oxígeno. Solapando con ésta, se observa otra banda centrada sobre 3220 cm^{-1} que puede corresponder a ν (O-H) de agua inespecífica; probablemente de humedad de la muestra sólida. El conjunto de estas dos bandas individuales definen una banda muy ancha que cubre desde 3700 cm^{-1} a casi 3000 cm^{-1} , dentro de la cual puede estar incluida la banda de vibración de tensión ν (N-H) del grupo imino, en posición cuatro, en el caso de que el ligando fuese efectivamente el anión $\underline{\text{L}}^-$, con la estructura indicada en (5.X).

Las bandas de 2940 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} son asignables, respectivamente, a $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y a $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$.

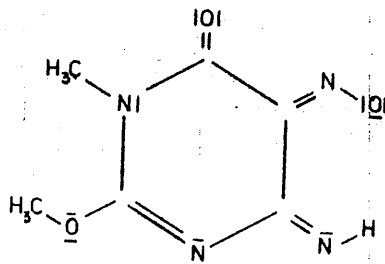
A 1725 cm^{-1} se observa la aparición de una banda (que no se observaba en L-H, Figura 4.7) que podría asignarse a la vibración de tensión ν (C=O) de un grupo carbonilo. Si se considera para el ligando aniónico $\underline{\text{L}}^-$ la estructura propuesta en (5.X), no resulta fácil aceptar la existencia de un grupo carbonilo como tal. Por otra parte, en el espectro de la Figura 4.138, se observa a 1090 una banda (de menor intensidad que en L-H) que se podría asignar a la vibración de tensión ν (C-O) del grupo sustituyente en la posición seis, que en L-H tiene características de fenol. La existencia simultánea de estas dos bandas sugiere o bien la existencia, en equilibrio, de uniones carbono-oxígeno de los tipos C=O y C-O-, o bien la existencia de un enlace carbono oxígeno del segundo tipo, con una amplia contribución de doble enlace. Sin embargo, la existencia de un grupo carbonilo

en el ligando aniónico \underline{L}^- , responsable de la aparición de la banda de 1725 cm^{-1} , es compatible con cualquiera de las otras dos posibles estructuras (5.XI) y (5.XII) .

A 1670 cm^{-1} , se observa una banda, asignable a $\nu (\text{C}=\text{N})$ de grupo imínico, lo que sugiere que el sustituyente en la posición cuatro se encuentra en forma de grupo imino . Ello justificaría la hipótesis de que la banda correspondiente a $\nu (\text{N}-\text{H})$ pueda estar incluida en la ancha banda que comprende de 3700 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . Por otra parte, la existencia de esta banda que parece indicar la presencia de un grupo imino en el ligando \underline{L}^- , unido al hecho de la existencia (indicada por la citada banda de absorción de 1725 cm^{-1}), inclina a pensar que, en este caso, el ligando aniónico \underline{L}^- puede presentar, en principio, o bien la estructura (5.XI) o bien la (5.XII).

El hombro que aparece a 1625 cm^{-1} puede ser asignado a la vibración de deformación $\delta (\text{O}-\text{H})$ de agua coordinada .

A 1510 cm^{-1} aparece una banda de absorción asignable a la vibración de tensión $\nu (\text{N}=\text{O})$, que en L-H aparece a 1520 cm^{-1} . El hecho de que se observa este desplazamiento, sugiere que el grupo nitroso se halla implicado en la coordinación metal-ligando. Conviene señalar, por otra, que (si se asigna la banda de 1725 cm^{-1} a un grupo carbonilo $\text{>C}=\text{O}$, y no a una unión C-O con participación de enlace múltiple), la existencia de un grupo nitroso en el ligando \underline{L}^- coordinado, decide la estructura de este último a favor de la forma :



(5.XII)

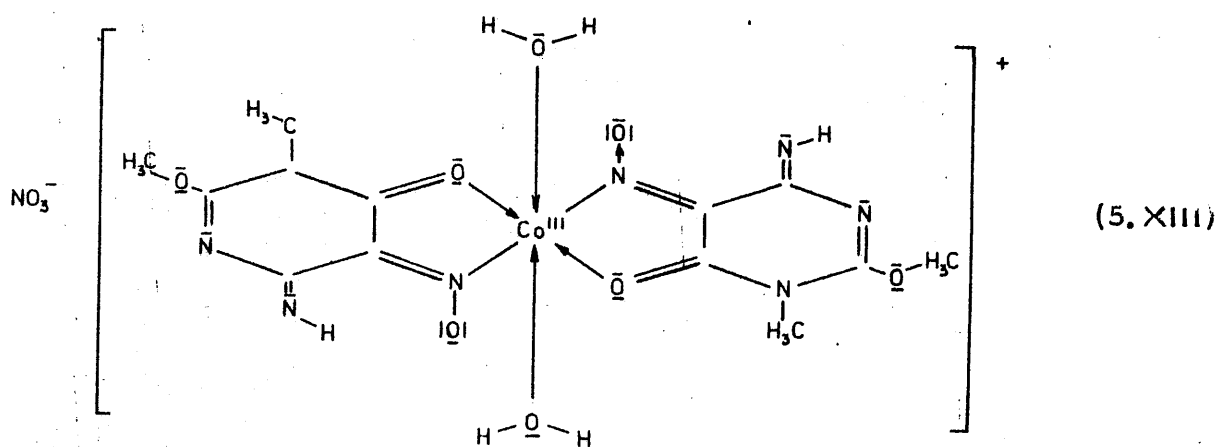
La banda de 1270 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{C-N})$, del grupo nitroso, se encuentra desplazada desde 1293 cm^{-1} , a que se encontraba en L-H. Esto parece indicar que es precisamente el átomo de nitrógeno, del citado grupo nitroso, el que se une al ión metálico central, lo que parece apoyar la hipótesis enunciada acerca de que $\underline{\text{L}}$ coordinado, presente la estructura indicada en (5.XII).

La banda de 435 cm^{-1} , ha sido asignada a $\nu(\text{O} \rightarrow \text{Co})$ del grupo $\text{C}=\text{O}$ de la posición seis. Esta banda correspondería a la observada para las uniones $\text{O} \rightarrow \text{Co}$, a 422 cm^{-1} , en los complejos de cobalto con acetil acetona (99) y a 430 cm^{-1} , en el carbonato de cobalto (98). Es decir que la segunda unión de $\underline{\text{L}}$ (que se comporta como ligando bidentado) parece tener lugar a través del átomo de oxígeno sustituyente en la posición seis del núcleo pirimidínico.

Por último, conviene indicar que la banda que aparece a 1370 cm^{-1} , se ha asignado a $\nu(\text{N-O})$ de los iones nitrato libres.

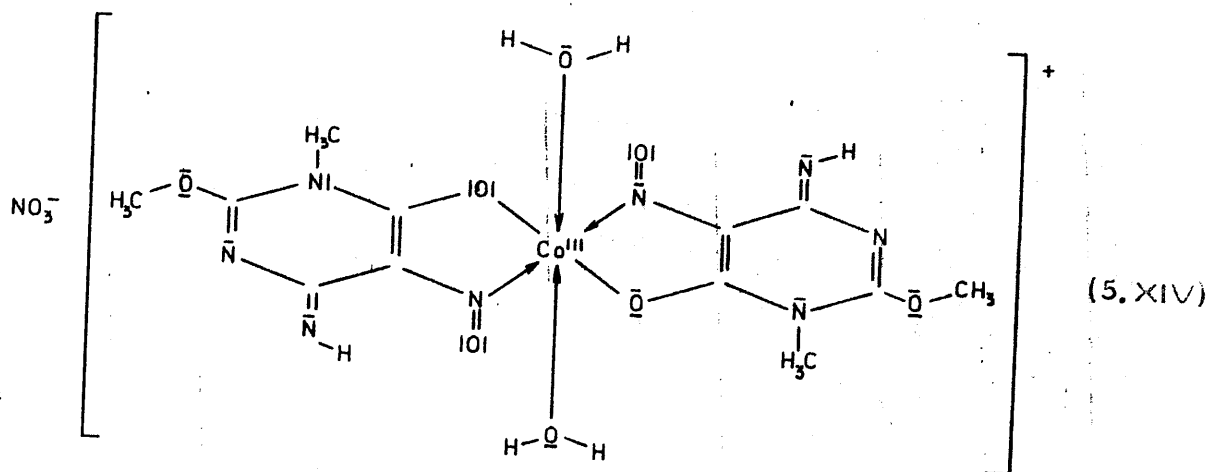
De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que la fase sólida aislada en el sistema $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}/\text{L-H}$,

en medio acuoso, está constituida por $\text{NO}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, en la cual el catión complejo presenta una estructura octaédrica distorsionada hacia simetría tetragonal, según se indica en el siguiente esquema estructural.

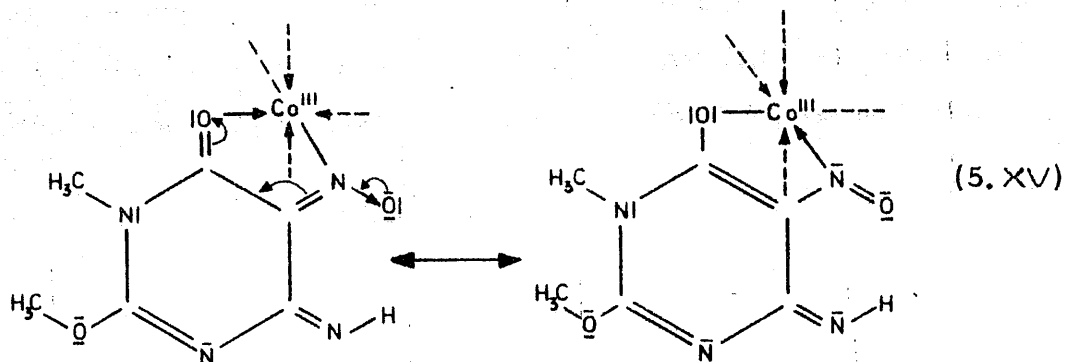


Nitrato de bis (4-imino-1-metil-2-metoxi-6-oxo-1,4,5,6-tetrahidro-
-pirimidina -5- oximinuro) bis-acuo-cobalto-III .

En realidad, la estructura del catión bis (4-imino-1-metil-2-metoxi-6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropirimidina-5-oximinuro)-bis acuocobalto-III (5.XIII) es mesómera con la de bis (1,6 dihidro-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina-6-óxido)-bis acuocobalto-III



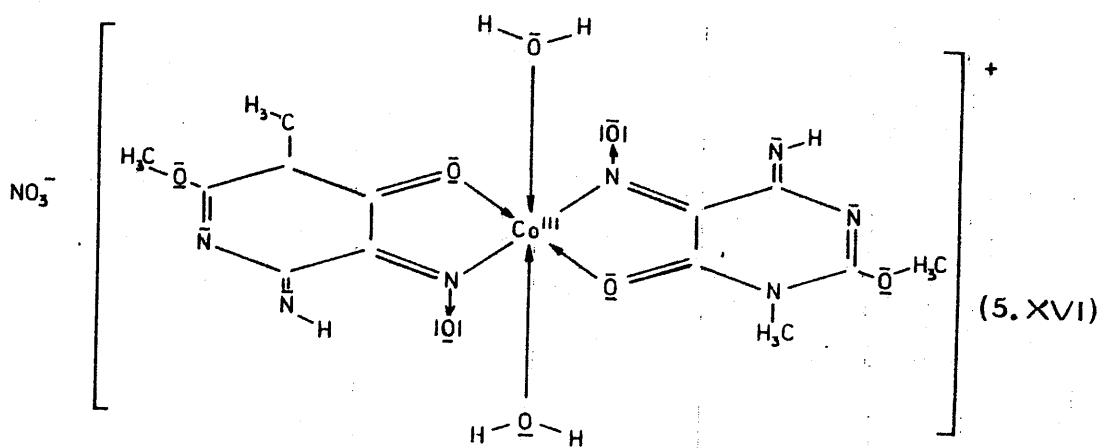
ya que el ligando \underline{L} coordinado puede presentar dos formas mesómeras, según:



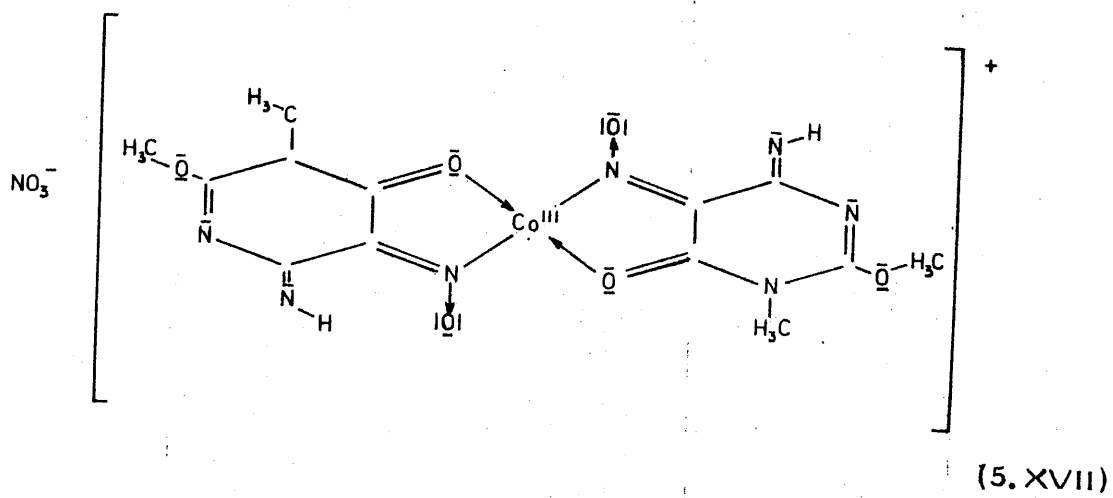
En consecuencia, el ligando aniónico, L^- , (independientemente de la forma mesómera predominante), parece coordinarse a través del átomo de nitrógeno del grupo nitroso, sustituyente en cinco, y del átomo de oxígeno, sustituyente en posición seis, del núcleo pirimidínico.

El estudio de la estabilidad térmica del $\text{NO}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ y de la termolisis del mismo, se ha efectuado a partir de los diagramas de A. T. D y de T. \mathcal{G} que aparecen en las Figuras 4.140 y 4.141.

En el diagrama de A. T. D de la Figura 4.140 se observa, en primer lugar, a 90°C un efecto endotérmico que va acompañado de una pérdida de peso del 6,66%. Dicho efecto endotérmico puede ser asignado a la pérdida de las dos moléculas de agua coordinadas en trans en las posiciones cuspadales de la bipirámide tetragonal resultante de la deformación del complejo catiónico octaédrico (5. XVI).

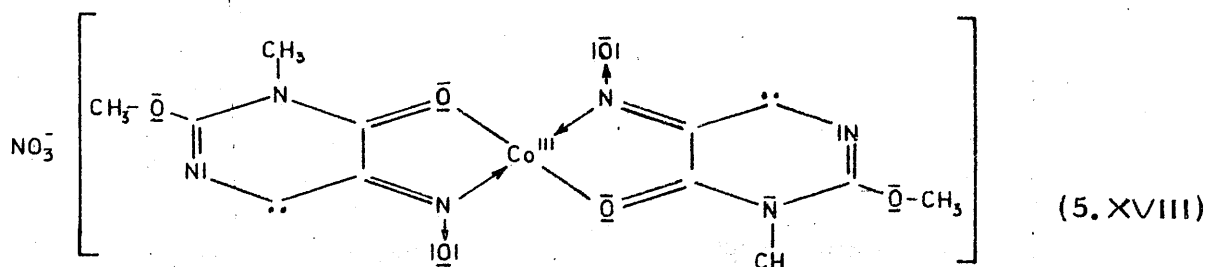


el cual se transformaría en un complejo catiónico plano-cuadrado:



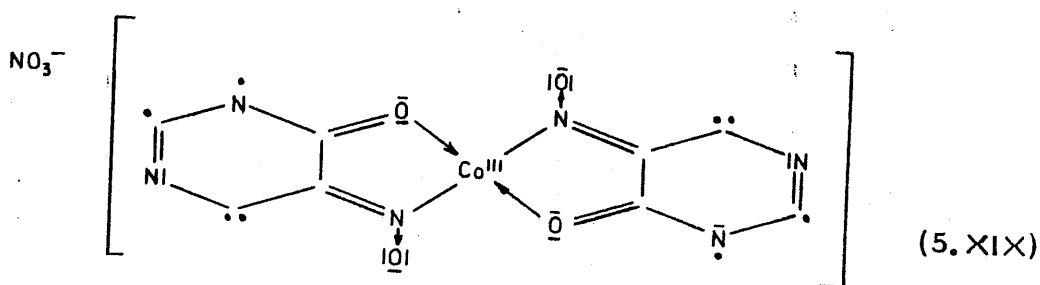
De la coordinación de los resultados obtenidos para el citado efecto endotérmico de 90°C, en la Figura 4.140, con los que se pueden deducir del correspondiente efecto endotérmico, que aparece a 80°C, en el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.140, se llega fácilmente a deducir que la eliminación de las citadas moléculas de agua - energética y estéricamente equivalentes - es un proceso endotérmico, que requiere 550 cal. g^{-1} ($9,9 \text{ Kcal. mol}^{-1}$) valor que es solo ligeramente superior al de vaporización del agua (540 cal. g^{-1}). Ello indica que las moléculas de agua se encuentran debilmente unidas al ión Co^{3+} , debido, entre otras razones, a la distorsión tetragonal del campo octaédrico, según lo previsto por el Teorema de Jahn-Teller.

En la Figura 4.140 se aprecia, a 225°C, un efecto exotérmico, asociado a una pérdida acumulada de peso del 13,31%. Dicho efecto podría asignarse a la pirolisis, seguida de combustión, de los grupos imino, sustituyentes en cuatro, de los ligandos. La pérdida acumulada de peso, calculada para la citada pirolisis, es del 12,62%. De ser cierta esta hipótesis, quedaría en el crisol portamuestras:



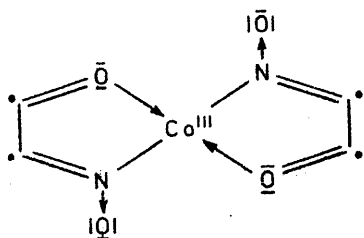
El efecto exotérmico que se observa a 350°C en la Figura 4.140, que corresponde, en la curva de T.G a una pérdida acumulada de peso del 29'58% podría asignarse, a título de mera hipótesis, a la pirolisis, seguida de combustión rápida de los sustituyentes 1-metil y 2-metoxi de los dos ligandos coordinados. La pérdida acumulada de peso calculada, para este caso, sería del 30'21% ; valor que esta en buen acuerdo con el experimental.

Tras la citada pirolisis, quedaría, de ser cierta la hipótesis enunciada:



el cual, debido a la existencia de varios grupos radicales en los ligandos coordinados, sería termicamente inestable. En consecuencia, al aumentar la temperatura se produciría, en mayor extensión, pirolisis

seguida de combustión de los radicales liberados; lo que justificaría la aparición del amplio efecto exotérmico que se observa a 410°C en la Figura 4.140. Este efecto exotérmico va asociado a una pérdida acumulada de peso del 62,87%; valor que sugiere que, a dicha temperatura de 410°C, aparte de descomponerse los iones nitrato presentes (95), se ha producido una nueva pirolisis de los restos de los ligandos, pudiendo haberse formado, quizá, , como paso intermedio:



(5.XX)

en cuyo caso, la pérdida acumulada de peso, calculada, es del 61,95% valor que es muy próximo al experimental.

El citado efecto exotérmico no se completa hasta 490°C, temperatura a la cual se ha perdido el 88,60% de la muestra inicial. Si se tiene en cuenta que la combustión total del complejo, para formar Co_2O_3 implicaría una pérdida acumulada de peso del 84,15%, cabe pensar en que pueda ser precisamente Co_2O_3 el producto final de la pirolisis del $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$.

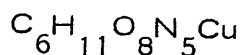
5.6.3. - Ión Cu^{2+}

Como ya se ha indicado en el Apartado 4.4.3, en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$, en medio acuoso, se han obtenido dos fases sólidas cristalinas, netamente diferenciadas entre sí; una de color marrón (muy insoluble en agua), y otra, de color verde (soluble en agua). Dichas fases sólidas han sido estudiadas, y serán discutidas separadamente.

5.6.3.1. - Fase sólida verde brillante

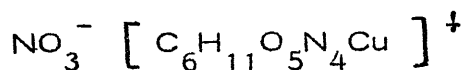
Como se ha indicado antes (Apartado 4.4.3), en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$, en medio acuoso, tras la formación de cristales de color marrón, se obtuvo, en cosechas posteriores, una fase sólida cristalina de color verde brillante, soluble en agua.

El análisis químico de esta fase sólida de color verde condujo a los resultados que se expresan en el apartado 4.4.3.1.A, a partir de los cuales se ha calculado, para la sustancia constituyente de la misma, la fórmula empírica:

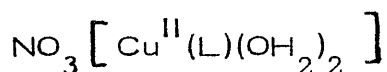


En las disoluciones acuosas de esta sustancia se han identificado, mediante la reacción con brucina (87), iones NO_3^- libres, lo que sugiere que se trata de un nitrato de un complejo de cobre, el

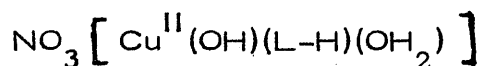
cual podría representarse en principio, como:



Si se tiene en cuenta que el ligando, tanto si es L-H como si es $\underline{\text{L}}$ contiene, por cada seis átomos de carbono, cuatro átomos de nitrógeno y tres de oxígeno, se llega fácilmente a la conclusión de la existencia de dos moléculas de agua coordinadas al ión central, Cu^{2+} . En consecuencia, el ligando tendrá siete átomos de hidrógeno; lo que lleva a la conclusión de que el ligando orgánico es el anión $\underline{\text{L}}$, que se comportaría como ligando bidentado. De esta forma, se cumpliría además el principio de electroneutralidad. En consecuencia, se podría suponer en principio que la fase sólida cristalina de color verde, aislada en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$, en medio acuoso, estuviese constituida por:



en el cual, el ión central Cu^{2+} , tendría número de coordinación igual a cuatro, y el catión complejo podría presentar una estructura tetraédrica fuertemente distorsionada, análoga a la del complejo polimérico de imidazol (97), ocupando $\underline{\text{L}}$ dos de las posiciones de coordinación, y las otras dos, otras tantas moléculas de agua. En realidad, cabría otra posibilidad; el que pudiera tratarse de un complejo que tuviese como ligandos L-H, el ión hidróxido hidroxi y una molécula de agua:



el cual respondería a la misma estequiometría que el anterior. Aun cuando, en principio, puede parecer poco probable esta última forma, el estudio del espectro I.R. de la fase sólida objeto de estudio, parece abogar a favor de ella, como se verá más adelante.

Las medidas magnéticas (apartado 4.4.3.1.F) conducen a un valor de la susceptibilidad molar corregida, referida a

$$\text{NO}_3 \left[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)_2 \right] \\ \chi_M = 536,1 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. mol}^{-1}$$

lo que conduce a un valor del momento magnético del ión central de:

$$\mu = 1,12 \text{ M. B.}$$

valor notablemente bajo respecto del teórico 1,73 M.B. (81) y, sobre todo, respecto de los experimentales que se expresan en la bibliografía (81), los cuales varían entre 1,70 y 2,20 M.B.

El valor de μ encontrado, a pesar de ser bajo, sugiere que se trata de un complejo de Cu^{2+} , y no de Cu^{3+} (pues μ debería ser mucho más alto) ni de Cu^+ (con $\mu = 0$, aparte de que la fórmula propuesta no cumpliría el principio de electroneutralidad).

El espectro de absorción, en la zona del ultravioleta, del supuesto $\text{NO}_3 \left[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)_2 \right]$, en disolución acuosa, (Figura 4.142) muestra dos bandas, una a 235 n.m. y otra que aparece como un hombro a 305 n.m.

La banda con máximo de absorción a 235 nm puede corresponder a la suma de la banda que presenta L-H, en disolución acuosa, a 223 nm, que fué asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y de la que presenta el reactivo inorgánico, en disolución acuosa, a 240 nm. La banda, en forma de hombro, que se observa a 305 puede corresponder a la banda de transferencia de carga que presenta el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ en disolución acuosa; aún cuando junto a esta última se encuentre la banda que presenta L-H a 326, asignada a una transferencia $n \rightarrow \pi^*$.

En la zona del visible (Figura 4.143) se observa una banda bien definida, con máximo de absorción a 755 nm, la cual sugiere que el complejo $[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]^+$ podría presentar simetría tetraédrica. Dicha banda podría ser asignada en consecuencia, a una transición ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ en un campo tetraédrico distorsionado. La correspondiente energía de escisión de los niveles e_g y t_{2g} sería, en este caso, de :

$$\Delta_t = 131245 \text{ cm}^{-1}$$

que es, lógicamente, inferior al $\Delta_o = 15.385 \text{ cm}^{-1}$ encontrado para $[\text{Cu}^{II}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$.

Aún cuando, en principio, pudiera extrañar la aparición de un complejo tetraédrico, deformado, de Cu^{2+} , conviene tener en cuenta que en la bibliografía se encuentran descritos complejos de cobre-II con una estereoquímica de tetraedro distorsionado (96), en

lugar de octaédrica. La razón por la que se distorsionan los complejos tetraédricos de Cu^{2+} , aún en el caso de complejos del tipo $[\text{CuX}_4]^{2-}$ (donde X representa Cl^- o Br^-) no está bien aclarada, pues si bien los iones con d^9 están sujetos al efecto Jahn-Teller, la magnitud de la constante de acoplamiento spin-orbital del cobre puede causar un desdoblamiento del estado fundamental (T_2), mayor que el producido por efecto Jahn-Teller. Es probable que las dos perturbaciones, o sea la interacción vibracional electrónica de Jahn-Teller y la separación producida por el acoplamiento spin-orbital, sin que sea posible predecirlo, pudiendo predominar bien una o bien otra, que sea posible predecirlo. Esta situación origina enormes dificultades de cálculo, con el resultado de que hasta ahora ha sido imposible obtener a priori una respuesta definitiva, acerca de qué estructura se estabilizará.

El difractograma de rayos X de los cristales verdes de $\text{NO}_3[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]$ (Figura 4.145) pone de manifiesto que se trata de un sólido de buena cristalinidad, habiéndose podido leer en la Figura 4.145, las reflexiones e intensidades que se expresan en la Tabla 5.15.

A la vista de la Tabla 5.15, se pueden considerar como reflexiones características del $\text{NO}_3[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]$ las de $6'80\text{Å}$ (100), $2'32\text{Å}$ (90'7), $3'57\text{Å}$ (87'0) y $5'67\text{Å}$ (82'8).

TABLA 5.15

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $\text{NO}_3[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]$

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
7'6	11'62	10'2
7'9	11'18	8'4
10'9	8'11	15'4
13'0	6'80	100'0
14'4	6'14	45'8
15'2	5'82	60'2
15'6	5'67	82'8
16'7	5'30	44'6
20'8	4'27	34'3
22'0	4'04	28'0
24'9	3'57	87'0
25'3	3'52	47'9
26'0	3'42	43'1
27'2	3'27	52'1
29'0	3'08	26'5
33'4	2'68	24'1
35'7	2'51	21'7
36'4	2'47	63'2
38'7	2'32	90'7
40'5	2'22	79'2
41'6	2'17	25'6
45'7	1'98	60'2

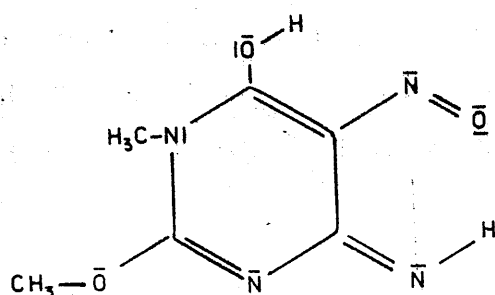
El espectro de absorción en la zona del infrarrojo de la fase sólida de color verde formada en el sistema $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} / \text{L-H}$, en medio acuoso, (Figura 4.144), difiere muy sensiblemente del correspondiente al $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{OH})_2]_2$, (Figura 4.150).

En primer lugar, conviene señalar la aparición, en la Figura 4.144, de tres bandas características de los iones nitrato; las que se observan a 1355 cm^{-1} , a 855 cm^{-1} y a 760 cm^{-1} , asignables todas ellas a ν (N-O) de los citados iones.

La banda que aparece a 3480 cm^{-1} , se puede asignar a ν (O-H) de un grupo fenólico presente en el ligando coordinado. La existencia de dicho grupo en el ligando coordinado, viene confirmada por la existencia en el espectro de bandas a 1215 cm^{-1} y a 690 cm^{-1} , asignables, respectivamente, a δ (O-H), de -O-H fenólico (que en L-H libre aparece a 1207 cm^{-1}) y γ (O-H), de -O-H fenólico (que en L-H libre se encuentra a 685 cm^{-1}).

La banda que se observa a 3370 cm^{-1} , se ha asignado a la vibración de tensión ν (N-H), de un grupo imínico, lo que indica que es el grupo imino, el sustituyente en la posición cuatro del núcleo pirimidínico.

La existencia simultánea, en el ligando coordinado, de los grupos -O-H y =N-H parecen indicar que, en realidad, el ligando coordinado pudiera ser no $\underline{\text{L}}$ sino L-H, en la forma:



(5.1)

1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina.

A 3320 cm^{-1} se observa un hombro que, de acuerdo con lo indicado por Scargill (100), podría asignarse a la vibración de tensión ν (O-H) de un grupo -O-H coordinado al ión metálico, Cu^{2+} , central. Esto parece indicar que la sustancia objeto de estudio es un nitrato de un hidroxicomplejo de Cu^{2+} .

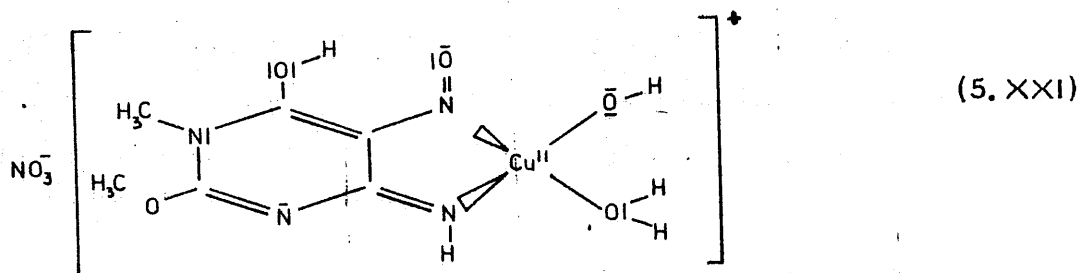
La banda que aparece a 3270 cm^{-1} se puede asignar a ν (O-H) del agua coordinada (a través del átomo de oxígeno) al ión Cu^{2+} central.

La banda correspondiente a ν (C=N), de la unión C=N-H, que en L-H libre aparece a 1670 cm^{-1} , no se observa en la Figura 4.144. Ello hace pensar que en el $\text{NO}_3 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{L-H})(\text{OH}_2)]$, se haya desplazado hacia valores menores del número de ondas, hasta quedar incluida dentro de la banda correspondiente a ν (C=C), que aparece a 1600 cm^{-1} . La gran magnitud del desplazamiento de esta banda sugiere la existencia de una unión nitrógeno (del grupo imínico) - cobre (II).

La banda que aparece a 1620 cm^{-1} se, ha asignado a la vibración de deformación δ (O-H) del agua coordinada al Cu^{2+} central.

En el ligado L-H libre se observa, a 1520 cm^{-1} una banda, atribuida a ν (N = O), que no aparece en el espectro del $\text{NO}_3 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{L-H})(\text{OH}_2)]$. El que no se observe esta banda, puede ser debido a que se haya desplazado hacia menores valores del número de ondas, hasta unirse a la banda correspondiente a la vibración de deformación asimétrica del grupo metilo, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. En tal caso, habría que pensar en que el grupo nitroso, sustituyente en la posición cinco del núcleo pirimidínico, es responsable de una segunda unión entre Cu^{2+} y el grupo coordinado. Esta hipótesis parece venir confirmada por el hecho de que la banda correspondiente a ν (C-N), del grupo nitroso, se encuentre a 1255 cm^{-1} en el $\text{NO}_3 [\text{Cu}(\text{OH})(\text{L-H})(\text{OH}_2)]$, cuando en L-H libre aparece a 1293 cm^{-1} . Esto implica que la unión metal-ligando tendría lugar precisamente por el átomo de nitrógeno del grupo nitroso.

Todo cuanto precede lleva a sugerir la hipótesis de que la fase sólida cristalina de color verde, obtenida a partir del sistema $(\text{NO}_3)_2\text{Cu/L-H}$, en medio acuoso, esté constituida por el siguiente complejo:



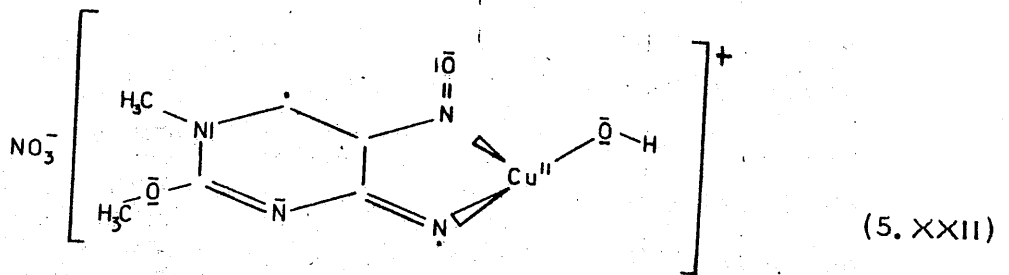
nitrato de mono hidroxido, (1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina), acuo-cobre (II).

El catión presentará una estructura tetraédrica fuertemente distorsionada, en la que el ión central Cu^{2+} se encuentra coordinado a L-H a través de los átomos de nitrógeno de los grupos imino y nitroso, encontrándose las otras dos posiciones de coordinación saturadas, respectivamente, con el ión $-\text{O}-\text{H}$ y con la molécula OH_2 .

Los diagramas de A. T. D. y T. G. de las Figuras 4.146 y 4.147 pueden suministrar información acerca del comportamiento térmico del $\text{NO}_3 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{L}-\text{H})(\text{OH}_2)]$. Es obvio señalar que ,

como ya se ha indicado, las deducciones efectuadas a partir de los citados diagramas no tienen más valor que el de mera hipótesis.

En el diagrama de A. T. D. de la Figura 4.146 se observa a 96°C, un efecto endotérmico, asociado a una pérdida de peso del 10'33%. Dicha pérdida de peso está en muy buena concordancia con el valor de 10'45% que correspondería a la pérdida de dos moléculas de agua por cada $\text{NO}_3 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{L}-\text{H})(\text{OH}_2)]$. Ahora bien, a la vista de (5. XXI) se comprende que, si tal hipótesis es cierta, una de tales moléculas H_2O puede ser la coordinada al ión central Cu^{2+} , - mientras que la otra se habrá originado a partir de otros grupos presentes en el catión complejo; es posible que dichos grupos pudieran ser el grupo $-\text{O}-\text{H}$ (sustituyente en seis) y el átomo de hidrógeno del grupo imi no coordinado.



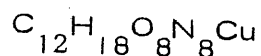
El fuerte efecto endotérmico que se observa a 125°C , asociado a una pérdida acumulada de peso del $19'44\%$, podría asignarse a la liberación en (5.XXII) del grupo $\text{-}\overline{\text{O}}\text{-H}$ coordinado y del grupo metilo, sustituyente en la posición uno del grupo pirimidínico, seguido de la combustión del radical $\cdot\text{CH}_3$ liberado; lo que originaría el efecto exotérmico subsiguiente, con máxima intensidad a 200°C .

A 265°C se observa un nuevo efecto endotérmico, que corresponde a una pérdida acumulada de peso del $28'55\%$. Dicho efecto podría ser asignado a la liberación del grupo metoxi, sustituyente en posición dos (pérdida acumulada de peso calculada $28'73\%$). La combustión del mismo podría justificar la aparición del efecto exotérmico que aparece inmediatamente después, a 280°C .

La aparición de nuevos efectos endotérmicos relativos, - seguido de otros exotérmicos, pueden asignarse a la pirólisis total del catión complejo, y a la descomposición térmica del ión NO_3^- , - seguidas de la combustión de los radicales orgánicos liberados. A 450°C , temperatura a la que ha terminado el último de los efectos exotérmicos, la pérdida acumulada de peso es del $76'91\%$; la cual puede asignarse a la destrucción total del complejo, con formación de CuO (Pérdida acumulada del peso calculada $77'00\%$). A temperaturas superiores a 475°C , el diagrama de A. T. D. muestra una absorción de calor acompañada de una rápida disminución del peso, que se estabiliza ya a 489°C , con una pérdida acumulada de peso del $86'27\%$, que puede ser asignada a la reducción térmica del CuO , para dar Cu .

5.6.3.2. Fase sólida marrón

En la reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ y L-H, en medio acuoso, se obtuvo en primer lugar un sólido cristalino de color marrón oscuro, cuyo análisis químico (vease apartado 4.4.3.2.A) ha permitido establecer para el mismo, la siguiente fórmula empírica:



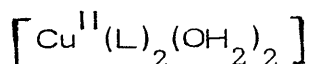
Dado que dicha fase sólida es muy poco soluble en agua, y que el ensayo en disolución acuosa de iones nitrato con brucina (87) dió resultado negativo, cabe suponer en principio, que dicha fase sólida es te constituida por una sustancia no iónica.

De acuerdo con la naturaleza de los reactivos utilizados se puede suponer que todo el carbono presente en el producto de reacción ha de proceder de L-H; en consecuencia, se puede considerar que en la fase sólida aislada hay dos ligandos (L-H ó L^-) coordinados a cada ión Cu^{2+} . Si, por otra parte, se tiene en cuenta que en L-H (y también en L^-) existen cuatro átomos de nitrógeno por cada seis átomos de carbono, se podría suponer que todo el nitrógeno presente en la fase sólida se encuentra formando parte de los ligandos coordinados y que, muy probablemente, no existen tampoco iones nitrato coordinados al ión central Cu^{2+} . De acuerdo con ello, y dado que en L-H (y en L^-) hay tres átomos de oxígeno, es obvio que seis de los ocho oxígenos existentes por ión Cu^{2+} , deben pertenecer a los ligandos, mientras que los dos restantes, deben estar formando parte de otras tantas moléculas

de agua coordinadas. En consecuencia, cuatro de los dieciocho hidrógenos estarían formando dos moléculas de agua y los catorce restantes, formando parte de los dos ligandos coordinados, que, según todo ello, serían aniones L^- .

La coordinación de dos aniones L^- (comportándose como ligandos bidentados) al ión Cu^{2+} , satisfarían cuatro de las seis posiciones de coordinación del ión central, estando las otras dos (muy probablemente posiciones en "trans") ocupadas por sendas moléculas de agua.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, cabría sugerir, en principio que, de forma análoga a lo encontrado para ligandos análogos (4) (50), la fase sólida de color marrón aislada del sistema $Cu^{2+}/L-H$, pueda estar constituida por:



en la cual el ligando L^- (producto de la disociación ácida de $L-H$), se comporta como un ligando bidentado.

A fin de obtener más información acerca de la fase sólida aislada, se procedió a la obtención de los espectros de absorción ultravioleta y visible, en disoluciones acuosas de la fase sólida objeto de estudio; dichos espectros de absorción aparecen indicados en las Figuras 4.148 y 4.149.

En la Figura 4.148 se observa que en la zona del ultravioleta-

leta, la aparición de dos bandas de absorción con máximos a 223 n. m y 315 n. m, las cuales pueden corresponder a las que presenta L-H a 223 n. m y 326 n. m. y que se habían asignado a transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$ y $n \longrightarrow \pi^*$, respectivamente.

En la zona del visible, se observan otras dos bandas de absorción, con máximos a 422 n. m y 650 n. m.

La banda con máximo de absorción a 422 n. m, es asimétrica y muy ancha, y podría ser asignada a una transferencia de carga y que, por su posición, podría ser responsable del intenso color amarillo-verdoso de las disoluciones acuosas de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$.

La banda con máximo de absorción a 650 n. m se prolonga en forma de hombro, que no llega a definirse completamente, hacia mayores longitudes de onda. Esta banda puede ser asignada a la transición ${}^2\text{E} \longrightarrow {}^2\text{T}_2$ típica del sistema d^9 . El hecho de que aparezca la citada deformación de dicha banda, hace pensar en la existencia de una deformación de la simetría octaédrica hacia una simetría tetragonal, de acuerdo con lo previsto por el Teorema de Jahn-Teller para el sistema $t_{2g}^6 e_g^3$ (96).

Por otra parte, de acuerdo con el valor de λ al que aparece el máximo de absorción (650 n. m) de la citada banda, la energía Δ_o , de escisión de los orbitales d en el campo de los ligandos sería de:

$$\underline{\Delta}_o = 15.385 \text{ cm}^{-1}$$

valor sensiblemente superior al del hexaacuocomplejo de Cu^{2+} para el que $\underline{\Delta}_o$ es igual a 12.500 cm^{-1} (92), lo que indica que $\underline{\text{L}}^-$ se encuentra más a la derecha que el agua, en la serie espectroquímica.

La fase sólida de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ ha sido estudiada cristalograficamente mediante su correspondiente difractograma de rayos X (Figura 4.151), a partir del cual se han obtenido los datos que aparecen en la Tabla 5.16.

A la vista de la Tabla 5.16 , se puede observar que el $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ obtenido presenta muy buena cristalinidad, pudiendo ser identificado por sus reflexiones características de $5'15 \text{ \AA}$ (100) $9'93 \text{ \AA}$ (83'8), $3'12 \text{ \AA}$ (82'4) y $4'87 \text{ \AA}$ (73'9).

Las medidas de susceptibilidad magnética de la fase sólida marrón, de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ han permitido obtener para la misma el valor de $\chi = 2'599 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. g}^{-1}$, ya indicado (apartado 4.4.3.2.F). A partir de este valor, se ha determinado, para el complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, la susceptibilidad molar corregida, χ_M , encontrándose para la misma el valor de:

$$\chi_M = 1.251 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. mol}^{-1}$$

El momento magnético (81) del ión central es, en consecuencia:

$$\mu = 1'72 \text{ M.B.}$$

TABLA 5.16

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
8'9	9'93	83'8
12'7	6'96	64'6
17'2	5'15	100'0
18'2	4'87	73'9
19'5	4'55	11'3
21'0	4'23	35'4
21'6	4'11	26'6
22'6	3'93	30'2
23'8	3'73	9'5
24'9	3'57	15'7
26'6	3'35	37'3
27'3	3'26	21'8
28'6	3'12	82'4
29'1	3'07	38'5
30'5	2'93	11'2
33'5	2'67	42'5
34'8	2'57	12'3
35'5	2'53	27'3
35'7	2'51	39'3
36'8	2'44	16'4
37'5	2'40	18'8
41'0	2'20	33'7
42'6	2'12	17'8
43'5	2'08	13'5
44'3	2'04	21'6
45'5	1'99	21'4
46'0	1'97	22'8
47'7	1'90	19'2

valor muy próximo al teórico, de 1'73 M. B. (81); y que se encuentra comprendido dentro de los límites que indica la bibliografía (1'70 a 2'20 M. B.) para iones con d^9 (81).

A fin de obtener información acerca de que átomos del ligando aniónico L^- son los responsables de la unión metal-ligando, se ha estudiado el espectro de absorción en el infrarrojo del $[Cu^{II}(L)_2(OH_2)_2]$ que se muestra en la Figura 4.150.

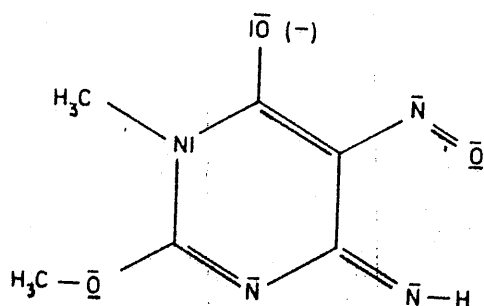
En dicho espectro aparece a 3520 cm^{-1} una banda que puede ser asignada a la vibración de tensión ν (O-H) de agua unida por el átomo de oxígeno; probablemente de agua coordinada al ión Cu^{2+} central.

La banda centrada a 3360 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de tensión ν (N-H) del grupo imino.

A 2970 cm^{-1} y 2820 cm^{-1} aparecen dos bandas, que son asignables, respectivamente, a ν_{as} (CH_3) y ν_s (CH_3).

La banda que aparece a 1726 cm^{-1} es asignable a la vibración de tensión ν (C = O) de un grupo carbonilo; lo que indica que, a diferencia del L-H libre, el ligando L^- coordinado al ión Cu^{2+} no es, en este caso, el derivado de la forma fenólica de L-H (1.IV), sino que, en principio, podría ser el anión derivado de cualquiera de las otras posibles formas tautómeras (1.I), (1.II) y (1.III).

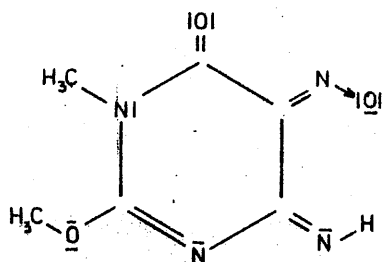
La banda centrada a 1660 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino sustituyente en la posición cuatro del núcleo pirimidínico, lo que induce a pensar que el ligando aniónico, L^- , coordinado al ión central Cu^{2+} , pudiera presentar, o bien la estructura de:



(5. X)

1,4-dihidro-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina-6-óxido

o bien la de:



(5. XII)

A 1490 cm^{-1} aparece una banda de absorción que se ha asignado a la vibración de tensión $\nu (\text{N}=\text{O})$ del grupo nitroso sustituyente en la posición cinco del núcleo pirimidínico. La asignación de esta banda excluye la estructura (5. XII) para $\underline{\text{L}}$ coordinado, habiendo de pensar, en consecuencia, en que el anión $\underline{\text{L}}$ coordinado responde a la estructura (5. X). Por otra parte, dado que en L-H libre la banda de $\nu (\text{N}=\text{O})$ aparece a 1520 cm^{-1} , la posición de dicha banda en el espectro I.R de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ sugiere, por una parte, que el citado grupo nitroso interviene en la coordinación de $\underline{\text{L}}$ al ión Cu^{2+} ; y, por otra parte, que el correspondiente enlace metal-ligando deber ser notablemente fuerte.

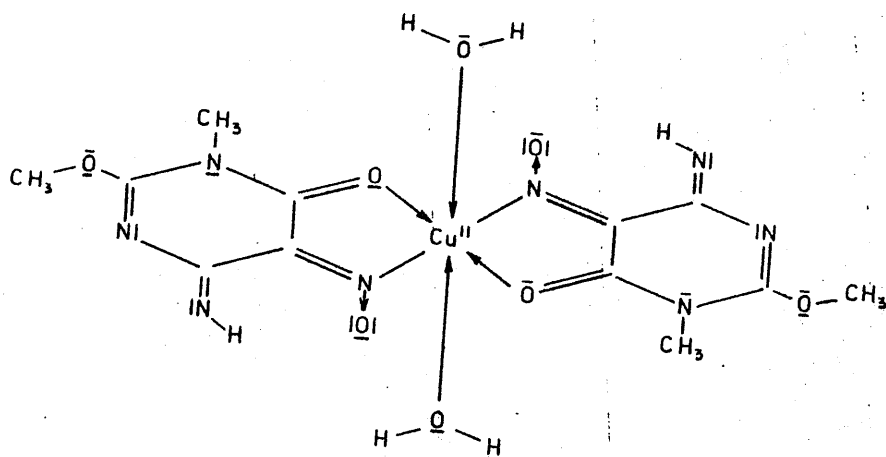
La banda de 1270 cm^{-1} , es asignable a $\nu (\text{C}-\text{N})$, donde el átomo N es del grupo nitroso sustituyente en posición cinco. Esta banda corresponde a la que presenta L-H a 1293 cm^{-1} ; el fuerte desplazamiento de la misma sugiere que la unión metal ligando tiene lugar por el átomo de nitrógeno del citado grupo nitroso.

La banda que aparece a 1200 cm^{-1} puede ser asignada a $\nu (\text{O}-\text{CH}_3)$, la cual, para L-H libre (Figura 4.7), aparece incluida en otra más intensa.

Por último, la banda que aparece en la Figura 4.150, a 280 cm^{-1} se ha asignado a $\nu (\text{O} \rightarrow \text{Cu})$ donde O es el átomo de oxígeno sustituyente en posición seis, de acuerdo con las referencias existentes en la bibliografía (99).

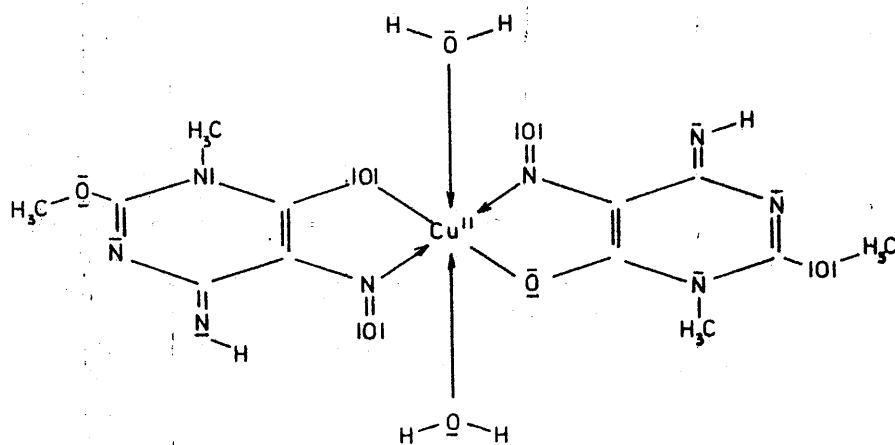
A la vista de todo esto, parece ser que el ligando aniónico \underline{L} coordinado es el que se ha indicado en (5. XII) y que se coordina al ión central, Cu^{2+} , a través del átomo de oxígeno, sustituyente en el carbono seis, y del átomo de nitrógeno del grupo nitroso, sustituyente en la posición cinco del núcleo pirimidínico.

Todo cuanto se ha expuesto hasta ahora permite sugerir la siguiente estructura octaédrica, distorsionada hacia simetría tetragonal, para $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$:



(5. XXIII)

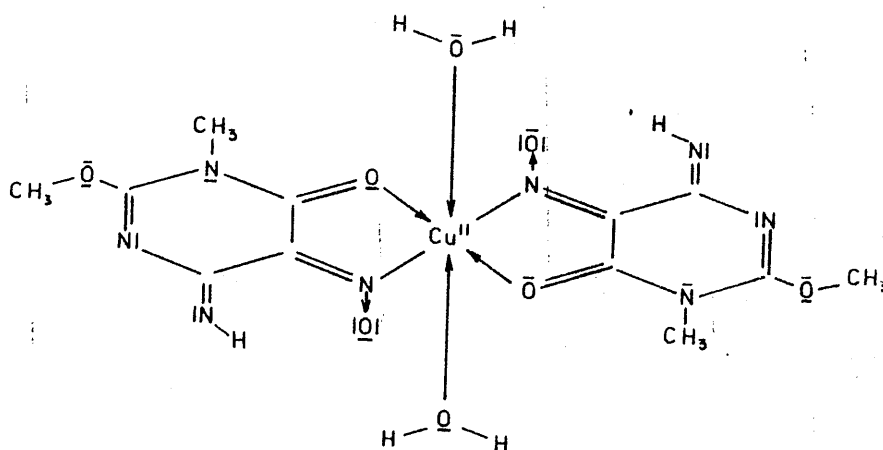
De forma análoga a lo indicado al referirnos al catión $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]^{\ddagger}$, el complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ presentara una segunda forma, mesómera con (5. XXIII) que seria la correspondiente al bis (1,4-dihidro-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina-6-oxido) - bis acuo- cobre II .



(5. XXIV)

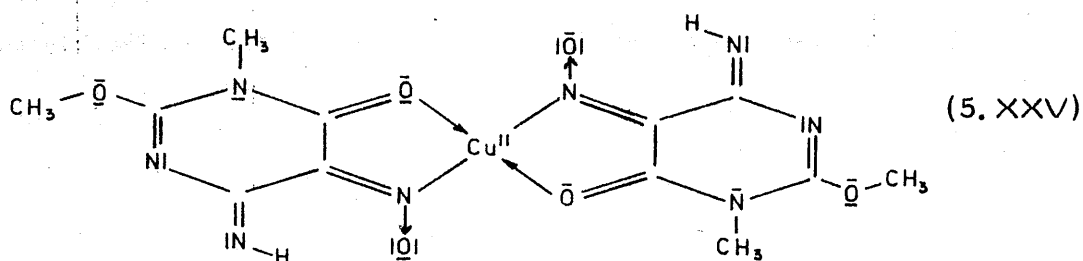
El estudio térmico del $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ se ha efectuado a partir de los diagramas de A. T. D. y de T. G. que aparecen en las Figuras 4.152 y 4.153.

En el diagrama de A. T. D. de la Figura 4.152 se observa, un efecto endotérmico de máxima intensidad a 75°C (y que termina a 145°C), asociado a una pérdida de peso del 7.75%, el cual puede asignarse a la pérdida de las dos moléculas de agua que ocupan las posiciones cuspadales de la bipirámide tetragonal:



(5. XXIII)

el valor experimental (7.75%) está en muy buen acuerdo con el calculado teóricamente para la deshidratación del $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ (7.73%). De acuerdo con esta hipótesis, la deshidratación del $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ conduciría a la aparición de un complejo plano-cuadrado de Cu^{II} , tal como el que se esquematiza a continuación:



A partir de la asignación del citado efecto del diagrama de A. T. D. de la Figura 4.152, y del área del correspondiente efecto endotérmico (a 75°C) en el diagrama de la Figura 4.153 , se ha podido calcular la energía necesaria para eliminar las dos citadas moléculas de agua, encontrando que son necesarias 683 cal .g⁻¹ de agua eliminada (12'29 Kcal.mol⁻¹), valor sensiblemente superior al de vaporización y al de sublimación del agua pura.

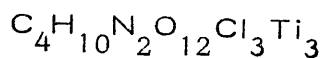
Alrededor de 150°C (Figura 4.152) se inicia un efecto endotérmico (que puede asignarse a pirolisis del complejo, plano-cuadrado, (5. XXV) seguido de combustión de los radicales liberados. El citado efecto exotérmico termina a 290°C con una pérdida acumulada de peso del 79'75%. A partir de esta temperatura, y hasta 420°C, se suceden efectos endotérmicos y exotérmicos relativos, que pueden ser debidos a pirólisis seguidas de combustión. A esta última temperatura, se ha perdido el 83'18% de la muestra original, pudiendo haberse formado en este momento CuO (pérdida acumulada de peso calculada

82'92%). Por último, a 470°C se observa (Figura 4.152) un efecto endotérmico que concluye sobre 550°C, y que puede ser asignado a la reducción térmica del óxido de cobre, para formar cobre elemental. Los valores correspondientes a las pérdidas acumuladas de peso, - encontrada experimentalmente (86'87%) y calculada para este efecto (86'36%) son prácticamente coincidentes.

5.6.4. - Ión Ti^{3+}

La reacción, en medio acuoso, entre el Cl_3Ti y L-H, - originó, como ya se ha indicado (Apartado 4.4.4), dos fases sólidas, una conteniendo titanio y, otra, producto de la hidrólisis ácida de L-H; a la que ya se ha designado antes como D-L-H (y que, como se verá más adelante, resultaría ser el ácido 1, metil violúrico).

El análisis químico de la fase sólida, de color amarillo muy pálido, condujo a los resultados que se ha expresado en el apartado 4.4.4.1. La fórmula empírica, calculada a partir de dicho análisis, es:



A la vista de dicha fórmula, se observa que los contenidos en titanio y oxígeno son excesivamente elevados, en comparación con los de carbono e hidrógeno. En consecuencia, resulta obvio que no es posible - sugerir una posible fórmula estructural que pueda corresponder a un complejo alguno de titanio que contenga como ligando L-H, \underline{L} ó D-L-H - (Véase apartado 5.8.1) ó D-L.

Por otra parte, si se tiene en cuenta que la fase sólida objeto de estudio se ha obtenido en medio acuoso, en el cual los haluros de titanio son fuertemente hidrolizables, cabe pensar en la posibilidad de que se haya producido, por hidrólisis, dióxido de titanio. Esta hipótesis parece venir apoyada por los altos contenidos en titanio y en oxígeno de la fase sólida obtenida.

La determinación de la susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio, condujo al valor ya indicado (Apartado 4.4. 4.F) de:

$$\chi = -0.150 \times 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

Aún cuando en este caso no sea posible calcular χ_M^I y μ , simplemente a la vista de χ se puede comprobar que la citada fase sólida no tiene carácter paramagnético. Dado el alto contenido en titanio (27.68%) de la fase sólida, el hecho de que ésta no sea paramagnética, puede interpretarse en el sentido de que no contiene iones Ti^{3+} ; en consecuencia, se puede sugerir que el titanio presente en la fase sólida está como Ti^{4+} . Esto apoya la hipótesis antes enunciada, acerca de que dicha fase sólida pueda contener TiO_2 en una proporción elevada.

Se intentó disolver en agua la fase sólida objeto de estudio, tanto en frío como en caliente, sin que, aparentemente, se disolviese. La única variación aparente del propio sólido consistía en un incremento de su coloración amarilla. No obstante, la disolución acuosa resultante

de la separación, por filtración, de las fases sólida y líquida, se utilizó para registrar el espectro de un posible soluto, en las zonas del ultravioleta y del visible, obteniéndose así la Figura 4.154.

En la Figura 4.154 se observa, en primer lugar, una banda muy intensa, con máxima absorción a 213 nm, la cual va seguida de un hombro, bien diferenciado, a 250 nm. Asimismo se observan dos bandas, de mucha menor intensidad, a 360 nm. y a 400 nm. Dichas bandas no resultan fáciles de asignar, al no conocer la naturaleza del soluto.

De acuerdo con la hipótesis antes enunciada acerca de que la fase sólida pueda contener, en una proporción elevada, gel de TiO_2 , cabría la posibilidad de que éste retuviera en la superficie otras sustancias presentes en la disolución. Dichas sustancias podrían ser, quizá, bien ácido 1-metil-violúrico (producido por hidrólisis ácida de L-H), bien haluro u oxihaluro de titanio, o quizá hasta algún posible complejo de titanio. En principio, cabe pensar en la posibilidad de que una de las sustancias responsables del espectro de la Figura 4.154 pueda ser el ácido 1-metil-violúrico, ya que las bandas que se observan a 213 nm y a 250 nm podrían corresponder a las que presenta el citado ácido 1-metil-violúrico a 223 nm y a 250 nm (banda que en las disoluciones muy diluidas aparece como un hombro), respectivamente.

En principio, cabría pensar en la posibilidad de que la banda de 250 nm contuviese también la banda (muy ancha) que presenta el

$\text{Cl}_3\text{Ti}^{\text{III}}$ (en disolución acuosa) a esta misma longitud de onda. Sin embargo, las medidas magnéticas sugieren que la muestra sólida de partida, o bien no contiene iones Ti^{3+} , o bien éstos están en muy pequeña proporción.

Las bandas con máximos a 360 nm y a 400 nm resultan, en principio, de muy difícil asignación. Por sus coeficientes de extinción, relativamente grandes, cabría pensar en que fueran debidas a transferencias de carga; estas bandas que, por otra parte, son muy frecuentes en esta zona (93), serían responsables de la coloración amarillenta de la disolución.

Por otra parte, cabría pensar que las citadas bandas de 360 nm y 400 nm fueran debidas a una transición ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ en un complejo de Ti^{3+} . En tal caso, las bandas citadas serían muy intensas, cuando, en realidad, son debiles, y, a la vez, se presentan a valores muy bajos de λ (algo mas de 100 nm por debajo del valor en que se presentan para el correspondiente acuocomplejo de Ti^{3+}). Esto habría de ser considerado como que, en dicho hipotético complejo se habría producido una excisión muy fuerte de los niveles t_{2g} y e_g .

En definitiva pues, el análisis del espectro de la Figura 4.154 únicamente permite llegar a sugerir la posibilidad de que en la fase sólida objeto de estudio se encuentre presente el ácido 1-metilviolúrico, como tal. Esta suposición parece venir confirmada por el difractograma de rayos X. Si el TiO_2 está en forma de gel, no debe

presentar reflexiones características definidas.

A partir del difractograma de la Figura 4.156, el cual aparece muy mal definido, como corresponde a una muestra sólida de muy baja cristalinidad, se han obtenido los datos que se expresan en la Tabla 5.17

TABLA 5.17

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA FASE SOLIDA
AISLADA DEL SISTEMA Ti^{3+} / L-H

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
14'2.	7'24	25,0
21'5	4'80	22,5
22'7	4'54	17,5
29'5	3'51	30,0
33'3	3'12	100,0

Al comparar los valores de \underline{d} que se expresan en la Tabla 5.17, con los que -para el ácido 1-metil-violúrico- se expresan en la Tabla 5.20, se observa que todas y cada una de las reflexiones observadas aquí, coinciden con otras correspondientes al ácido 1-metil-violúrico. Esta observación, unida a las efectuadas anteriormente, sugiere que, en la fase sólida aislada en el sistema $\text{Cl}_3\text{Ti} / \text{L-H}$, se encuentre ácido 1-metil-violúrico, posiblemente cristalizado en la superficie del TiO_2 .

El espectro de absorción, en la zona del infrarrojo de la fase sólida objeto de estudio, aparece en la Figura 4.155. En dicho espectro es de destacar la presencia de dos bandas muy anchas que -podrían considerarse centradas alrededor de 3300 cm^{-1} y de 700 cm^{-1} . A groso modo, estas bandas podrían ser asignadas, respectivamente, a la presencia de una gran cantidad de agua y de TiO_2 - $\nu(\text{TiO})$ en TiO_2 , a 700 cm^{-1} - en la muestra sólida estudiada.

Por otra parte, el espectro de la Figura 4.155 presenta bandas que pueden ser asignadas a vibraciones características. Así, la banda que aparece a 3520 cm^{-1} , es asignable a $\nu(\text{O-H})$ de un grupo fenólico. La banda de 3200 cm^{-1} puede ser asignada a $\nu(\text{N-H})$ del grupo imino sustituyente en la posición cuatro del núcleo pirimidínico.

A 1670 cm^{-1} aparece una banda ancha, que puede considerarse

debida a la vibración de tensión ν (C=O) del grupo carbonílico.

Las bandas de 1465 cm^{-1} y de 1440 cm^{-1} se podrían asignar, respectivamente, a $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y a $\nu(\text{N}=\text{N})$. La asignación de esta última banda implica la presencia de ácido 1-metil-violúrico en forma dímera (Véase apartado 5.8.3).

La banda de 1390 cm^{-1} , se puede asignar a $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, mientras que la de 1365 es asignable a $\nu(\text{C}-\text{N})$ en núcleo anomático.

A 1275 cm^{-1} se observa una banda que se podría asignar a $\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$ de un dímero en "trans", lo que está de acuerdo con lo previsto para el dímero del ácido 1-metil-violúrico.

A 1210 cm^{-1} aparece una banda asignable a $\delta(\text{O}-\text{H})$ de grupo fenólico, banda que, unida a la de 3520 cm^{-1} , sugiere la presencia de un grupo fenólico unido al núcleo pirimidínico; tal como ocurre en el ácido 1-metil-violúrico. Asimismo la banda que se observa a 1080 cm^{-1} , y que es asignable a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de fenol, confirma las anteriores asignaciones.

Todo cuanto se ha expuesto viene en apoyo de la hipótesis ya enunciada acerca de que en la fase sólida objeto de estudio puedan encontrarse presentes diversas sustancias, de entre las que cabe destacar el gel de TiO_2 y el ácido 1-metil-violúrico.

Los diagramas de A.T.D. y T.G. (Figuras 4.157 y 4.158) pueden suministrar información complementaria, en favor de la hipótesis antes enunciada, acerca de la composición de la fase sólida objeto de estudio.

El efecto endotérmico que se observa a 90°C, y que se asocia a una pérdida de peso del 9'39%, se puede asignar a una deshidratación de la muestra. Si se comparan las Figuras 4.157 y 4.158, se puede sugerir que el calor de vaporización del agua retenida por la fase sólida, es de 1018 cal.g⁻¹, lo que parece indicar que dicha agua se encuentra retenida con una notable fuerza, por el sólido.

A partir de 90°C, y a medida que se eleva la temperatura, se va produciendo la pirolisis de la materia orgánica presente, seguida de la combustión de los radicales liberados en la misma, apareciendo, de esta forma, el efecto exotérmico que se observa a 280°C.

A unos 350°C, se ha estabilizado el peso de la muestra, lo que induce a pensar que se ha producido la combustión total de la materia orgánica presente inicialmente. El hecho de que esto se produzca a una temperatura tan relativamente baja, sugiere que ésta se podría encontrar retenida en la superficie del gel de TiO₂, presentando una gran superficie de contacto con el oxígeno del aire.

Los efectos exotérmico a 400°C y endotérmico a 760°C pueden corresponder a los encontrados por Kukovskii y Kononov (101) para el TiO₂ a 475°C y a 765°C, respectivamente, lo que pue-

de considerarse como indicativo de la presencia de una elevada proporción de TiO_2 en la muestra.

Si se considerase que el producto final de la termolisis fuera TiO_2 , y que la totalidad de éste se encontrase como tal en la muestra inicial, a la vista de la Figura 4.157, se deduce fácilmente que el 63'61 % DEL sólido sería TiO_2 .

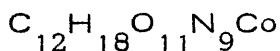
5.7. - ESTUDIO DE LAS FASES SÓLIDAS OBTENIDAS, COMO PRODUCTOS DE LAS REACCIONES, EN MEDIO ETANOLICO, ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION Y L-H

5.7.1. - Ión Co^{2+} .

La reacción, en medio etanólico, entre $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}$ y L-H, ha conducido a la formación de una fase sólida, de aspecto idéntico a la obtenida en fase acuosa, constituida por escamas brillantes de intenso color naranja, de escasa cristalinidad (Figura 4.162) y muy solubles en agua.

El análisis químico de esta fase sólida (Apartado 4.5.1.A) es practicamente coincidente con el correspondiente a la fase sólida formada en medio acuoso. A partir de los resultados analíticos, se ha

determinado la fórmula empírica:

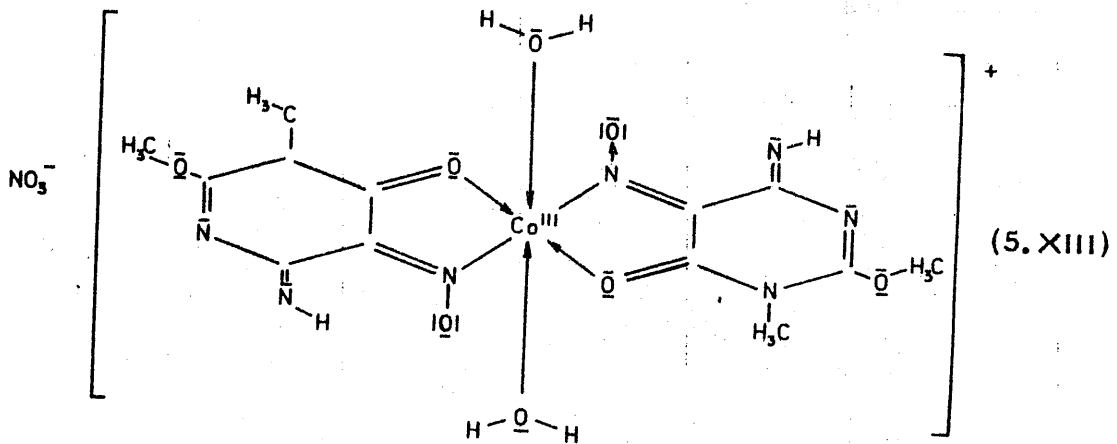


De acuerdo con las consideraciones expuestas en el apartado 5.6.2 - igualmente válidas aquí - se puede sugerir que la citada fase sólida pueda estar constituida por $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$.

La susceptibilidad magnética experimental de este sólido es de $\chi = 0,149 \times 10^{-6}$ u.c.g.s. g^{-1} . En consecuencia, se llega fácilmente a la conclusión (vease apartado 5.6.2) de que se trata de una sustancia no paramagnética y que, por tanto, el cobalto presente debe estar como Co^{3+} .

Los espectros de absorción del supuesto $\text{NO}_3 [\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible (Figuras 4.160 y 4.161) coinciden con las que aparecen en las Figuras 4.136 y 4.137, los cuales se han discutido en el apartado 5.6.2 . Asimismo, el espectro de absorción en el infrarrojo (Figura 4.161) coincide con el de la Figura 4.138, por lo que no se ha estimado necesario discutirlo aquí de nuevo.

De acuerdo con todo cuanto se acaba de indicar, se puede establecer que, tanto en medio acuoso como en medio etanólico, la reacción entre $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}$ y L-H, conduce a la formación del siguiente nitrato complejo:



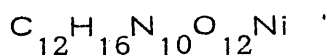
Por último, conviene indicar que los diagramas de A. T. D y de T. G. (Figuras 4. 163 y 4. 164) son idénticos a los correspondientes a la fase sólida obtenida en medio acuoso (Figuras 4. 140 y 4. 141), los cuales fueron ya discutidos (Apartado 5. 6. 2).

5. 7. 2. - Ión Ni^{2+}

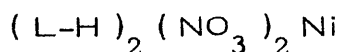
Según lo indicado en el apartado 4. 5. 2 , la reacción entre

el $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}$ y L-H en medio etanólico, ha dado lugar a la aparición de tres fases sólidas diferentes. Solo de una de ellas, de color marrón, y muy poco soluble en agua, se ha podido obtener una cantidad suficiente como para poder ser estudiada.

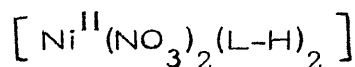
El análisis químico de la citada fase sólida ha conducido a los resultados que se indican en el Apartado 4.5.2.A, a partir de los cuales se ha calculado la fórmula empírica:



Si se tiene en cuenta la relación existente entre el número de átomos de carbono, de nitrógeno, de oxígeno y de hidrógeno, en el ligando, se llega fácilmente a la conclusión de que la fase sólida objeto de estudio pueda corresponder a una fórmula del tipo:



Ahora bien, teniendo en cuenta que el sólido, pulverulento y de color marrón, es muy poco soluble en agua y que la correspondiente disolución acuosa, al ser tratada con brucina, da negativa la reacción de iones nitrato, se puede suponer que dichos iones se encuentran coordinados al ión central. En consecuencia, cabe sugerir, que se trata de un complejo neutro:



La medida de la susceptibilidad magnética del sólido ha dado el resultado de $\chi = 6,632 \times 10^{-6}$ u.c.g.s. g^{-1} . Considerando que se trata de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$, se ha calculado la susceptibili-

dad magnética molar corregida:

$$\chi_M = 3707 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. mol}^{-1}$$

a partir de la cual se llega fácilmente, para el momento magnético de ión central, al valor de:

$$\mu = 2,96 \text{ M.B.}$$

que indica que dicho ión tiene dos electrones desapareados, ya que el citado valor de μ es muy próximo al valor calculado para dos electrones, 2,83 M.B. (81), y está comprendido dentro del intervalo de valores (2,80 - 3,50 M.B.) encontrados experimentalmente para este tipo de iones (81). En consecuencia, se puede establecer que, en efecto, se trata de un complejo de níquel (II), en el cual se encuentran coordinados los ligandos NO_3^- y L-H.

Los espectros de absorción del $[\text{Ni}^{II}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible, aparecen, respectivamente, en las Figuras 4.165 y 4.166.

En la Figura 4.165, se observa que, en la zona del ultravioleta, el espectro presenta cuatro bandas, con máximos de absorción a 208 n.m, 265 nm (hombro), 228 nm y 323 nm.

Las bandas de 208 nm y 228 nm, corresponden a las que presenta L-H libre a 203 nm y a 223 nm, respectivamente, y que fueron asignadas a transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$,

La banda correspondiente a 265 nm , no es fácilmente asignable , aun cuando quizá podría corresponder a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$ dentro del ligando coordinado. En el L-H libre, la banda correspondiente a esta transición podría estar comprendida dentro de la banda de 223nm, desdoblándose al coordinarse.

La banda con máximo de absorción a 323 nm , corresponde a la que presenta L-H a 326 nm, y fué asignada a una transición $n \longrightarrow \pi^*$

En la zona del visible (Figura 4.166), el espectro de absorción presenta bandas con máximos de absorción a 483 nm (20704 cm^{-1}), 658 nm (15197 cm^{-1}) y 738 nm (13550 cm^{-1}), los cuales son asignables a transiciones de electrones d ligados al ión central, Ni^{2+} .

La banda con máximo de absorción a 20408 cm^{-1} es asignable a una transición ${}^3T_1 \longleftarrow {}^3A_2$ en campo octaédrico, y corresponde a la banda de tipo D que presenta el ión $[\text{Ni}^{II}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ a 25300 cm^{-1} (93).

Las dos bandas, con máximos de absorción a 15197 cm^{-1} y a 13550 cm^{-1} , se pueden asignar, respectivamente, a las transiciones ${}^1E \longleftarrow {}^3A_2$ y ${}^3T_1 \longleftarrow {}^3A_2$, de los electrones d del Ni^{2+} , en un campo octaédrico, las cuales corresponden a las bandas C y B que presenta el $[\text{Ni}^{II}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (93).

Por último, conviene indicar que (debido a las limitaciones del equipo espectrofotométrico utilizado) no ha podido ser registrada la banda correspondiente a la transición ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$, banda de tipo A, que en el $[\text{Ni}^{II}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ aparece a 8500 cm^{-1} (1176 nm).

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que, en disolución acuosa, el $[\text{Ni}^{II}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$ puede presentar una estructura octaédrica distorsionada. Ahora bien, el hecho de que presente estructura octaédrica, en disolución acuosa, puede ser debido, bien a que L-H se encuentre coordinado a dos de las posiciones de coordinación (comportándose como ligando bidentado) o bien que, comportándose L-H como ligando monodentado, al disolverse el complejo $[\text{Ni}^{II}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$ en agua, se coordinen dos moléculas de agua, de manera que en disolución existiera la especie compleja siguiente: $[\text{Ni}^{II}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_2]$. Una última posibilidad, pero muy poco probable, sería la que los iones NO_3^- se encontrasen coordinados como ligandos bidentados y L-H, como monodentado. De los datos obtenidos a partir de las Figuras 4.165 y 4.166, no es posible decidir entre cualquiera de tales posibilidades.

A partir de las bandas de 20704 cm^{-1} y de 13550 cm^{-1} , y utilizando el correspondiente diagrama de Tanabe-Sugano se ha calculado la energía de escisión del campo octaédrico de los ligandos, encontrándose para el mismo el valor de:

$$\Delta_o = 7106 \text{ cm}^{-1}$$

valor inferior al de 8500 cm^{-1} correspondiente al $[\text{Ni}^{II}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (93).

El parámetro, B , de repulsión electrónica de Racach, toma el valor de:

$$B = 790 \text{ cm}^{-1}$$

que es el 77% del correspondiente al ión libre.

En la Figura 4.167, aparece el espectro de absorción en la zona infrarroja del espectro del $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$, en fase sólida, en el cual se observa, a valores altos del número de ondas, una banda muy ancha, centrada a 3200 cm^{-1} , que puede corresponder a $\nu(\text{O-H})$ de agua inespecífica que se encuentre hidratando la muestra sólida. En esta banda pueden estar incluidas las dos vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ del grupo amino, sustituyente en la posición cuatro del núcleo pirimidínico y que, de existir este grupo como tal, deberían aparecer entre 3500 y 3000 cm^{-1} .

Las bandas que se observan a 2960 cm^{-1} y a 2855 cm^{-1} , se pueden asignar a $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y a $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, respectivamente.

A 1725 cm^{-1} aparece una banda fácilmente asignable a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ de un grupo carbonilo. La asignación que se ha dado de esta banda viene apoyada por el hecho de que en la Figura 4.167 no se aprecian las bandas de 1207 cm^{-1} y de 685 cm^{-1} de L-H libre, asignables, respectivamente, a $\delta(\text{O-H})$ y $\gamma(\text{O-H})$. La aparición de esta banda sugiere la posibilidad de que el ligando coordinado sea el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina. Por otra parte, el hecho de que esta banda aparezca por debajo de 1740 cm^{-1} induce a pensar que el átomo de oxígeno (sustituyente en

posición seis) del grupo carbonilo se encuentre coordinado al ión central, Ni^{2+} .

La banda de 1660 cm^{-1} es asignable a $\nu (\text{C}=\text{N})$ en el núcleo aromático de L-H.

Centrada a 1605 cm^{-1} aparece una banda ancha, que puede asignarse a $\nu (\text{C}=\text{C})$ del núcleo pirimidínico. Igual asignación cabe efectuar para la banda de 1550 cm^{-1} .

A 1490 cm^{-1} se observa una banda, en forma de hombro, asignable a $\nu (\text{N}=\text{O})$; dicha banda, en el L-H libre, aparece a 1520 cm^{-1} . El hecho de que en L-H coordinado aparezca 30 cm^{-1} por debajo de la posición en el L-H libre, sugiere que el grupo nitroso se encuentra coordinado al ión central, Ni^{2+} . Si, por otra parte la banda de 1253 cm^{-1} se asigna a $\nu (\text{C}-\text{N})$, del grupo $\text{C}-\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}$ (que en L-H libre aparece a 1293 cm^{-1}), se puede sugerir que el átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso, se encuentra fuertemente coordinado al Ni^{2+} . En consecuencia, cabe suponer que L-H se comporte, frente al ión Ni^{2+} , como ligando bidentado, coordinándose a través del átomo de oxígeno, sustituyente en posición seis, y del átomo de nitrógeno del grupo nitroso, sustituyente en posición cinco.

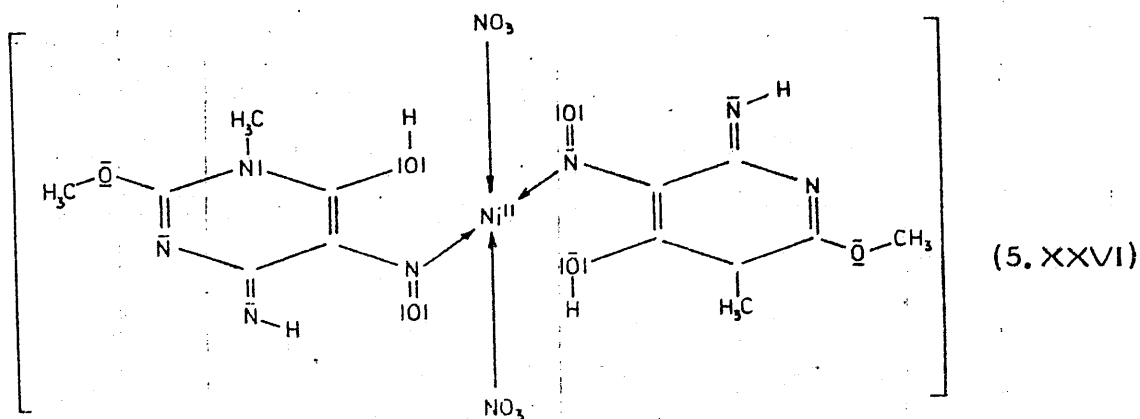
Las bandas que se observan a 1388 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} y 825 cm^{-1} , pueden ser asignadas a $\nu (\text{N}-\text{O})$ del ión NO_3^- coordinado, lo que sugiere que las dos restantes posiciones de coordinación del ión Ni^{2+} ,

en campo octaédrico, estarían cubiertas por otros tantos iones nitrato.

La banda de 1440 cm^{-1} es asignable a la vibración de deformación asimétrica del grupo metilo, $\delta(\text{CH}_3)$.

Por último, la banda de 615 cm^{-1} se puede asignar a $\nu(\text{N-Ni})$, correspondiente a la unión del Ni^{2+} con el átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso de L-H.

Todo cuanto se acaba de exponer parece indicar que el $[\text{Ni}^{II}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$ puede presentar una estructura análoga a la que se indica en el siguiente esquema:



Aceptando dicha estructura como probable para el complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$, se ha procedido al estudio de los diagramas de A.T.D. y de T.G. de las Figuras 4.169 y 4.170.

En el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.170 se observa, a 60°C , un ligero efecto endotérmico - de muy baja intensidad - que podría ser debido a la eliminación de agua que se encontrase como humedad, en la muestra sólida objeto de estudio.

Por otra parte en el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.169 se observa que a unos 50°C se inicia un efecto exotérmico que se prolonga hasta los 385°C , con máxima intensidad a 295°C . En realidad, este efecto parece ser suma de dos efectos exotérmicos cuyos máximas intensidades (de acuerdo con la curva derivada de A.T.D.) se presentan a 80°C y a 295°C , respectivamente. Dichos efectos no son fáciles de asignar, al no disponer de un equipo de análisis de gases; no obstante, a la vista de la correspondiente curva de T.G. (Figura 4.169), pueden elaborarse algunas hipótesis acerca de las causas de las mismas.

El efecto exotérmico centrado a 80°C , origina una pérdida de peso, respecto de la muestra inicial, del $5'95\%$. Cabría la posibilidad de que este efecto fuera debido a la combustión de los grupos amino - sustituyentes en las posiciones cuatro, de los dos L-H coordinados - previa liberación de los mismos, por ruptura homolítica de los enlaces carbono-nitrógeno. La pérdida calculada de peso, para este efecto, sería del $5'81\%$, valor que está en muy buen acuerdo con el experimental.

El efecto exotérmico de 295°C aparece asociado a una pérdida acumulada de peso del 11'15%. Dicho efecto podría asignarse a la combustión de los dos grupos metilo de las posiciones uno (previa ruptura homolítica de los correspondientes enlaces nitrógeno-carbono). La pérdida acumulada de peso calculada (11'26%) es prácticamente coincidente con la encontrada experimentalmente,

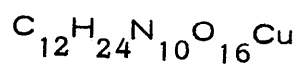
A 450°C se observa (Figura 4.169) un fuerte efecto exotérmico (En la curva de A.T.D. de la Figura 4.170, se observa este efecto desdoblado en dos efectos exotérmicos, con máximos a 392°C y 415°C) que puede ser asignado a la descomposición térmica de los iones NO_3^- junto con la combustión total de la materia orgánica presente en el crisol portamuestras; como producto final de oxidación, quedaría únicamente, óxidos de níquel. La curva de T.G. muestra un fuerte descenso del peso de la muestra inicial, asociado a dicho efecto exotérmico, estabilizándose (por encima de 460°C) cuando se ha perdido el 85'50% de la muestra original. La combustión total de la muestra para formar óxido de níquel(II) - que es el óxido que se forma predominantemente en la oxidación del níquel, y en la descomposición térmica del nitrato y del carbonato de níquel(II) (102)- implicaría una pérdida acumulada de peso, calculada, del 86'43%. En el caso en que la combustión condujera a la formación de Ni_2O_3 - mucho menos probable -, la pérdida acumulada de peso sería del 84'94%. Dado que el valor experimental de la pérdida acumulada de peso (para temperaturas superiores a 460°C) es del 85'50%, cabe suponer que el producto final de la pirolisis y combustión del $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2]$, en las condiciones en que se han realizado los diagramas de A.T.D. y de T.G., pueda ser una mezcla de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}$ y de $\text{Ni}_2^{\text{III}}\text{O}_3$.

5.7.3. - Ión Cu²⁺

La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ y L-H, en medio etanólico, ha dado lugar a la formación de dos fases sólidas diferentes; una - la más abundante - de un intenso color verde oscuro, y otra de color marrón, la cual se encuentra en muy pequeña proporción, pudiendo no formarse, en ocasiones. Dichas fases sólidas, de características muy diferentes, serán estudiadas separadamente.

5.7.3.1. - Fase sólida verde oscuro

El análisis químico de la fase sólida de color verde oscuro, soluble en agua, ha conducido a los resultados que se expresan en el apartado 4.5.3.1.A, a partir del cual se ha calculado la fórmula empírica:

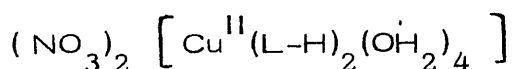


En la disolución acuosa de esta sustancia se puso de manifiesto - mediante su reacción con brucina - la presencia de iones NO_3^- libres, lo que sugiere que pueda tratarse de un nitrato complejo de cobre.

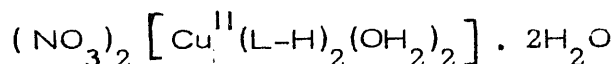
Dado que todo el carbono ha de pertenecer a los ligandos coordinados (L ó L-H) y que cada uno de ellos tendrá seis átomos de carbono, es obvio que debe haber dos ligandos coordinados. En consecuencia, ocho de los diez átomos de nitrógeno pertenecerán a los dos ligandos coordinados y los otros dos deben encontrarse en forma de dos iones nitrato. De los dieciséis átomos de oxígeno, seis pertenecerán a los dos ligandos y otros seis a los dos iones nitrato; los cuatro átomos de oxígeno restantes deben encontrarse en forma de agua. De acuerdo con esto, ocho (de

los veinticuatro átomos de hidrógeno) estaran formando cuatro moléculas de agua, mientras que los dieciséis restantes deben pertenecer a los ligandos coordinados que, en consecuencia, debe ser la especie molecular L-H.

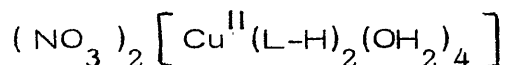
A la vista de todo cuanto se ha expuesto, cabe proponer, para la sustancia objeto de estudio, dos posibles fórmulas; una, correspondiente a la especie compleja:



y otra, la correspondiente al dihidrato de la especie compleja:



En el primer caso, L-H se comportaría como ligando monodentado (como ocurre en el caso del $\text{SO}_4 \left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5 \right]$), mientras que en el segundo caso se comportaría como ligando bidentado (este parece ser el caso del $\left[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L-H})_2 \right]$). Es obvio que sólo del análisis químico, no se puede establecer de cuál de las dos sustancias se trata. No obstante, a la vista del diagrama de A. T. D. (que se discutirá más adelante) se puede deducir que sólo existe agua de una clase, y no de dos, lo que parece indicar que la fase sólida objeto de estudio está constituida por:



En consecuencia, nos referiremos, ya desde aquí, a ésta como la posible especie compleja objeto de estudio.

Dicha sustancia constituye una fase sólida de muy baja cristalinidad (probablemente microcristales desorientados), según puede

deducirse a la vista de la Figura 4. 174.

Las reflexiones más características del difractograma de la Figura 4. 174, se han recogido en la Tabla 5. 18

TABLA 5. 18

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $(NO_3)_2 [Cu^{II}(L-H)_2(OH_2)_4]$

2θ	d (Å)	I/I _o
4' 0	22' 07	46' 9
9' 4	9' 40	72' 4
18' 0	4' 92	74' 5
19' 9	4' 46	88' 8
23' 0	3' 86	100' 0
25' 0	3' 56	77' 6
27' 9	3' 19	92' 8
32' 3	2' 77	68' 4

Al comparar las Tablas 5. 18 y 5. 15 , se observa, no solo una gran diferencia de cristalinidad entre ambas fases sólidas de color

verde (verde brillante aquella y verde oscuro esta) sino tambien , que no coinciden ninguna de las reflexiones observadas, lo que induce a pensar que, como mínimo, se trata de dos estructuras diferentes. Si se tiene en cuenta la diferente composición química, la comparación de las citadas tablas parece confirmar que se trata de sustancias diferentes.

Por otra parte, a la vista del valor encontrado experimentalmente para la susceptibilidad magnética ($\chi = 2'002 \times 10^{-6}$ ucgs. g⁻¹), y considerando que la fase sólida objeto de estudio este constituida por $(\text{NO}_3)_2 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$, se llega facilmente al siguiente valor de la susceptibilidad magnética corregida:

$$\chi_M = 1355'8 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. mol}^{-1}$$

A partir del valor de χ_M se ha calculado(81) el momento magnético del ión central, encontrando para el mismo el valor de:

$$\mu = 1'79 \text{ M.B.}$$

A la vista del valor de μ , se puede establecer que el ión central tiene un sólo electrón desapareado y que, en consecuencia, se trata de un complejo catiónico de Cu^{2+} .

Con el fin de obtener información de tipo estructural sobre el catión $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, se ha obtenido el espectro de absorción del $(\text{NO}_3)_2 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta (Figura 4.171) y del visible (Figura 4.172).

En la zona del ultravioleta (Figura 4.171) se observan dos bandas, con máximos de absorción a 222 nm y a 308 nm , las cuales co-

corresponden, respectivamente, a las que presenta L-H libre a 223 nm (asignada a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$) y a 326 nm (asignada a una transición $n \longrightarrow \pi^*$).

En la zona del visible se observan dos bandas, una - con máximo de absorción a 375 nm - asignable a una transferencia de carga; y otra con máximo a 650 nm, la cual es asimétrica y parece desdoblarse, en forma no bien definida, hacia mayores valores de la longitud de onda. Esta última banda puede ser asignada a la transición ${}^2T_2 \longleftarrow {}^2E_g$ del sistema d^9 del Cu^{2+} ; asimismo, la asimetría y desdoblamiento de la banda parece confirmar que el catión presenta una simetría octaédrica distorsionada hacia bipirámide tetragonal, de acuerdo con lo establecido por el teorema de Jahn-Teller.

Se ha calculado la energía de escisión de los orbitales 3d, en los subniveles t_{2g} y e_g , que ha resultado ser:

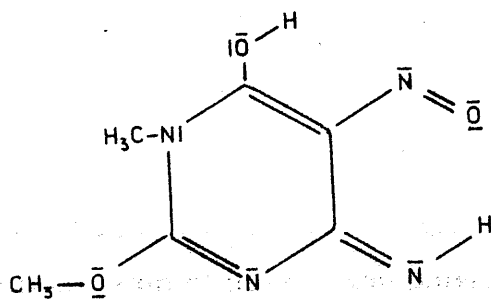
$$\Delta_o = 15384 \text{ cm}^{-1}$$

valor superior al correspondiente al ión $[Cu^{II}(OH_2)_6]^{2+}$, que es de 12500 cm^{-1} (92). Esto indica que L-H se encuentra más hacia la derecha que el agua en la serie espectroquímica y que, en consecuencia, produce una mayor separación entre los citados sus niveles t_{2g} y e_g , que el agua.

Al objeto de obtener alguna información acerca de cuál de los átomos de L-H pueda encontrarse unido directamente al Cu^{2+} , en el $(NO_3)_2[Cu^{II}(L-H)_2(OH_2)_4]$, se ha obtenido el correspondiente espectro de absorción en la zona del infrarrojo (Figura 4.173).

A la vista del espectro de la Figura 4.173 se observa, entre 3660 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , una banda muy ancha, que sugiere la existencia de agua, en proporción elevada. Dentro de esa banda tan ancha, se pueden distinguir bandas individuales fácilmente asignables.

La banda que aparece a 3440 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de tensión ν (O-H) de un grupo fenólico. Asimismo, la banda de 3320 cm^{-1} se podría asignar a ν (N-H) de un grupo imino. Por otra parte, a 682 cm^{-1} aparece una banda muy bien definida, fácilmente asignable a γ (O-H) del grupo $-\bar{\text{O}}-\text{H}$ fenólico. La banda correspondiente a δ (O-H), que aparece alrededor de 1209 cm^{-1} , no se observa como tal banda, pero puede estar incluida en la ancha banda que comprende desde 1240 cm^{-1} a 1176 cm^{-1} , y que puede considerarse centrada a 1210 cm^{-1} . Por último, la aparición a 1103 cm^{-1} , de una banda, asignable a ν (C-O) de un grupo fenólico, confirma la existencia de este grupo en L-H coordinado. La aparición de estas bandas, junto al hecho de que no aparezca la banda correspondiente a ν (C=O), sugiere que L-H se encuentra coordinado como 1,6-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina:



(5.1)

La banda que se observa a 3220 cm^{-1} , se ha asignado a $\nu(\text{O-H})$ de agua coordinada. Esta signación viene confirmada por la existencia de la banda que aparece a 1620 cm^{-1} , que ha sido asignada a la vibración de deformación $\delta(\text{O-H})$ de agua coordinada.

A 1575 cm^{-1} y a 1520 cm^{-1} , aparecen dos bandas, asignables ambas a $\nu(\text{C=C})$.

La banda que, en forma de un hombro muy acusado, aparece a 1460 cm^{-1} , puede asignarse a $\nu(\text{N=O})$ del grupo nitroso sustituyente en la posición cinco de L-H. Dado que en el L-H libre esta banda aparece a 1520 cm^{-1} , el desplazamiento observado por la misma sugiere que el grupo nitroso se ha coordinado al ión central. Por otra parte, la banda correspondiente a $\nu(\text{C-N})$, del grupo nitroso, debe encontrarse dentro de la ancha banda, ya citada, centrada sobre 1210 cm^{-1} ; puesto que la banda de $\nu(\text{C-N})$ aparece en L-H libre a 1293 cm^{-1} , se puede postular que ha sido el átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso, el que se ha coordinado al ión central Cu^{2+} .

Las bandas que se observan a 1360 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} y 835 cm^{-1} (que aparece como un hombro), pueden asignarse a $\nu(\text{N-O})$ del ión nitrato, lo que confirma la existencia de los mismos.

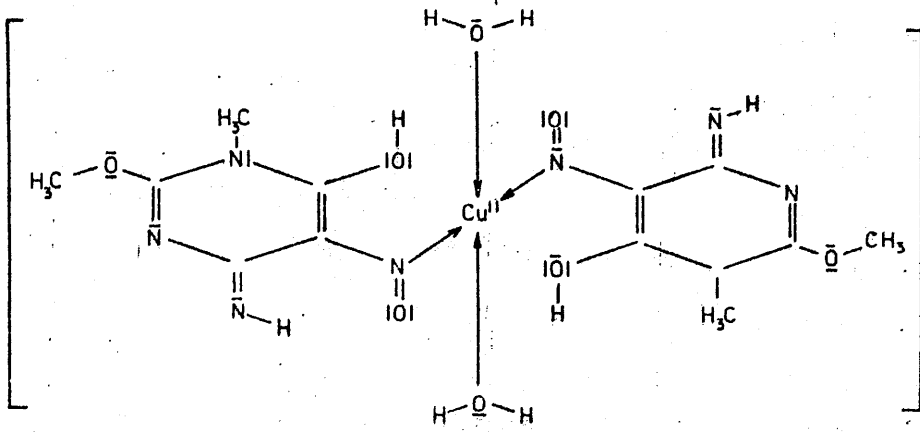
Por último, la banda que aparece a 617 cm^{-1} podría ser asignada a $\nu(\text{Cu-N})$ del grupo nitroso.

En definitiva pues, el espectro I.R del posible complejo

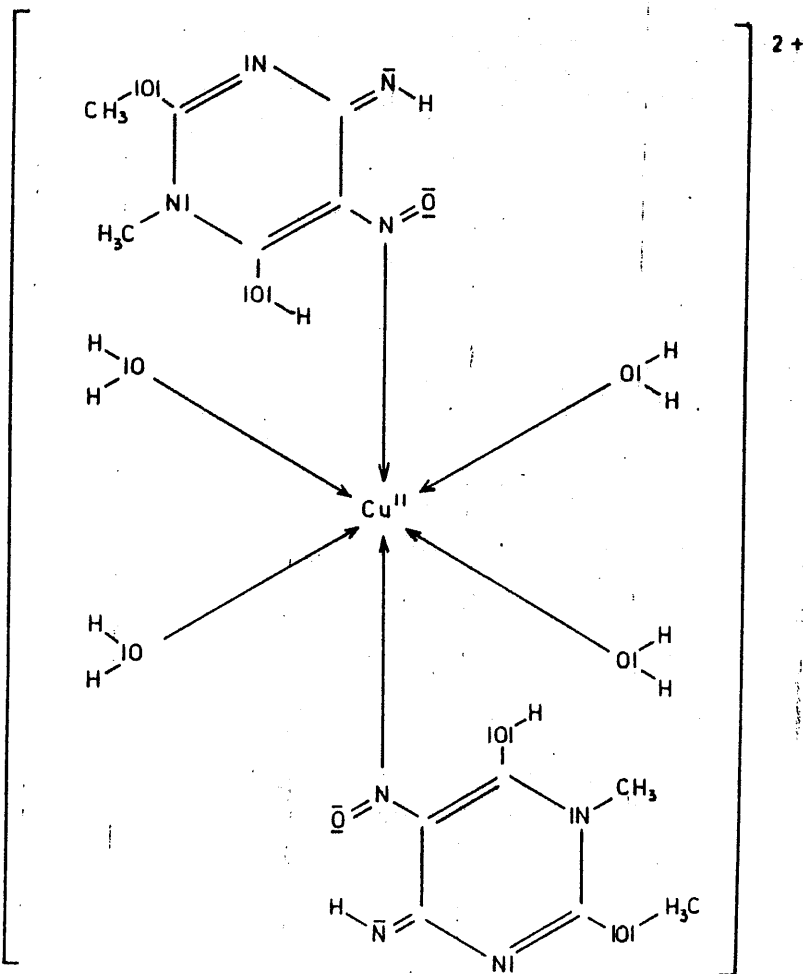
$(\text{NO}_3)_2 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$ no se opone en absoluto a que, en efecto, la fase sólida obtenida esté constituida por esta sustancia y, asimismo, sugiere que cada uno de los dos L-H se coordina a través del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso, a una de las posiciones de coordinación del Cu^{2+} . Las otras cuatro posiciones de coordinación estarían ocupadas por moléculas de agua.

Dado que, como ya se ha indicado, el catión $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ presentará una estructura de bipirámide tetragonal (como consecuencia de la fuerte distorsión de la simetría octaédrica prevista para un sistema d^9) cabría, en este caso, la posible existencia de diferentes isómeros. Los datos de que se dispone no permiten proponer a ninguno de los posibles isómeros como el más probable; no obstante, teniendo en cuenta que L-H es un ligando relativamente voluminoso, cabría pensar que los dos L-H se coordinaran en posiciones trans. Ahora bien, caben dos formas posibles de coordinarse dos L-H en posiciones trans; una, que lo hagan en el plano ecuatorial (5. XXVIIa) y otra, en los vértices cuspidales de la bipirámide tetragonal (5. XXVIIb).

En principio, no es posible predecir cuál de estas dos formas sería la más estable; aun cuando cabría pensar que fuese la a (5. XXVIIa) debido a que los dos L-H se encontrarían más próximos y, por tanto, más fuertemente unidos al ión central. Sin embargo, como se verá más adelante, los diagramas de A. T. D. y T. G. parecen indicar la existencia de un solo tipo de agua coordinada, lo que parece indicar que el catión complejo del $(\text{NO}_3)_2 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$ pueda corresponder a la estructura (5. XXVIIb).



(5. XXVIIa)



(5. XXVIIb)

Los diagramas de A. T. D. y de T. G. (Figuras 4.175 y 4.176) muestran, a baja temperatura, un amplio efecto endotérmico - con intensidad máxima a 100°C - asociado a una pérdida de peso del 11'08% del inicial. Dicho efecto endotérmico podría asignarse a la deshidratación de la muestra, la cual - de acuerdo con esta hipótesis - perdería cuatro moléculas de agua por peso fórmula de $(\text{NO}_3)_2 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$; en este caso, la pérdida de peso calculada para este efecto sería del 11'47%, valor que está en buen acuerdo con el experimental. Por otra parte, de las Figuras 4.175 y 4.176, se ha calculado la energía necesaria para deshidratar el $(\text{NO}_3)_2 [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$, encontrando que son necesarias $624'6 \text{ cal g}^{-1}$ ($11'24 \text{ Kcal mol H}_2\text{O}^{-1}$). Este valor es sólo ligeramente superior al de la entalpia de sublimación del agua (530 cal. g^{-1}), lo que podría sugerir que la energía de la unión $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ es sólo un poco superior a la de las uniones de hidrógeno de las moléculas de agua en la red del hielo a 0°C.

A 215°C se observa (Figura 4.175) un efecto endotérmico, asociado a una pérdida acumulada de peso del 16'58%. A título de hipótesis, podría asignarse dicho efecto a la ruptura homolítica de los enlaces C=N, de los grupos iminos de L-H, lo cual implicaría una pérdida acumulada de peso, calculada, del 16'25%.

La energía liberada en la combustión de los radicales ($\cdot\bar{\text{N}}-\text{H}$) liberados, unida a la transferida a la muestra sólida al aumentar la temperatura, parecen originar la descomposición térmica de los iones NO_3^- y la total pirolisis de los ligandos coordinados, seguida de la combustión de los radicales orgánicos liberados; combustión que podría justificar la

aparición del efecto exotérmico a 250°C, asociado a una pérdida acumulada de peso del 87'26%. Si se considera que la pirolisis y combustión total de $(\text{NO}_3)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-H})_2(\text{OH}_2)_4]$ originaria una pérdida calculada de peso del 87'33%, se podría pensar en que ha tenido lugar este proceso.

Por encima de 250°C, la curva de A. T. D. presenta dos efectos exotérmicos relativos (a 400°C y a 495°C) y otros dos efectos endotérmicos relativos, a 345°C y a 450°C, mientras que la curva de T. G. indica que el peso se mantiene constante entre 250°C y 470°C.

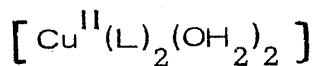
Entre 470°C y 530°C, se produce una ligera pérdida de peso; y por encima de esta última temperatura, se vuelve a estabilizar la curva de T. G., para una pérdida acumulada de peso del 90'02%, que podría asignarse a la reducción térmica del CuO (Pérdida acumulada de peso calculada: 89'87%).

5.7.3.2. - Fase sólida marrón

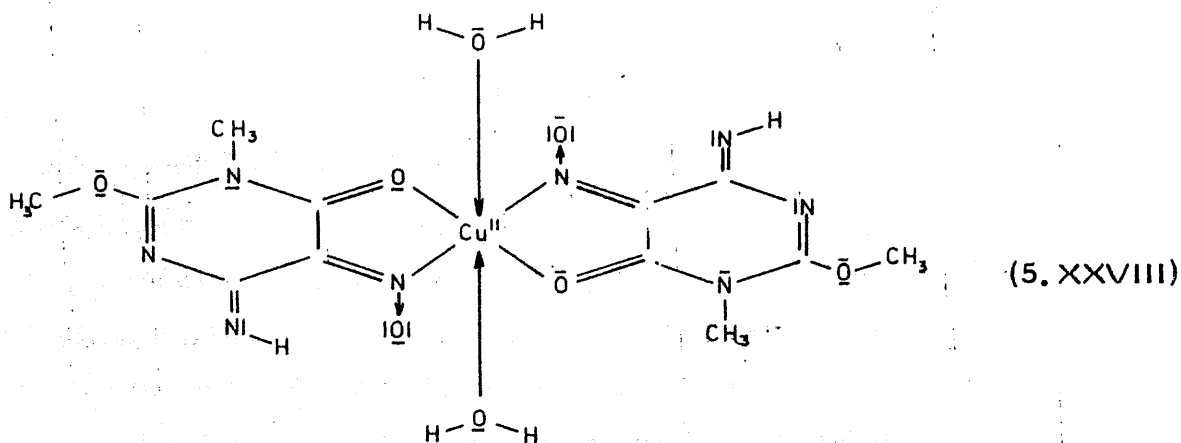
La fase sólida de color marrón formada en el sistema nitrato cúprico/ L-H en medio etanólico, es un sólido pulverulento, cuyo diagrama de difracción de rayos X (Figura 4. 179) pone de manifiesto que se trata de una muestra de muy baja cristalinidad, lo que podría ser debido a que estuviese constituida por microcristales desordenados.

El análisis químico de esta fase sólida ha conducido a resultados prácticamente coincidentes a los obtenidos para la fase sólida

de color marrón, obtenida al reaccionar el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ con L-H, en medio acuoso, por lo que se puede establecer, en principio, que ambas fases sólidas responden a la fórmula estructural:



Las medidas de susceptibilidad magnética son también prácticamente coincidentes en ambos casos. Otro tanto ocurre con los espectros de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ obtenidos, en ambos casos, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible (Figura 4.177). Si se une a ello el hecho de que coinciden también los espectros de absorción en la zona del infrarrojo (Figuras 4.150 y 4.178), se puede afirmar que ambas fases sólidas de color marrón están constituidas por la misma especie compleja, que parece ser la ya citada:

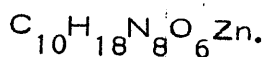


Los diagramas de A. T. D. de ambas fases sólidas (Figuras 4.152 y 4.180) son asimismo, prácticamente coincidentes.

A la vista de todo cuanto se ha indicado, se puede deducir que las fases sólidas de color marrón obtenidas al reaccionar el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ con L-H, tanto en medio acuoso como en medio etanol, conduce a una misma sustancia química, que parece ser $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, aún cuando, dependiendo del medio en que se ha obtenido, pueden presentar diferencias acusadas de cristalinidad.

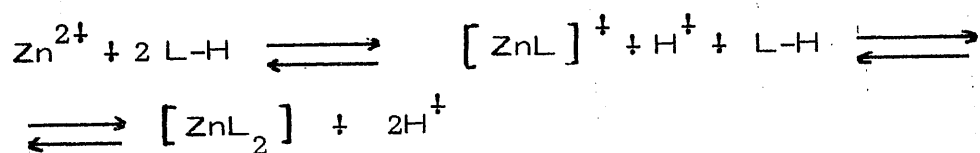
5.7.4. - Ión Zn^{2+}

La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ y L-H, en medio etanólico, conduce a la formación de una fase sólida, cristalina (véase Tabla 4.77), de color rosa-violáceo, moderadamente soluble en agua. La formación de dicha fase sólida, a diferencia de las estudiadas anteriormente transcurre muy lentamente, necesitado aproximadamente un mes para su formación. El correspondiente análisis químico ha conducido a los resultados que se expresan en el apartado 4.5.4. A partir de tales resultados, se ha calculado la siguiente fórmula empírica:

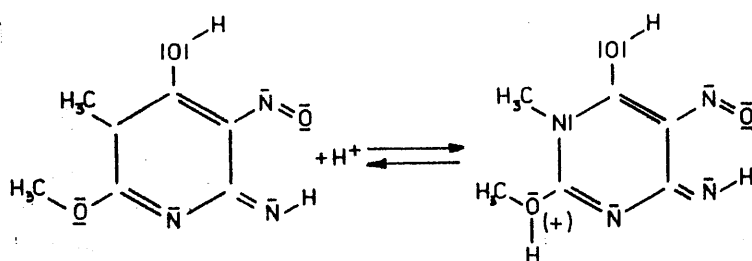


A la vista de esta fórmula, llama la atención, en primer lugar, el número de átomos de carbono por átomo de cinc. Dado que el posible ligando puesto inicialmente en la disolución etanólica es L-H, y que éste tiene seis átomos de carbono por molécula, el número de diez,

no parece, en principio razonable. Ahora bien, si se tiene en cuenta que la si coordinación de L-H a los iones Zn^{2+} tuviese lugar en forma de anión L^- , se daría la reacción:

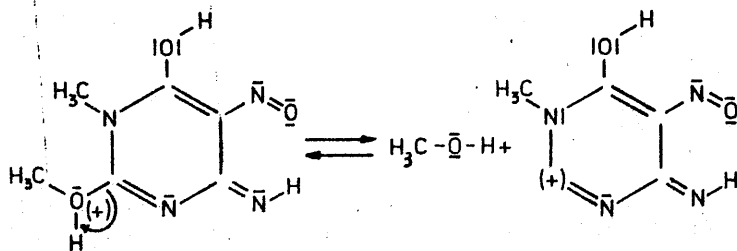


en la que se liberarían iones hidrógeno; cabría pensar en principio en la posibilidad de que dicho ión pudiera adicionarse a L-H, según:



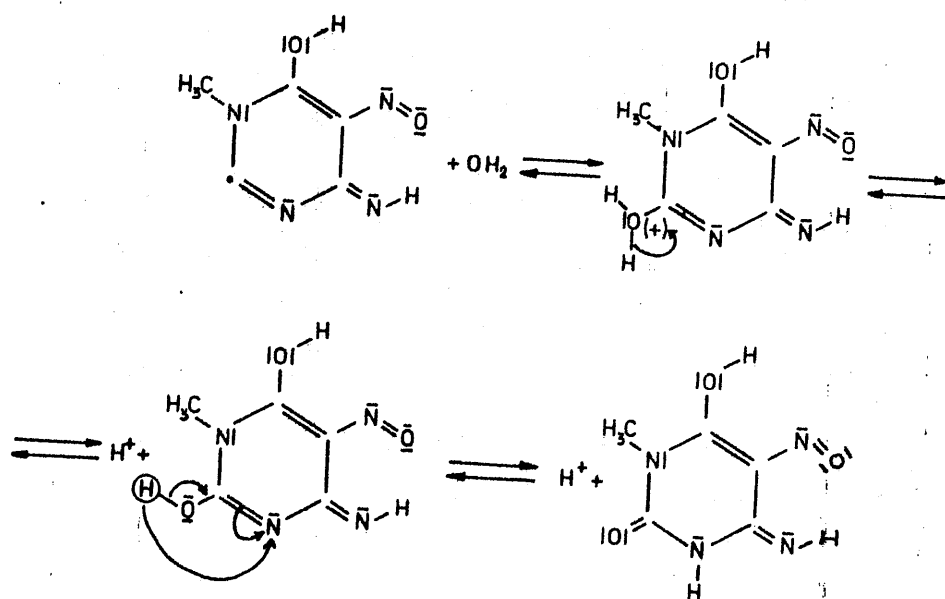
(5.34)

Y el catión de oxonio podría descomponer, según:



(5.35)

La adición de una molécula H_2O , seguida de una eliminación de un protón y de una transposición tautomérica, según:



(5.36)

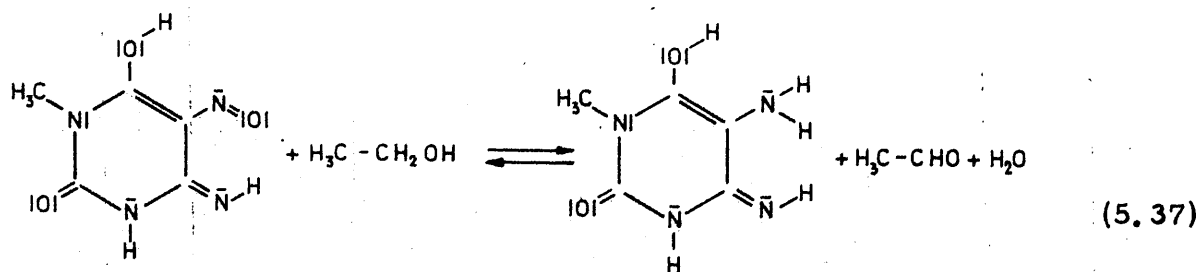
daría lugar a la formación del 6-hidroxi-4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina.

Si el 6-hidroxi-4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina, se coordinase como tal, y se coordinasen dos moléculas a un ión Zn^{2+} , se encontrarían formando parte de los dos ligandos, los ocho átomos de nitrógeno y los seis átomos de oxígeno, junto con doce átomos de hidrógeno. Los seis restantes átomos de hidrógeno no podrían estar unidos a ningún otro átomo, formando moléculas o iones,

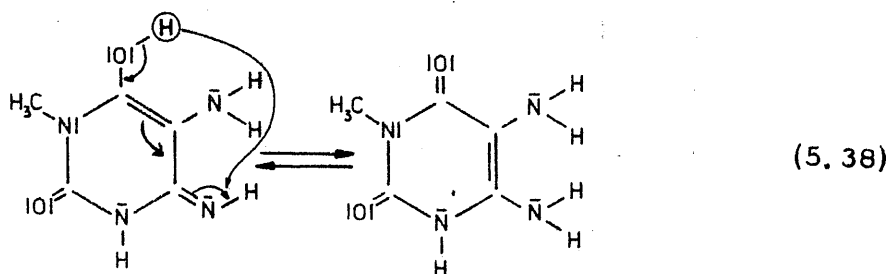
sino que habrían de estar como tales átomos de hidrógeno, lo que, obviamente, no parece posible. Si en lugar de coordinarse el 6-hidroxi-4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina, lo hiciese en forma de anión, 4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4,tetrahidro-pirimidina-6-oxido, el problema se agravaría aún más, pues habrían de quedar ocho hidrógenos libres, lo que resulta inaceptable.

Si se tiene en cuenta la facilidad con que se reducen los grupos nitroso, sustituyentes en posición cinco del núcleo pirimidínico de los derivados del uracilo, cabría pensar en la posibilidad de que éste pudiera haberse reducido (a grupo amino), por acción del etanol, en presencia de los iones metálicos y del medio ácido, producido en la forma antes indicada.

En caso de que esta hipótesis correspondiese a la realidad del proceso, la ecuación global del mismo podría escribirse en la forma:



con lo que habría formado el 5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina, el cual podría estar en equilibrio tautomérico con el 4,5-diamino-2,6-dioxo-1-metil-1,2,3,6-tetrahidro-pirimidina, según:

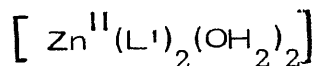


Este proceso de reducción del grupo 5-nitroso por reductores más o menos débiles es un hecho bien conocido, desde hace años. Así, Baeyer (103) observó ya en 1.887, que el ácido violúrico se reducía a uramilo, por acción de reactivos tales como el SH_2 , el IH o el Cl_2Sn en disolución acuosa. Esta reducción fué observada por Beltrán y Faus (104) al estudiar la reacción del SH_2 con los violuratos alcalinos. Por otra parte, la reducción del citado grupo 5-nitroso por sulfuro amónico en disolución acuosa, es un paso habitual en la síntesis orgánica de los derivados de 5-amino-pirimidina (56).

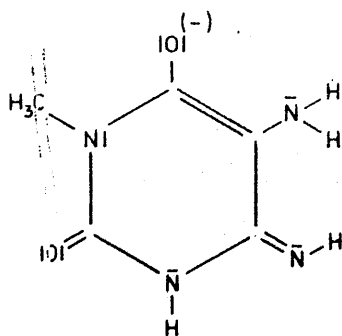
Si el ligando coordinado fuese el 5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina, coordinado en forma molecular, entre los dos ligandos contendrían los diez átomos de carbono, los ocho átomos de nitrógeno, cuatro (de los seis) átomos de oxígeno y dieciséis (de los dieciocho) átomos de hidrógeno. En consecuencia, quedarían

dos átomos de oxígeno asociados a otros tantos átomos de hidrógeno, quizá constituyendo dos grupos $\text{H}-\overline{\text{O}}-$, lo que no parece muy probable, dado que el medio de reacción presenta carácter ácido. Otra posibilidad, sería que los ligandos coordinados fueran los aniones correspondientes del 5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina, las cuales serán designados como $\underline{\text{L}}^1$. En tal caso, aparte de los átomos de oxígeno y de hidrógeno que forman parte de $\underline{\text{L}}^1$, quedarían cuatro átomos de hidrógeno y dos de oxígeno, los cuales pueden estar constituyendo dos moléculas H_2O .

De acuerdo con todo cuanto se ha indicado, y teniendo en cuenta que el ensayo de iones nitrato con brucina ha dado negativo, a la vista de la fórmula empírica antes indicada, y de acuerdo con el principio de electroneutralidad, se puede proponer, como posible fórmula de la especie química constituyente de la fase sólida objeto de estudio, la del complejo neutro:

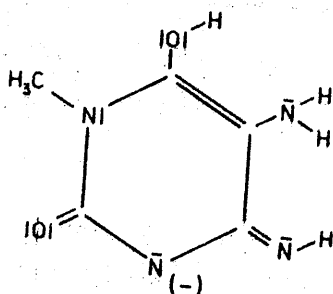


donde $\underline{\text{L}}^1$ sería alguno de los posibles aniones del 5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina, o de su tautómero 4,5-diamino-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahidro-pirimidina:

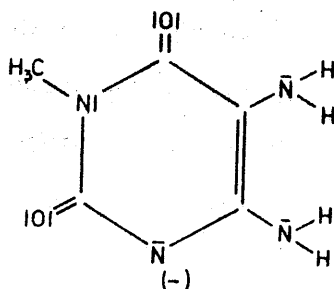


(5. XXIX)

5-amino-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-6-oxido

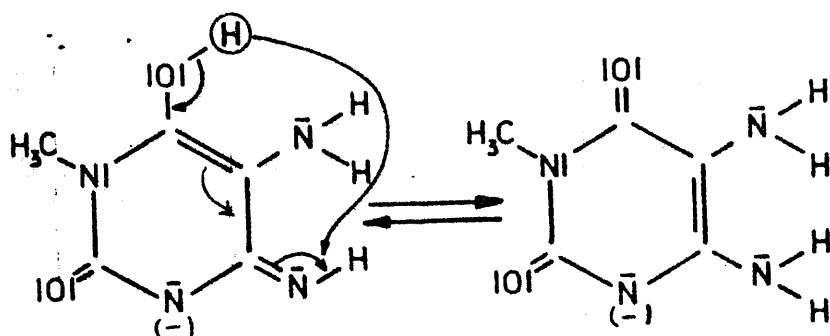


(5.XXX)



(5.XXXI)

Si se tiene en cuenta que la metilación, con sulfato del metilo, del 5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina produce, en primer lugar, la sustitución del átomo de hidrógeno unido al nitrógeno de la posición tres, cabe pensar que será este el más ácido; y que, en consecuencia, serán los iones (5.XXX) y (5.XXXI) los que se formarían más fácilmente. Dichos iones son, por otra parte, formas tautómeras de una sola especie aniónica:



(5.39)

A la vista de la susceptibilidad magnética (Apartado 4.5.4.F) se puede establecer que el $[Zn^{II}(L)_2(OH_2)_2]$ es diamagnético, como - cabía esperar para un complejo de Zn^{2+} (d^{10}).

Es espectro de absorción de $[Zn^{II}(L)_2(OH_2)_2]$, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible (Figuras 4.181 y 4.182), por tener el ión central una configuración d^{10} , no presentará bandas asignables a transiciones $d - d$, pero quizá pueda suministrar información acerca de la naturaleza del ligando.

En la zona del ultravioleta (Figura 4.181), el espectro - presenta tres bandas perfectamente definidas y una cuarta en forma de hombro. Los máximos de absorción de dichas bandas aparecen a 209 nm, 226 nm, 252 nm (hombro) y 320 nm.

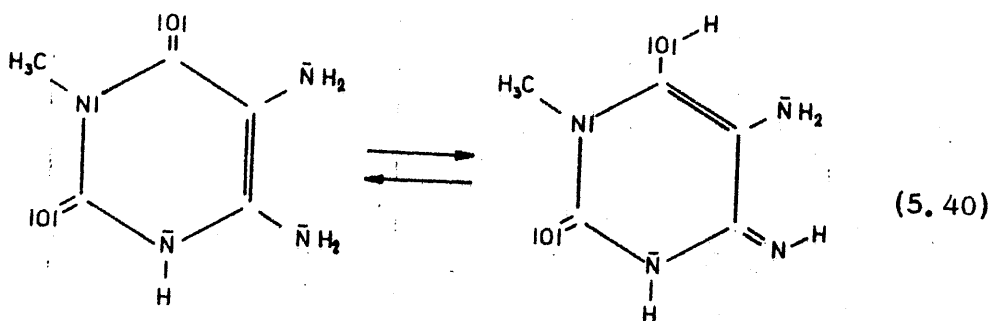
La banda de 209 nm, es una banda tipo E (89), característica de compuestos aromáticos, que corresponde a la que presenta L-H libre a 203 nm, y que, al igual que en éste, es asignable a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Igual asignación puede hacerse para la banda de tipo K, con máximo de absorción a 226 nm.

La banda que aparece como un hombro a 252 nm, puede asignarse a la banda de tipo B(89) que presenta en L-H libre.

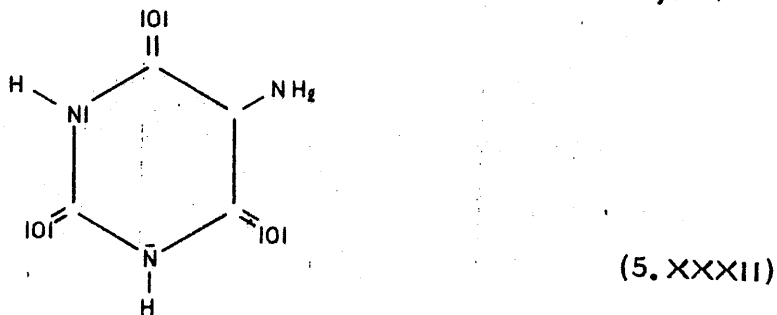
Por último, la banda de 320 nm, se puede asignar a una transición $n \rightarrow \pi^*$ del ligando, y corresponde a la que presenta L-H libre a 326 nm.

En la zona del visible (Figura 4.182) se observa una sólo banda (a 565 nm) que no puede ser asignable a transiciones d-d del ión central $Zn^{2+} (d^{10})$. En consecuencia, hay que pensar en la posibilidad de que dicha banda sea debida a la existencia de grupos cromóforos en el ligando L coordinado.

Si se tiene en cuenta que el posible ligando L' parece ser el anión de L'-H:



cuya estructura electrónica es análoga a las del 1-metil-uramilo; y que el uramilo



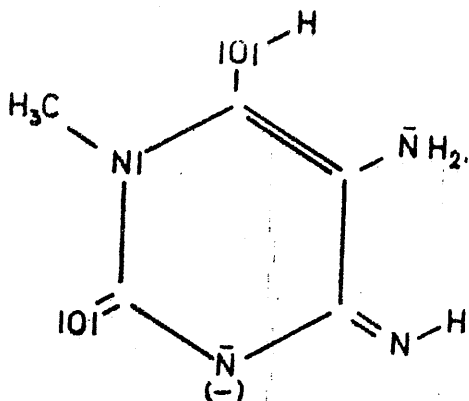
presenta una banda de absorción bien definida, con máximo a 525 nm (104), se puede sugerir que, en efecto, la banda observada a 565 nm sea debida al supuesto ligando L' coordinado.

El espectro de absorción, en la zona del infrarrojo, aparece en la Figura 4.183. En dicho espectro se observa, en primer lugar, la ausencia de bandas asignables a iones nitrato, lo que está de acuerdo con la fórmula propuesta a partir del análisis químico.

La banda de 3520 cm^{-1} se ha asignado a $\nu(\text{O-H})$ de agua coordinada. Esta banda solapa con otra muy ancha, centrada alrededor de 3425 cm^{-1} , que podría ser asignada a $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$ de NH_2 . El conjunto formado por estas dos bandas podría incluir la banda correspondiente a $\nu(\text{O-H})$ de un grupo fenólico, el cual parece estar presente en el ligando coordinado, ya que, en la Figura 4.183, aparecen dos bandas, a 1230 cm^{-1} y a 655 cm^{-1} que son fácilmente asignables a $\delta(\text{O-H})$ y a $\gamma(\text{O-H})$ de fenol, respectivamente. Asimismo, el conjunto de las citadas bandas podría incluir la banda correspondiente a $\nu(\text{N-H})$ del nitrógeno pirimidínico de la posición tres (que aparecería sobre 3490 cm^{-1}); ahora bien, no parece que exista el átomo de hidrógeno de ese grupo ya que no aparece, a $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ la banda de rocking correspondiente a $\nu(\text{N-H})$ del citado grupo.

Si el ligando fuera, como se ha postulado, alguno de los aniones del 5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina (L'-H), en el caso de que, en efecto, el ligando no posea el

citado átomo de hidrógeno, cabría pensar en que la coordinación al Zn^{2+} ha tenido lugar por el nitrógeno pirimidínico de la posición tres; en consecuencia, se podría suponer, a título de hipótesis, que el ligando aniónico coordinado fuese:



(5.XXX)

La banda de 3160 cm^{-1} , se ha asignado a ν (N-H) del grupo 4-imino, lo cual está de acuerdo con la estructura (5.XXX) postulada para L^1 . La banda correspondiente a ν (C=N), que debiera estar alrededor de 1670 cm^{-1} , podría confirmar esta asignación, pero no se observa como banda individual; ahora bien, no se puede descartar que esté incluida dentro de una banda muy ancha que comprende desde 1690 cm^{-1} hasta 1510 cm^{-1} (que puede considerarse centrada sobre 1600 cm^{-1}).

A 2920 cm^{-1} y a 2800 cm^{-1} , aparecen dos bandas, asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y a $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, respectivamente.

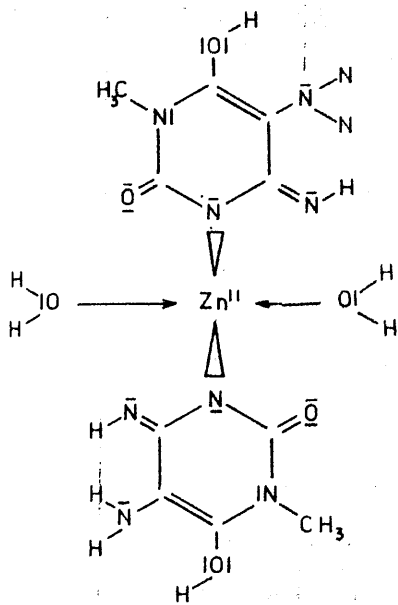
La banda que aparece a 1720 cm^{-1} se puede asignar a $(\text{C}=\text{O})$ del grupo oxo sustituyente en posición dos, en (5.XXX). En principio, parece que esta banda aparece a un valor relativamente bajo del número de ondas, lo que podría considerarse como indicativo de que L^1 se encuentra coordinado también a través del citado átomo de oxígeno. De ser así, L^1 se coordinaría como ligando bidentado, con lo que $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{OH}_2)_2$ presentaría una estructura de octaedro deformado. En el caso de que el citado grupo oxo se encuentre libre, la estructura del complejo sería la de un tetraedro deformado.

Las bandas de 1363 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} y 1273 cm^{-1} , se pueden asignar a $\nu(\text{C-N})$.

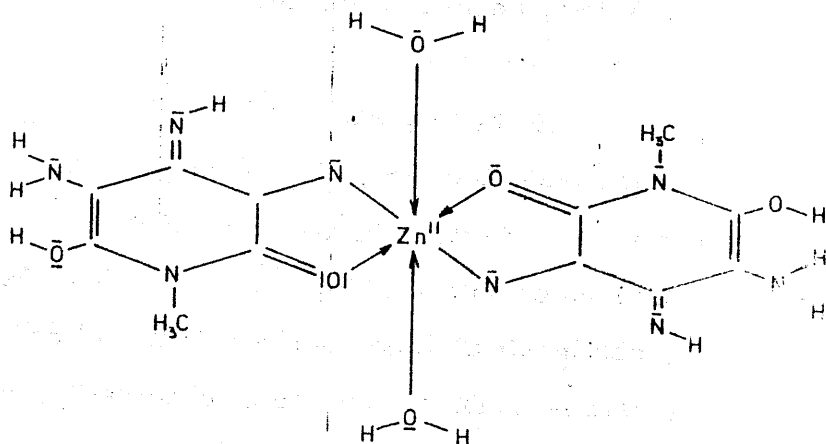
A 1074 cm^{-1} aparece una banda, asignable a $\nu(\text{C-O})$ del grupo fenólico sustituyente en posición seis; esta asignación viene a confirmar la de las bandas de 1230 cm^{-1} y 655 cm^{-1} , a $\delta(\text{O-H})$ y a $\gamma(\text{O-H})$, respectivamente.

Por último, la banda de 1010 cm^{-1} , se ha asignado a la vibración de respiración del anillo pirimidínico.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, se puede sugerir que la especie compleja neutra $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{OH}_2)_2]$ puede responder a cualquiera de las dos posibles estructuras siguientes:



(5. XXXIII)



(5. XXXIV)

sin que sea posible discernir, con los resultados de que se dispone, cual es la estructura real del $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{OH}_2)_2]$.

El estudio térmico del $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{OH}_2)_2]$ se ha efectuado a partir de los diagramas de A. T. D. y de T. G de las Figuras 4.184 y 4.185, respectivamente.

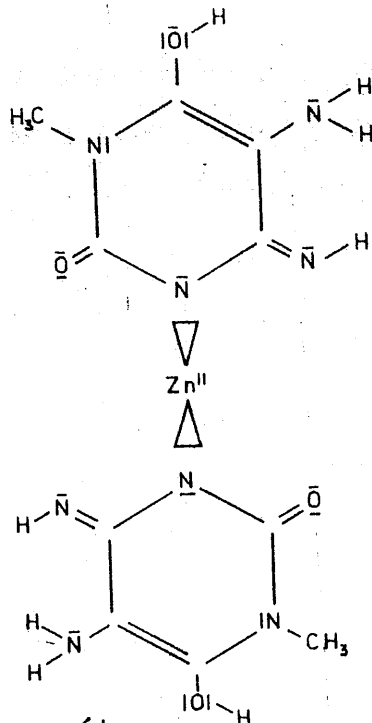
En la Figura 4.185, se observa, a 110°C y a 140°C, dos efectos endotérmicos, fácilmente asignables a pérdidas de agua. En el diagrama de A. T. D. de la Figura 4.184, los dos efectos citados aparecen como uno sólo, que se inicia a 65°C y que termina a 160°C, con máxima intensidad a 150°C; sin embargo, la curva diferencial de este A. T. D. sí permite diferenciar la existencia de dos efectos endotérmicos individuales, centrados, respectivamente, a 110°C y a 150°C. Las pérdidas de peso asociadas a los citados efectos individuales, según la curva de T. G. son, respectivamente, del 4'44% y del 8'87%.

A la vista de la pérdida de peso observada para la primera fase de deshidratación (a 110°C) se puede asignar el correspondiente efecto endotérmico, a título de hipótesis, a la deshidratación parcial del $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{OH}_2)_2]$, el cual perdería un mol de agua por peso fórmula de complejo. La pérdida de peso calculada, en este caso, sería del 4'38%, valor que está en muy buena aproximación con el experimental. De acuerdo con la asignación efectuada de este efecto, se ha calculado

- a partir del diagrama de A. T. D. de la Figura 4.185- la energía necesaria para la eliminación de la primera molécula de agua, encontrándose que dicha energía es de 815 cal g^{-1} ($1416 \text{ Kcal. mol}^{-1}$), valor notablemente alto, lo que sugiere que el agua se encuentra fuertemente coordinada al ión central, Zn^{2+} .

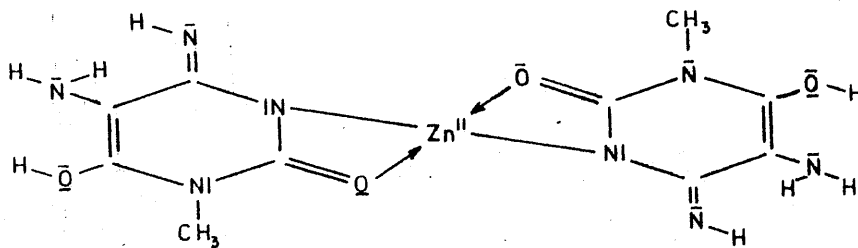
El efecto endotérmico de 150°C , asociado a una pérdida acumulada de peso del 8187% , ha sido asignado también a deshidratación de la muestra; concretamente, a la pérdida de la segunda molécula de agua coordinada a ión Zn^{2+} . El valor calculado para la pérdida acumulada de peso, de acuerdo con tal hipótesis, es del 8175% , el cual es muy próximo al experimental, lo que induce a pensar que tal hipótesis pueda ser correcta. La energía calculada (a partir de las Figuras 4.185 y 4.184) para la eliminación de agua, ha resultado ser de $999 \text{ cal. (g. H}_2\text{O)}^{-1}$ ($1719 \text{ Kcal. mol}^{-1}$), valor muy elevado y que sugiere que el agua se encuentra fuertemente unida al ión central Zn^{2+} .

Tras las dos deshidrataciones citadas, el $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2(\text{OH}_2)_2]$ se habría transformado en $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^1)_2]$, el cual podría presentar bien una estructura tal como:



(5. XXXV)

o bien, una estructura análoga a .

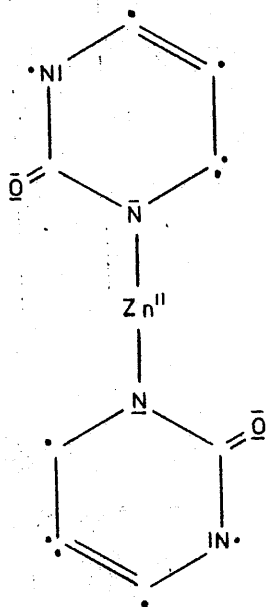


(5. XXXVI)

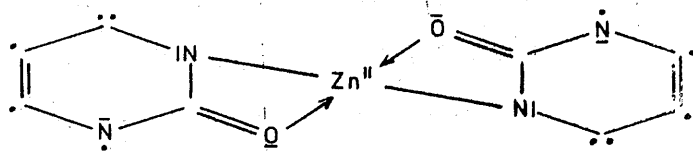
según que $[Zn^{II}(L^1)_2(OH_2)_2]$ presentase la estructura de (5. XXXIII) o la de (5. XXXIV)

A 200°C se observa (Figura 4.184) un nuevo efecto endotérmico relativo, asociado a una pérdida acumulada de peso del 12'37%. No es fácil asignar este efecto a una determinada ruptura homolítica de los sustituyentes del ligando \underline{L}' ; no obstante, dado que el grupo más labil es el grupo 4-imino, cabría pensar en la posibilidad de que se hubiese liberado uno de ellos por peso fórmula de complejo, en cuyo caso, la pérdida acumulada de peso calculada sería del 12'40%.

La combustión del radical $\cdot\bar{N}-H$ liberado, unido a la energía térmica transferida a la muestra al aumentar la temperatura del horno, podría dar lugar a la ruptura homolítica de nuevos enlaces, liberando varios de los sustituyentes del núcleo pirimidínico de L' . Los radicales liberados, muy activos, reaccionarían espontáneamente con el oxígeno atmosférico, dando lugar al efecto exotérmico que se observa a 255°C, el cual está asociado a una pérdida acumulada de peso del 39'54% . A la vista de esta pérdida de peso, el citado efecto podría asignarse a la ruptura homolítica de los enlaces correspondientes al sustituyente 4-amino del segundo ligando, así como de los sustituyentes 5-amino-6-hidroxi y 1-metil de ambos ligandos. En este caso, el valor calculado por la pérdida acumulada de peso sería del 39'40% . De ser cierta esta hipótesis, en el portamuestras quedaría un sistema multirradical, muy inestable que podría responder a una de las dos estructuras siguientes:



(5. XXXVII)

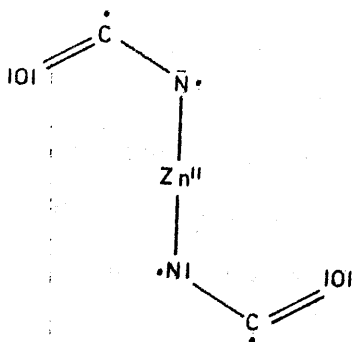


(5. XXXVIII)

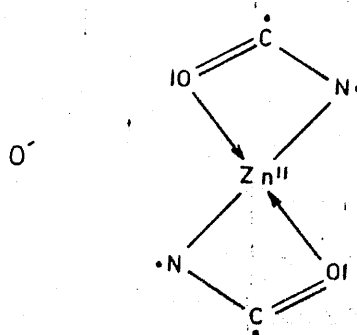
o bien, a una fase polimérica resultante de las mismas.

Al aumentar la temperatura por encima de 255°C se observa un nuevo efecto endotérmico seguido de otro efecto exotérmico a 470°C, que puede ser asignados a la ruptura homolítica de los núcleos pirimidínicos, seguido de combustión de los radicales liberados. Atendiendo al valor de la pérdida acumulada de peso, observado en la curva de T.G,

y que es del 63'92%, cabría pensar en la posibilidad de que se hubiesen roto los enlaces C-N que unen los átomos que ocupan las posiciones 1 y 2, y 3 y 4, en ambos núcleos pirimidínicos. En consecuencia, dependiendo de la estructura del complejo de partida, (5.XXXIII) o (5.XXXIV), quedaría únicamente:



(5.XXXIX)



(5.XL)

en cuyo caso, se habría producido una pérdida acumulada de peso, calculada, del 63'68%.

El efecto endotérmico a 495°C y el efecto exotérmico de 505°C podrían ser asignados a nuevas rupturas homolíticas, seguidas de combustión de los radicales liberados. La pérdida acumulada de peso asociada al último efecto citado es del 80'41%, que cabría asignarlo a la total combustión de la muestra, para formar óxido de cinc (La pérdida acumulada de peso calculada para este efecto, es del 80'24%).

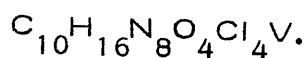
El diagrama de A. T. D. de la Figura 4.184, presenta un nuevo efecto endotérmico a 518°C, seguido de otro efecto exotérmico a 525°C, el cual lleva asociada una pérdida acumulada de peso del 91.75%. Dichos efectos no son fácilmente asignables, especialmente si se tiene en cuenta la gran estabilidad térmica del ZnO. Aún en el caso hipotético de que se pudiera producir la reducción térmica del ZnO para dar Zn elemental, la pérdida acumulada de peso calculada sería del 84.10%, valor notablemente inferior al correspondiente al experimental de equilibrio (91.75%); y no cabe pensar, ni en la reducción térmica del ZnO, ni, menos aún, en la volatilización del Zn, a menos de 600°C.

De cualquier forma, los resultados obtenidos en el estudio térmico, están de acuerdo con cualquiera de las dos posibles estructuras propuestas para el $[Zn^{II}(L^1)_2(OH_2)_2]$, aún cuando parecen inclinar la posibilidad acerca de que se trate de una estructura de tipo octaédrico (5, XXXIV).

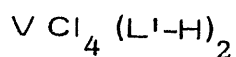
En cuanto a la cristalinidad del $[Zn^{II}(L^1)_2(OH_2)_2]$; la pequeña cantidad de sustancia disponible, no ha permitido la obtención del correspondiente difractograma rayos X; sin embargo, se ha obtenido el diagrama en película, encontrando los resultados que aparecen indicados en la Tabla 4.77, en la que se han indicado las reflexiones más características del $[Zn^{II}(L^1)_2(OH_2)_2]$.

5.7.5. - Ión V³⁺

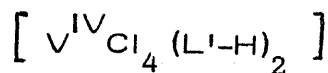
La reacción entre $\text{Cl}_3\text{V}^{\text{III}}$ y L-H, en medio etanólico, condujo a la formación de una fase sólida, cristalina, de color verde oscuro, poco soluble. El análisis químico de este sólido, proporcionó los resultados que se expresan en el apartado 4.5.5., a partir de los cuales se ha calculado la siguiente fórmula empírica:



A la vista de dicha fórmula, y teniendo en cuenta todo lo expuesto en el apartado 5.7.4, para la fase sólida obtenida en el sistema $(\text{NO}_3)_2\text{Zn/L-H}$, en medio etanólico, se puede deducir fácilmente que, en el caso del sistema $\text{Cl}_3\text{V/L-H}$, la fase sólida obtenida puede responder a la fórmula



Aún en el caso en que el ligando sea molecular, la existencia de cuatro iones cloruro por ión central, sugiere que dicho ión central es V^{4+} , el cual se ha producido por oxidación del V^{3+} inicial, lo cual, a su vez, favorece la reducción del grupo 5-nitroso a 5-amino. Esta oxidación del V^{3+} a V^{4+} no debe extrañar, si se tiene en cuenta que esta última forma iónica es, termodinámicamente, más estable que la primera (102). En consecuencia, se puede proponer, en principio, para la sustancia química constituyente del sólido objeto de estudio, la siguiente fórmula estructural:



Las medidas de susceptibilidad magnética (Apartado 4.5.5.F) vienen a confirmar que el ión central es, en efecto, V^{4+} , ya que

$$\chi = 2.440 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s.g}^{-1}$$

Y la susceptibilidad magnética molar corregida, para $[V^{IV}Cl_4(L'-H)_2]$ es :

$$\chi_M^l = 1339.2 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s.mol}^{-1}$$

El momento magnético resultante para el ión central es:

$$\mu = 1.78 \text{ M.B.}$$

valor que está en muy buen acuerdo con el calculado (1.73 M.B.) y dentro del intervalo de 1.68 - 1.78 M.B. de valores de μ encontrados experimentalmente para el ión V^{4+} (81).

Considerando que L'-H se coordine como ligando monodentado, cabe asignar a $[V^{IV}Cl_4(L'-H)_2]$ una estructura octaédrica deformada análoga a la del $[Zn(L')_2(OH_2)_2]$. Dos de las seis posiciones de coordinación del V^{4+} estarían ocupadas por las dos moléculas L'-H y las cuatro restantes, por iones cloruro.

Por otra parte, la fase sólida presenta una buena cristalinidad, según puede deducirse a la vista del difractograma de rayos X de la Figura 4.188, a partir de cuyos datos se han obtenido los valores que se recogen en la Tabla 5.19.

TABLA 5.19

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $[V^{IV}Cl_4(L^1-H)_2]$

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
15'0	5'90	28'2
19'4	4'57	54'0
24'6	3'61	6'6
26'2	3'40	16'9
28'6	3'12	100'0
29'0	3'08	8'8
36'3	2'47	5'6
39'5	2'28	13'1
44'3	2'04	8'5

A la vista de estos datos se pueden considerar como reflexiones caracterfsticas del $[V^{IV}Cl_4(L^1-H)_2]$, a efectos de identificación, las de 3.12\AA (100) y 4.57\AA (54'0)

El espectro de absorción del supuesto $[V^{IV}Cl_4(L^1-H)]$, en disolución acuosa (Figura 4.186), presenta en la zona del ultravioleta

dos bandas anchas e intensas, con máximos a 245 nm y a 315 nm. La banda más ancha, con máximo a 245 nm, corresponde a la que presenta el $\text{Cl}_3\text{V}^{\text{III}}$ a 250 nm y que puede ser debida a los iones cloruro presentes en el medio. La banda de 315 nm, en el caso del $\text{Cl}_3\text{V}^{\text{III}}$, pudiera estar incluida en la primera de las bandas citadas, y que aquí, se hubiera - desdoblado. En vista de ello, el espectro de absorción, en la zona del ultravioleta, no resulta de utilidad alguna, en este caso.

En la citada Figura 4.186 se observa la existencia, en la zona del visible, de una banda (que aparece como un hombro de la banda de 315 nm) que puede considerarse centrada alrededor de 500 nm (20.000 cm^{-1}), la cual puede asignarse a la transición ${}^2\text{T}_2 \longrightarrow {}^2\text{E}$ del ión V^{4+} . De acuerdo con esta asignación, la energía de escisión de los orbitales $3d$, en el campo octaédrico de los ligandos, en los dos subniveles t_{2g} e_g , sería de

$$\Delta_o = 20.000 \text{ cm}^{-1}.$$

Es espectro de absorción en la zona del infrarrojo (Figura 4.187) del $[\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{L}^{\text{I}}-\text{H})_2]$ podría suministrar información complementaria acerca de como se unen los ligandos al ión central, lo cual permitiría proponer una posible estructura para este complejo. Con tal objeto, se ha procedido a efectuar una asignación de las bandas del espectro de la citada Figura 4.187.

Alrededor de 3500 cm^{-1} se observa una banda ancha (que comprende de 3680 cm^{-1} a 3380 cm^{-1}) que podría contener las bandas -

correspondientes a ν (N-H) del hidrógeno unido al átomo de nitrógeno de la posición tres del núcleo (que aparecería sobre 3500 cm^{-1}) y la banda correspondiente a ν_{as} (N-H) del NH_2 (que aparecería sobre 3430 cm^{-1}).

La banda que aparece a 3350 cm^{-1} se ha asignado a ν (O-H) del grupo fenólico. Dicha banda puede incluir, asimismo, la correspondiente a ν_{s} (N-H) de $-\text{NH}_2$.

Aún cuando no se observen ν_{as} (N-H) y ν_{s} (N-H) de NH_2 este grupo parece estar presente en el ligando, no sólo por los resultados de análisis químico, sino también porque a 1645 cm^{-1} se observa una banda débil que puede ser asignada a la vibración de deformación de tijera, δ ($-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$).

La asignación a ν (O-H), de fenol, de la banda de 3350 cm^{-1} viene apoyada por la existencia, en el espectro de la Figura 4.187, de las bandas de 1210 cm^{-1} (asignable a δ (O-H) de fenol), de 1045 cm^{-1} , (asignada a ν (C-O) de fenol) y de 700 cm^{-1} (que se ha asignado a γ (O-H) de fenol).

La banda de 3225 cm^{-1} , se ha asignado a ν (N-H) del grupo 4, imino. Esta asignación se vé confirmada por la banda de 1680 cm^{-1} , correspondiente a ν (C = N) del grupo imino.

La ν_{as} (CH_3) parece ser la responsable de la banda que se observa a 2950 cm^{-1} .

A 1735 cm^{-1} aparece una banda, que podría asignarse a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de grupo carbonilo y que supone la existencia de un oxígeno, unido por un doble enlace al carbono de la posición dos del núcleo pirimidínico.

La banda de 1600 cm^{-1} es asignable a $\nu(\text{C}=\text{C})$ del núcleo pirimidínico.

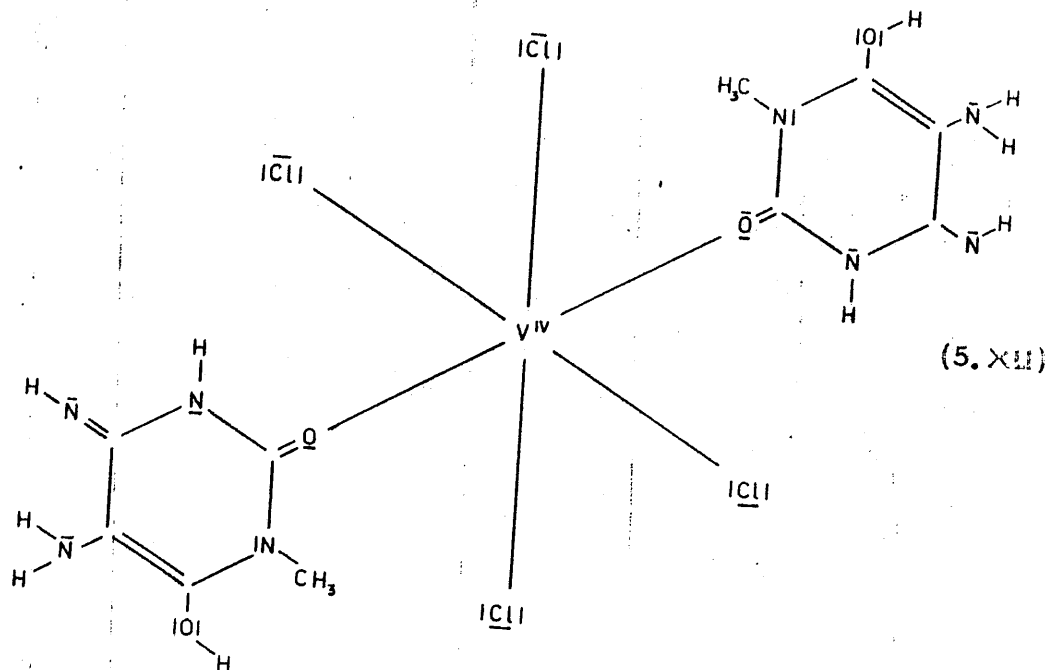
Las bandas de 1478 cm^{-1} y de 1430 cm^{-1} , se han asignado, respectivamente, a $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y a $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, mientras que las bandas de 1365 cm^{-1} y 1280 cm^{-1} , se pueden asignar ambas a $\nu(\text{C}-\text{N})$.

La banda que se observa a 990 cm^{-1} suele ser característica de la vibración de respiración del anillo.

Por último, a 490 cm^{-1} aparece una banda que se puede asignar a $\nu(\text{V}^{\text{IV}}-\text{Cl})$.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se observa que el espectro I.R. de la Figura 4.187, pone de manifiesto la existencia de iones cloruro coordinados a V^{4+} . Asimismo, pone de manifiesto la existencia de L'-H en la fase sólida objeto de estudio. Ahora bien, el espectro de la Figura 4.187 no permite establecer qué átomo del L'-H se une directamente al V^{4+} . En consecuencia, no es posible indicar, en forma razonada, una posible estructura para el $[\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{L}'\text{-H})_2]$.

No obstante, y a título de mera hipótesis, cabría pensar en la posibilidad de que L'-H se coordinase al V^{4+} a través del átomo de oxígeno sustituyente en la posición dos, en cuyo caso, una de las hipótesis estructurales podría ser:



Aún en el caso en que L'-H se coordinase en la forma en que aparece en (5.XII), cabría la posibilidad de isometría cis-trans, por las mismas razones, y en forma análoga a cómo se ha indicado anteriormente en el apartado 5.7.3, para el $[Cu^{II}(L-H)_2(OH_2)_4]$.

Parece obvio que, aparte de por el citado átomo de oxígeno de la posición dos, L'-H podría coordinarse a través de uno de los átomos de nitrógeno de las posiciones cuatro y cinco, e incluso del

átomo de oxígeno del grupo 6-hidroxi; esto último parece menos probable.

Los diagramas de A.T.D. y de T.G. del $[V^{IV}Cl_4(L^1-H)_2]$ aparecen indicados en las Figuras 4.189 y 4.190.

En el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.189, se observa un efecto exotérmico a 200°C (A 204°C en la Figura 4.189), asociado a una pérdida de peso del 2'96%. A título de mera hipótesis, dicho efecto podría ser asignado a la ruptura homolítica del enlace C=N, de uno sólo de los dos ligandos L¹-H, para liberar el radical imino (:N - H) seguido de la combustión de este último. La pérdida de peso calculada para este efecto, es del 2'97%, valor prácticamente coincidente con el experimental.

El efecto endotérmico que se observa a 226°C, en los dos diagramas de A.T.D., va asociado a una pérdida acumulada de peso del 5'92%, por lo que -como hipótesis- podría asignarse a la pirólisis del grupo 4-imino del segundo ligando L¹-H coordinado. El valor calculado para la pérdida acumulada de peso, en este caso, es del 5'94%, el cual está en muy buen acuerdo con el experimental.

A 265°C (272°C en la Figura 4.190) aparece un efecto exotérmico, asociado a una pérdida acumulada de peso del 12'48%. Este efecto no es fácil de asignar; no obstante, si se atiende a la pérdida acumulada de peso, cabría pensar que pudiera corresponder a la pirólisis

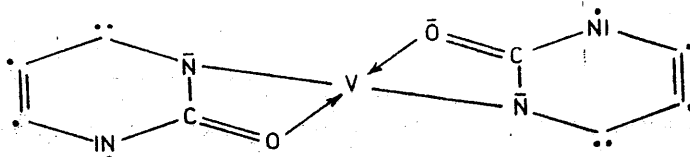
lisis y combustión de los dos grupos 5-amino, de los dos ligandos L'-H. El valor experimental (12'48%) es muy próximo al calculado (12'28%) de acuerdo con esta hipótesis, para la pérdida acumulada de peso.

El efecto endotérmico relativo que se observa en ambas figuras, a 296°C, está asociado a una pérdida acumulada de peso del 26'52%. Si se considerase que este efecto correspondiera a la ruptura homolítica de dos de las uniones $V^{IV}-Cl$, la pérdida acumulada de peso, calculada, sería del 26'34%, este valor está en muy buena concordancia con el experimental. Si esta hipótesis se ajustase a la realidad, habría que suponer la existencia de dos iones cloruro más debilmente ligados al V^{IV} (los dos eliminados a 296°C), y de otros dos, más fuertemente unidos, que sólo serían eliminados a temperatura más elevada. Dado que se ha asignado a $[V^{IV}Cl_4(L'-H)_2]$ una estructura octaédrica distorsionada hacia otra de bipirámide tetragonal, habría que pensar en la posibilidad de que los dos átomos de cloro eliminados a 296°C estuviesen coordinados en los vértices cuspidales de la bipirámide tetragonal. Los otros dos, más fuertemente retenidos, junto con los dos L'-H estarían coordinados a las cuatro posiciones de coordinación que definen el plano ecuatorial.

En la Figura 4.189 se observa un fuerte efecto exotérmico, con máximo a 425°C y un hombro a 380°C, correspondientes a dos efectos exotérmicos que solapan y que aparecen claramente diferenciados en la Figura 4.190, a 378°C y a 440°C. En la Figura 4.189, el efecto exotérmico global lleva asociada una pérdida de peso del 53'04%. Dicho efecto

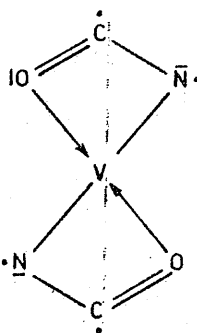
podría asignarse, en forma hipotética, a la pirólisis (seguida de la combustión de los radicales liberados) de los dos grupos metilo (1 y 1') de los dos L-H coordinados); de los dos grupos $\text{-}\overline{\text{O}}\text{-H}$ (6 y 6') y de los dos átomos de hidrógeno (3 y 3'), así como de los dos cloros que aún permanecían unidos al V^{4+} . El valor experimental de la pérdida acumulada de peso está en buen acuerdo con el valor calculado (53.08%) para el caso de que esta hipótesis, a 425°C , el ión V^{4+} se encontraría únicamente unido a dos núcleos pirimidínicos multirradicales los cuales, una vez perdidos los átomos de hidrógeno 3 y 3', podrían coordinarse en forma bidentada, según:

(5. XLII)



Es obvio que la estructura (5. XLII) sería inestable, no sólo por la aparición de anillos de cuatro elementos, sino, sobre todo, por ser multirradical; probablemente -de existir- daría lugar a la formación de una fase polimérica.

A 440°C (450°C en el diagrama de A. T. D de la Figura 4. 190) aparece un efecto endotérmico relativo, asociado a una pérdida acumulada de peso del 73'28%. De acuerdo con este valor, cabría pensar en la posibilidad de que los anillos pirimidínicos de la estructura (5. XLII) se rompieran por los enlaces C-N, produciendo dos radicales orgánicos, que arderían en contacto con el oxígeno del aire, y quedaría como residuo



(5. XLIII)

o, más probablemente, algún polímero derivado de este monómero. La pérdida acumulada de peso, calculada según esta hipótesis, sería del 73'32 %, valor que es casi coincidente con el experimental.

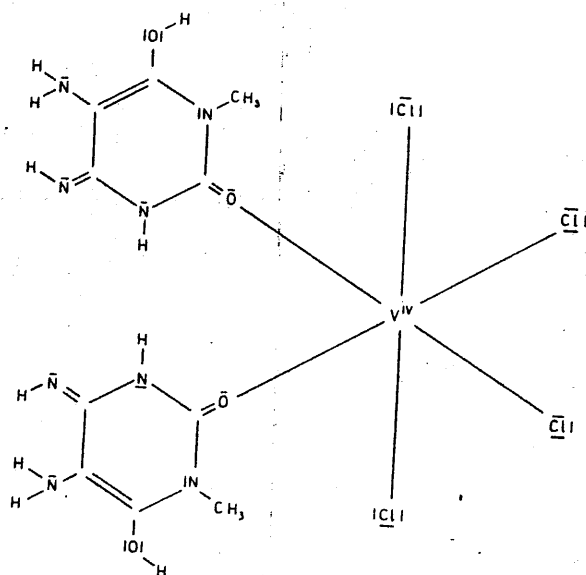
Por último, en el diagrama de A. T. D. de la Figura 4. 189 se observa a 490°C (a 453°C en el de la Figura 4. 190) un efecto exotérmico asociado a una pérdida de peso del 87'13%, el cual podría corresponder

a la combustión total de la muestra y a la formación de VO, óxido de vanadio que, en las condiciones experimentales en que se ha formado, sería el más estable de todos los óxidos de vanadio(95).

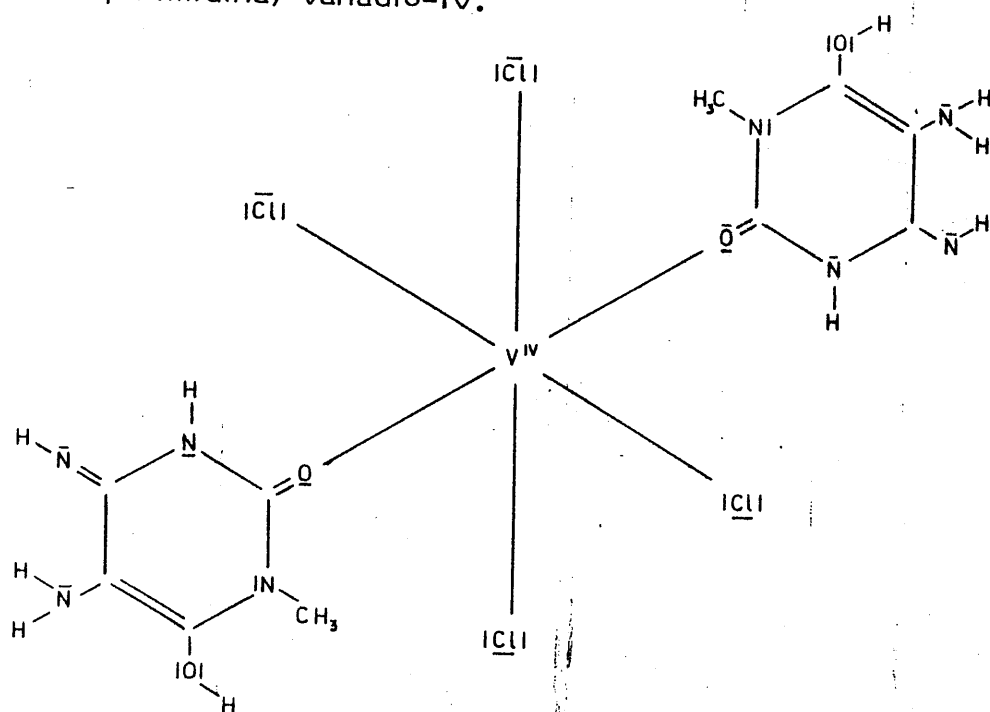
Todo cuanto se acaba de exponer, puede resumirse en el sentido de que, a la vista de los diagramas de A.T.D y de T.G., se ha elaborado una hipótesis, sobre el mecanismo de ruptura pirolítica de esta sustancia, que está de acuerdo con los resultados experimentales.

El equipo de trabajo utilizado no permite obtener resultados complementarios que confirmen o nieguen dicha hipótesis. Ahora bien, de ser cierta, se podría sugerir que el $[V^{IV}Cl_4(L^1-H)]$ presenta una estructura de bipirámide tetragonal, resultante de la distorsión de la simetría octaédrica, prevista por Jahn - Teller para un sistema d^1 . Las posiciones cuspidales estarían ocupadas por dos átomos de cloro. Las cuatro posiciones ecuatoriales se verían satisfechas con los otros dos cloros y con los dos L¹-H, por lo que, en principio, cabría la posibilidad de que existieran los isómeros "cis" y "trans".

Dado el gran volumen de los ligandos L¹-H, cabría pensar en la posibilidad de que el más estable fuese el isómero trans.



cis-tetracloro-bis(5-amino-5,6-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-pirimidina)-vanadio-IV.



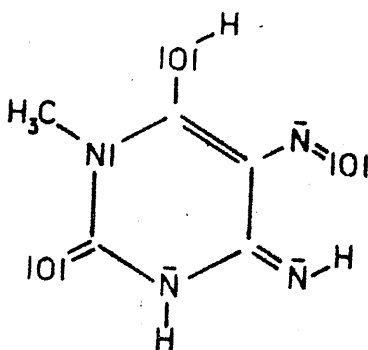
trans-tetracloro-bis(5-amino-5,6-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-pirimidina)-vanadio IV.

5.7.6. - Ión Fe³⁺

El sistema $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}} / \text{L-H}$, en medio etanólico forma, al cabo de unos tres meses, una fase sólida constituida por un gel (Figura 4.193) amorfo de color negro, muy insoluble en agua.

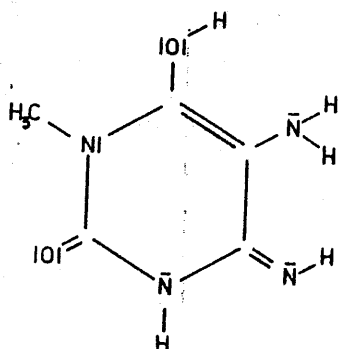
El análisis químico de esta fase sólida ha conducido a los resultados que se indican en el Apartado 4.5.6.A. A la vista de tales resultados, destacan los contenidos de C, H y N, anormalmente bajos para cualquier especie compleja de L-H, L⁻, L⁺-H ó L⁺, del ácido metil-violúrico (L⁺-H) o de L⁺. Por el contrario, los contenidos en hierro y oxígeno son muy elevados, lo que hace pensar ya en principio, que esta fase sólida pueda contener óxidos de hierro, en forma de geles, más o menos hidratados.

Si se atiende sólo a los contenidos en C, y N, se puede deducir fácilmente que en la fase sólida, la relación N/C es de 4/5 lo que podría sugerir que existiese en la fase sólida alguna de las especies:



(5.XLVI)

6-hidroxi-4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina.



(5. XLVII)

5-amino-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina.

o bien los aniones correspondientes. Sin embargo, esta afirmación carecería de toda base. Además, aun cuando en la fase líquida resultante de tratar esta fase sólida con agua destilada en caliente no se han podido identificar iones nitrato, el espectro I.R. de esta fase sólida muestra, inequívocamente, bandas características de iones NO_3^- . En consecuencia, es probable que en el posible compuesto orgánico presente (libre o coordinado) en el sistema, la relación N/C sea menor de 4/5, lo cual no se corresponde con la composición de las sustancias antes citadas (5. XLVI) y (5. XLVII).

Por otra parte, si se supusiera que se trata de un gel constituido por óxidos de hierro hidratados, los cuales podrían tener retenidos en su superficie iones NO_3^- u otros iones, así como productos de degradación de L-H; y si se considerara que todo el hierro presente (22'30%) se encontrara como Fe_2O_3 hidratado, el 31'82% del peso total de la muestra sería Fe_2O_3 anhidro.

El valor experimental de la susceptibilidad magnética del sólido, es notablemente elevado:

$$\chi = 22,938 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. g}^{-1}$$

lo que está de acuerdo con el elevado contenido en hierro de la fase sólida objeto de estudio.

El espectro de absorción, en la zona del ultravioleta, de la disolución resultante de tratar el sólido con agua destilada, en caliente (Figura 4.191) presenta dos bandas, una centrada sobre 380 nm y otra, en forma de hombro, centrada a 480 nm, que corresponde a la que presenta el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ a 408 nm.

El espectro de absorción, en la zona del infrarrojo (Figura 4.192) de la fase sólida objeto de estudio, pone de manifiesto la presencia en la misma de una sustancia orgánica y de uno o más óxidos de hierro; así como de una elevada proporción de agua tanto libre como coordinada (banda ancha centrada sobre 3300 cm^{-1} y otra sobre 1620 cm^{-1} correspondiente a δ (O-H).

La sustancia orgánica presente, libre o coordinada, parece contener grupos fenol (ν (O-H) a 3380 cm^{-1} ; δ (O-H) a 1195 cm^{-1} ν (C-O) a 1075 cm^{-1} y γ (O-H) a 670 cm^{-1} , carbonilo ν (C=O) a 1735 cm^{-1} , amino δ ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) a 1665 cm^{-1} , metilo $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ a 1440 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , respectivamente, así como uniones C-N [ν (C-N) a 1295 cm^{-1} y 1245 cm^{-1}].

La presencia de iones NO_3^- , libres o coordinados, se pone de manifiesto por la presencia de las bandas, ν (N-O) a 1385 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} y 828 cm^{-1} .

Por otra parte, en la zona comprendida entre 600 cm^{-1} y 300 cm^{-1} , aparecen diversas bandas que podrían ser asignadas a ν (FeO) de óxidos de hierro. Concretamente, las bandas de 563 cm^{-1} , 473 cm^{-1} y 324 cm^{-1} pueden ser asignadas a ν (FeO) en la forma α del Fe_2O_3 . La banda de 570 cm^{-1} (que aparece como un hombro de la ya citada de 563 cm^{-1}) y la de 375 cm^{-1} podrían ser asignadas a ν (Fe-O) en el Fe_3O_4 .

Los diagramas de A.T.D. y de T.G. (Figuras 4.194 y 4.195) confirman la existencia de agua, en una proporción del 7'93%, la cual sería responsable del fuerte efecto endotérmico que se observa a 110°C .

Los efectos exotérmicos que se observan a 200°C , 275°C y 330°C , se pueden asignar a combustión de los radicales producidos en la pirolisis de la materia orgánica presente, asociada a la descomposición térmica de los iones nitrato. De acuerdo con esta asignación, y a la vista de la curva de T.G., se puede sugerir que, inicialmente, la materia orgánica y los iones nitrato constituían alrededor del 59'98%. El 32'10% restante, cuyo peso se estabiliza por encima de 400°C , podría corresponder a Fe_2O_3 . Este último valor está en buen acuerdo con el deducido (31'88%) a partir del análisis químico.

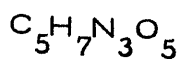
En definitiva pues, el sistema $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}} / \text{L-H}$, en medio etanólico, conduce a una fase sólida que parece contener una proporción elevada de Fe_2O_3 , derivados pirimidínicos, iones nitrato y agua, sin que, de momento, sea posible especificar más.

5.8. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS ACIDA (D-L-H) DEL 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO-PIRIMIDINA (L-H)

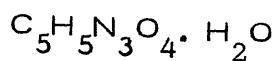
Como ya se indicó en el apartado 4.4.4, la reacción entre el Cl_3Ti y L-H en medio acuoso conduce a la formación de dos fases sólidas claramente diferenciadas; una, que contiene titanio (y que ya ha sido estudiada, en el apartado 5.6.4) y otra que no contiene titanio y que, como ya se ha indicado anteriormente, puede considerarse como un producto de hidrólisis ácida de L-H, y a la que en principio, se ha designado por D-L-H. En el presente apartado se discuten los resultados obtenidos en el estudio de esta fase sólida (D-L-H).

5.8.1. - Análisis químico y peso molecular

El análisis elemental de D-L-H es el que aparece en el Apartado 4.6.1. A partir de los resultados allí expuestos, se ha llegado a deducir la siguiente fórmula empírica:



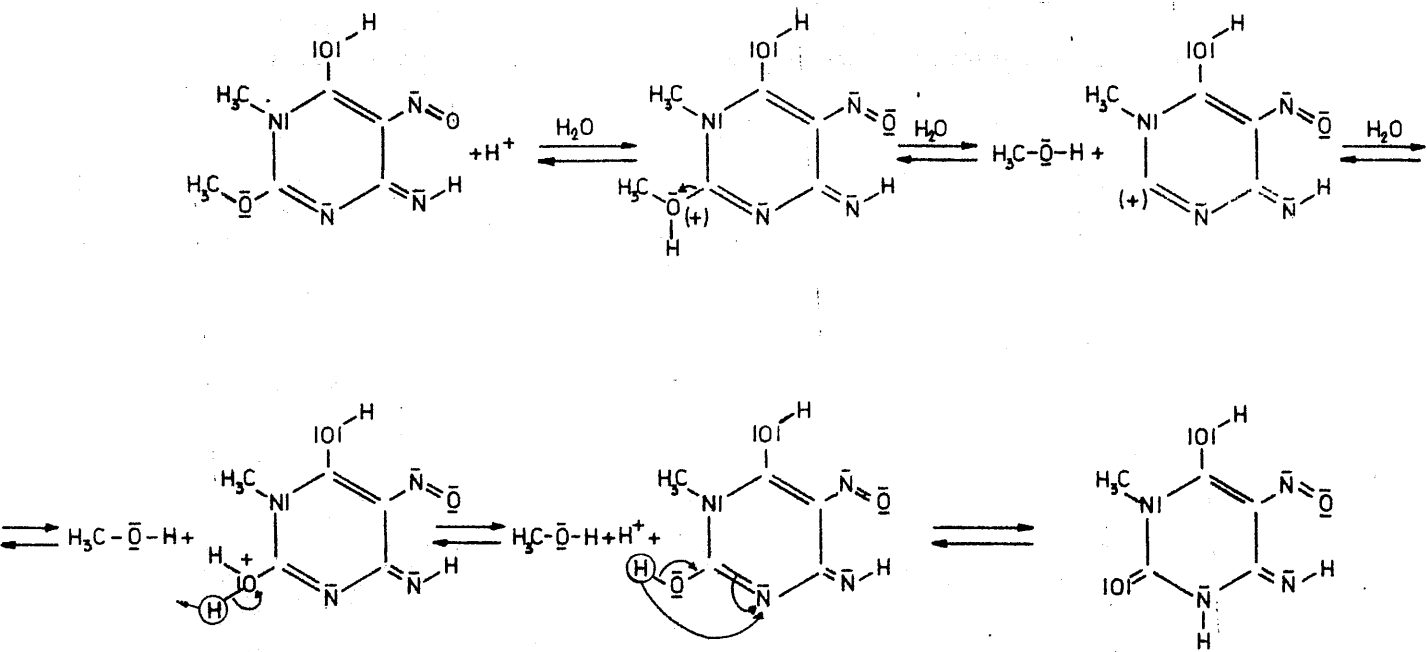
Dado que la cantidad de agua de la sustancia analizada es de un 9'54% , se puede establecer que contiene una molécula de agua por mol de $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$, es decir, que la sustancia resultante de la síntesis es, en realidad, el monohidrato



Esta fórmula empírica viene confirmada por el valor encontrado para el peso molecular (171 g. mol^{-1}), ya que en las condiciones experimentales en que se ha determinado dicho peso molecular, la sustancia D-L-H se encontraría en forma anhidra.

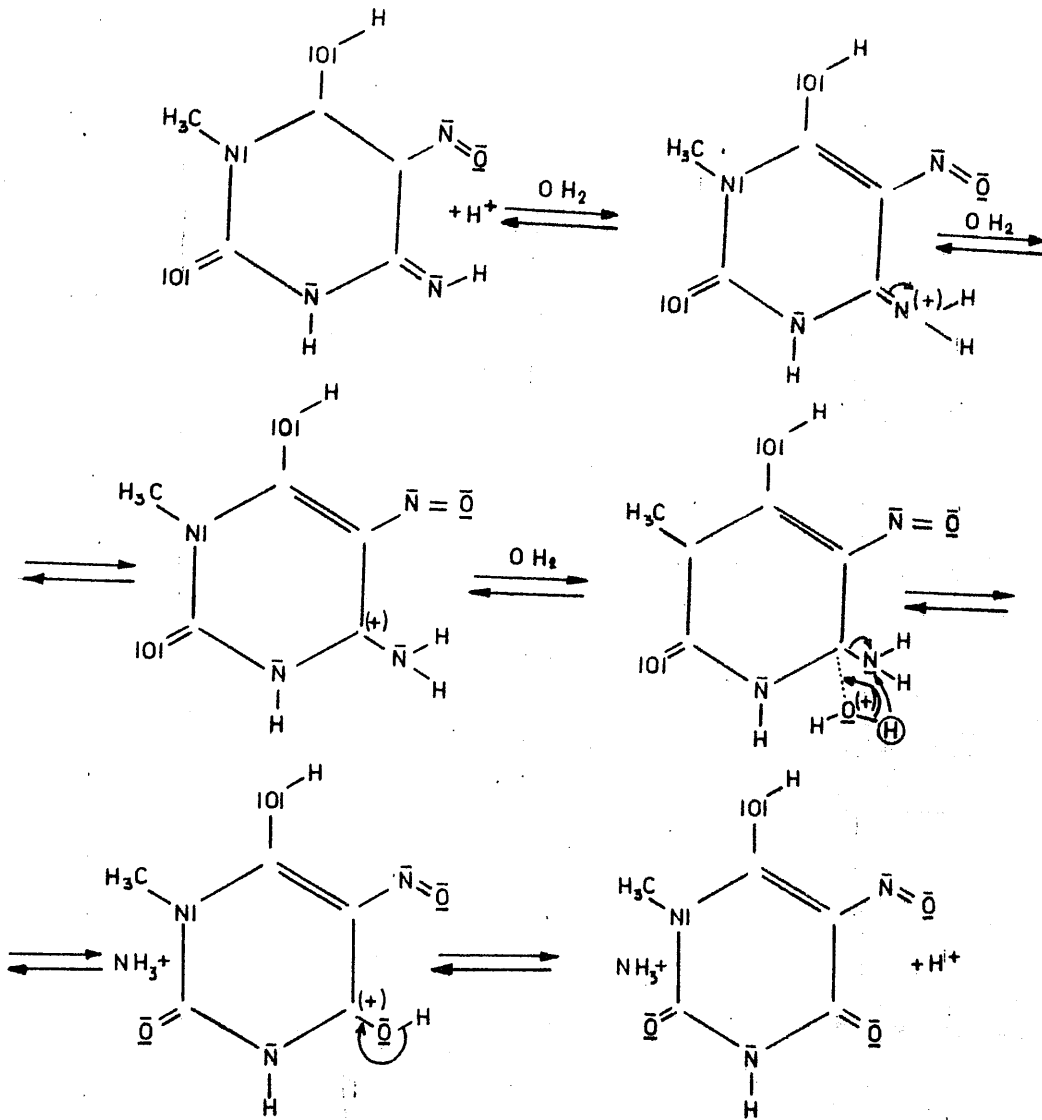
Si se compara la fórmula empírica deducida a partir de datos analíticos, con la correspondiente a L-H (vease apartado 5.1) se puede observar que el D-L-H se ha producido a partir de L-H, por la pérdida, en este último, de un átomo de carbono, tres átomos de hidrógeno y un átomo de nitrógeno, habiendo ganado, por el contrario, un átomo de oxígeno.

La pérdida del átomo de carbono y de tres átomos de hidrógeno, puede ser explicada mediante la hidrólisis ácida del grupo metoxi, sustituyente en posición dos del núcleo pirimidínico, de acuerdo con el siguiente esquema:



con lo que se ha formado el 6-hidroxi-4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina.

Por otra parte, la pérdida de un átomo de nitrógeno y su sustitución por un átomo de oxígeno, podría ser explicada suponiendo la hidrólisis ácida del grupo imino, sustituyente en posición cuatro del núcleo pirimidínico; dicha hidrólisis llevaría aparejado el aumento de un átomo de oxígeno en el núcleo pirimidínico, según puede observarse en la siguiente reacción:



con lo que se formaría el ácido 1-metil-urácico

En apoyo de esta hipótesis, se pueden citar los trabajos de Galisteo (105) quien, al estudiar la reacción, en medio acuoso, entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ y el 1,3-dimetil-6-hidroxi-4-imino-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina, encontró que se producía la hidrólisis ácida de esta sustancia para formar 1,3-dimetil-2,4-dioxo-6-hidróxi-5-nitroso-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina (Acido 1,3-dimetil-violúrico).

La composición centesimal, calculada para el ácido 1-metil violúrico, es :

C	31'76 %
H	3'70 %
N	22'22 %
O (por diferencia).....	42'32 %

la cual es prácticamente coincidente con la obtenida experimentalmente para D-L-H, según puede observarse en el apartado 4.6.1.

5.8.2.- Espectro de absorción de D-L-H en disolución, en las zonas del ultravioleta y del visible

Los espectros de absorción de D-L-H, en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible, aparecen en las Figuras 4.196 y 4.197.

En la zona ultravioleta del espectro (Figura 4.196) D-L-H presenta cuatro bandas con máximos de absorción a 189 nm; 223 nm, 250 nm y 312 nm.

Las bandas con máximos de absorción a 189 nm, 223 nm, y 250 nm corresponden a las encontradas por Galisteo (105) para el citado 1,3-dimetil-violúrico, a 191 nm, 224 nm y 251 nm. Dichas bandas pueden ser asignadas a transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$.

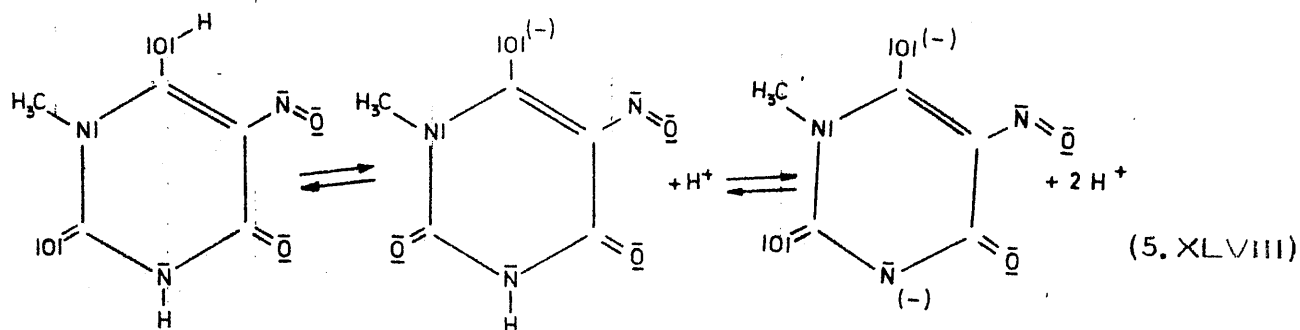
La banda de absorción que aparece a 312 nm, que puede ser asignada a una transición $n \longrightarrow \pi^*$ corresponde a la encontrada por Galisteo (105) a 310 nm para el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

Si se comparan las posiciones de las bandas de absorción que presenta D-L-H con las que presenta el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H), se observa que ha habido en todos los casos un desplazamiento ipsocromico de los máximos de absorción.

En la zona visible del espectro (Figura 4.197) D-L-H presenta una sola banda con máximo de absorción a 513 nm. Este máximo de absorción, de bajo coeficiente de extinción, puede ser asignado a la presencia en la molécula de D-L-H de un grupo cromóforo ($-\text{N} = \overline{\text{O}}$) con un doble enlace conjugado con otro del núcleo pirimidínico.

Por otra parte, a la vista de las Figuras 4.198 y 4.199; se observa que el pH del medio influye sobre el espectro de absorción del D-L-H en la zona del ultravioleta, en disolución acuosa. Así, en la Figura 4.198 se observa que los coeficientes de absorbancia molar de las bandas con máximos a 312 nm, y 223 nm decrecen a medida que

disminuye el pH; análogamente, en la citada Figura 4.198 se puede observar un aumento en el coeficiente de absorción molar de la banda de absorción con máximo a 250 nm. Asimismo, en la Figura 4.198 se observa la existencia de dos puntos isobésticos a 231 nm y 276 nm, que sugieren la existencia de tres formas en equilibrio; dichas formas podrían ser las siguientes:



El equilibrio de estos procesos de disociación se desplazaría tanto más a la derecha cuanto más elevado sea el pH del medio.

5.8.3.- Espectro de absorción de D-L-H en la zona del infrarrojo

El espectro de absorción en la zona del infrarrojo del D-L-H sólido, aparece en la Figura 4.200. A partir de dicho espectro, se ha procedido a asignar las bandas más significativas y que pasan a discutirse a continuación.

La banda que aparece a 3550 cm^{-1} puede ser asignada a

la vibración de tensión ν (-OH) del agua de cristalización del D-L-H.

A 3550 cm^{-1} aparece una banda de absorción asignable a una vibración de tensión ν (-O-H), que es debida probablemente a un grupo fenólico unido mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares.

La ancha banda de absorción centrada a 1680 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de tensión ν (C=O), de grupos carbonilos conjugados en el anillo aromático; dicha banda puede contener la banda correspondiente a la vibración de tensión ν (C=N). La banda que aparece a 1465 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de deformación asimétrica δ (CH_3) del grupo metilo, sustituyente en posición uno del núcleo pirimidínico.

A 1440 cm^{-1} aparece una banda muy típica, característica de la vibración de tensión ν (N=N) para nitroso-derivados de dímeros en "trans".

La banda de 1382 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de deformación simétrica δ_s (-CH_3) del grupo metilo.

Las bandas de 1355 cm^{-1} y 1268 cm^{-1} se han asignado a la vibración de tensión ν (C-N) aromático y ν (C-N) del grupo nitroso, respectivamente.

A 1257 cm^{-1} aparece una banda típica de la vibración de tensión ν ($\text{N} \rightarrow \text{O}$) de nitroso-derivados dímeros en "trans".

La banda de 1200 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de deformación δ ($-\overline{\text{O}}-\text{H}$) de un grupo fenólico.

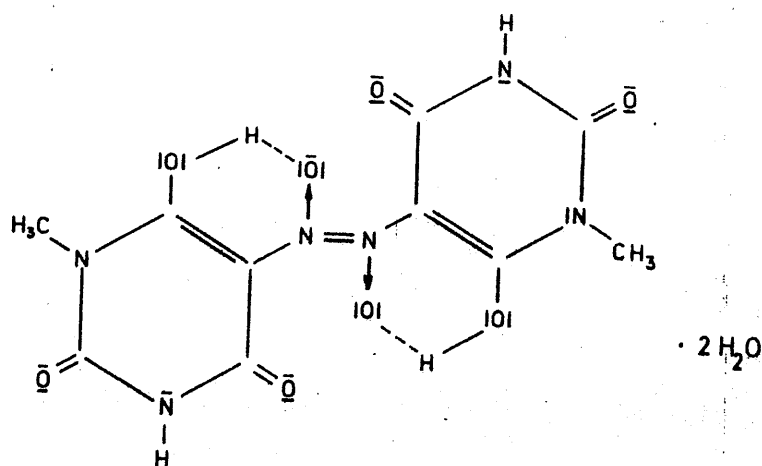
A 1155 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} y 1010 cm^{-1} y 1015 cm^{-1} aparecen bandas de absorción que se han asignado a vibraciones de deformación de anillo.

La banda de 1080 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de tensión ν ($\text{C}-\text{O}$) de un grupo fenólico.

Por último, la banda que aparece a 698 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de deformación del grupo $-\text{OH}$ fenólico fuera del plano, γ ($-\overline{\text{O}}-\text{H}$).

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que el espectro I.R. de la sustancia denominada inicialmente como D-L-H, está de acuerdo con el que cabía esperar para el hidrato del ácido 1-metil-violúrico. Esto fué sugerido a la vista de los resultados del correspondiente análisis químico. Ahora bien, el citado espectro I.R. induce a suponer que no se trata del monómero, sino de la forma dimerica y, por tanto, la sustancia designada como D-L-H parece ser el dihidrato de la forma dimerica del ácido 1-metil-violúrico.

La fase sólida obtenida por nosotros presenta una coloración ligeramente amarillenta, pero sus disoluciones acuosas muestran la coloración violácea típica de los alquil-derivados del ácido violúrico. Este hecho, previsto por Klages (106) para las sustancias de este tipo, fué observado ya por Galisteo (105) para el dihidrato de la forma dimerica del ácido 1,3-dimetil-violúrico. En consecuencia, todo cuanto se ha expuesto, sugiere que la fase sólida objeto de estudio está constituida por el dihidrato de la forma dimerica del ácido 1-metil-violúrico, cuya estructura viene dada por

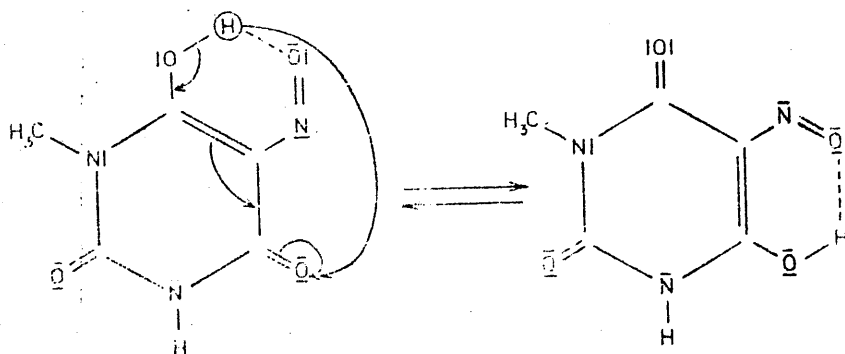


(5. XLIX)

5.8.4. - Espectro de resonancia magnética nuclear

El espectro de R.M.N. del supuesto hidrato del ácido 1-metil-violúrico, aparece indicado en la Figura 4.201, en el cual, aparte de las bandas correspondientes al tetrametilsilano (0 ppm.) y al D.M.S.O conteniendo hidrógeno -1 (2'55 ppm), se observan cuatro bandas diferentes.

Las bandas intensas y estrechas que aparecen a 3'05 ppm y a 3'10 ppm correspondientes, entre ambas, a la resonancia de tres átomos de hidrógeno, pueden ser asignadas a un grupo metilo. El hecho de que la banda del grupo metilo se haya desdoblado en dos, sugiere la existencia de dos diferentes formas tautoméricas, en las que el grupo metilo ocupe posiciones no equivalentes. Este podría ser el caso de las formas tautoméricas:



en las cuales, los metilos ocupan posiciones que resultan energéticamente diferenciadas; lo que podría justificar el citado desdoblamiento de la banda del metilo, en el espectro de R.M.N.

La banda , muy ancha, que aparece centrada a 3'50 ppm podría ser asignada a resonancia de los protones del agua constituyente del monohidrato del ácido 1-metil-violúrico. Cabe la posibilidad de que en esta banda se incluya la correspondiente a la resonancia del - protón unido al átomo de nitrógeno de la posición tres del núcleo - pirimidinico.

A 11'50 ppm aparece una banda que puede ser asignada a la resonancia del protón correspondiente a un grupo fenólico.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que el espectro de R.M.N. de la Figura 4.202 no está en contra de lo que cabría esperar para el monohidrato del ácido 1-metil-violúrico.

Con el objeto de discernir si las asignaciones efectuadas para las bandas de la Figura 4.202 eran correctas, especialmente, la de la banda de 3'05 ppm, asignada a los protones constituyentes del agua de hidratación del ácido 1-metil-violúrico, se ha procedido a deshidratar éste, obteniendo a continuación el correspondiente espectro de R.M.N. (Figura 5.16) .

Para efectuar la deshidratación antes indicada del monohidrato del ácido 1-metil-violúrico, éste se ha disuelto en etanol absoluto, tratando la disolución con SO_4Na_2 anhidro, sólido. Las fases sólida y líquida fueron separadas por filtración; llevando esta última a

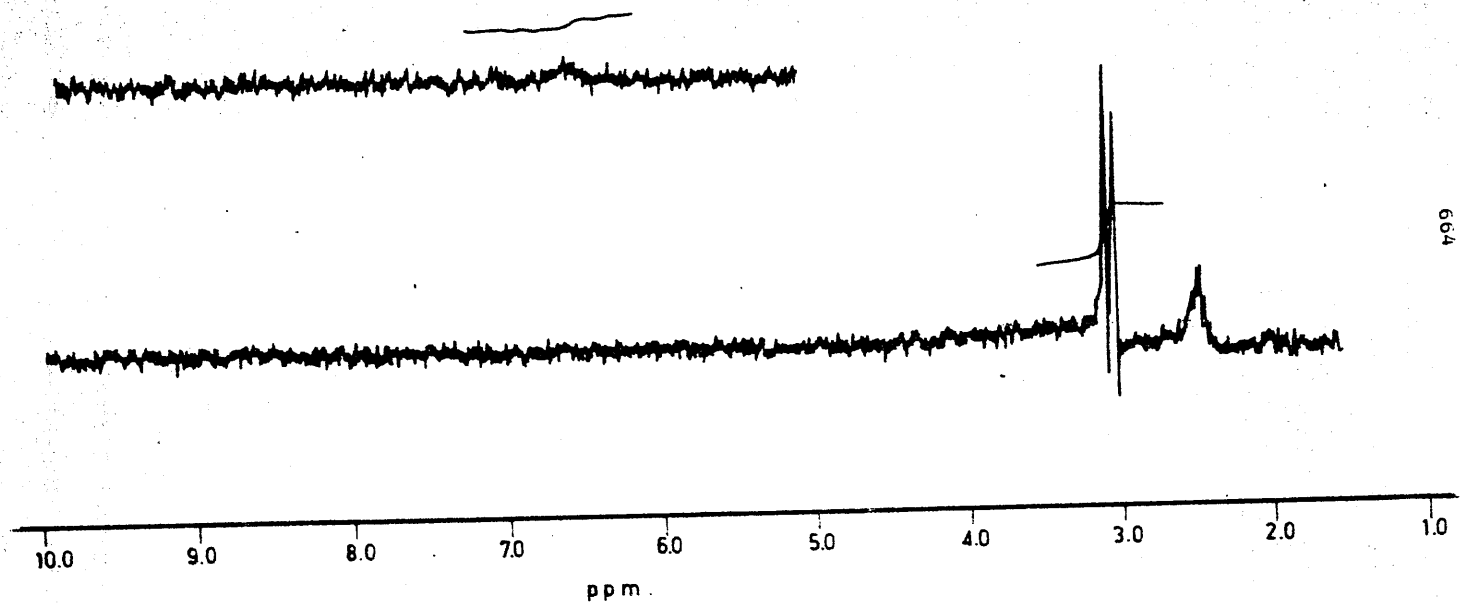


FIGURA 5.16.- Espectro de R.M.N. de ácido 1-metil-2-vinil-3-hidroxibutanoico anhídrico

sequedad, recogiendo así el ácido 1-metil-violúrico anhidro, en forma de un polvo blanco, cristalino. La disolución de éste en dimetil-sulfóxido hexadeuterado, permitió obtener la disolución empleada para registrar el espectro de la Figura 5. 16 , en el cual se mantienen las bandas de 3'05 ppm y de 3'10 ppm (correspondientes entre ambas, a tres protones) que confirman el desdoblamiento de la banda de resonancia de los protones del grupo metilo; posiblemente por las razones anteriormente indicadas. Asimismo, se mantiene la banda de 11'60 ppm, correspondiente a un solo protón, asignada ya antes, al protón del grupo fenólico del ácido 1-metil-violúrico.

5.8.5.- Difractograma de rayos X

El diagrama de difracción de rayos X del monohidrato del ácido 1-metil-violúrico, aparece en la Figura 4.202. A la vista del mismo se puede sugerir que el dihidrato de la forma dimerica del ácido 1-metil-violúrico presenta una buena cristalinidad.

Al igual que lo indicado en el Apartado 5.1.5 para el caso de L-H, al diagrama de la Figura 4.202 no puede concedersele mas valor que el meramente cualitativo acerca de cristalinidad de la fase sólida, así como el de permitir una cierta identificación de la fase cristalina , por sus reflexiones caracterfsticas. A tal fin, a partir de la Figura 4.202, se han obtenido los datos que se expresan en la Tabla 5.20

TABLA 5.20

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL ACIDO 1-METIL-
-VIOLURICO (D-L-H)

2θ	$d(\text{\AA})$	$h/k/l$
12'9	7'97	3'8
14'2	7'24	100'0
17'5	5'88	7'2
18'0	5'72	5'1
20'5	5'02	21'9
21'5	4'80	24'5
22'7	4'54	8'5
27'4	3'78	6'6
28'2	3'67	8'7
29'1	3'57	8'7
31'3	3'32	11'5
32'5	3'20	8'1
33'3	3'12	80'2
35'2	2'96	5'9
36'3	2'85	6'9
39'7	2'64	13'6
42'7	2'45	17'9
43'1	2'43	11'1
44'1	2'38	16'4

A la vista de la Tabla 5.20, se pueden considerar como reflexiones características del dihidrato de la forma dimera del ácido 1-metil-violúrico, las correspondientes a valores de d iguales a $7'24 \text{ \AA}$ (100'0) y $3'12 \text{ \AA}$ (80'2).

5.8.6. - Estudio térmico

Los diagramas de ATD. y TG. correspondientes al monohidrato del ácido 1-metil-violúrico (L"-H), aparecen indicados en las Figuras 4.203 y 4.204.

En el diagrama de ATD de la Figura 4.203, realizado con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$, se observa, a 70°C , un efecto endotérmico, asociado a una pérdida de peso del 9'46%. Dicho efecto puede asignarse a la pérdida de la molécula de agua de cristalización que contiene el ácido 1-metil-violúrico. El valor experimental (9'46%) esta en muy buen acuerdo con el de 9'52%, calculado teóricamente para la deshidratación del ácido 1-metil-violúrico.

A partir del diagrama de ATD de la Figura 4.203 y del área correspondiente al citado efecto endotérmico (a 70°C) se ha podido calcular, en el diagrama de la Figura 4.204, la energía necesaria para eliminar una molécula de agua por molécula de ácido 1-metil-violúrico, encontrándose que son necesarias $670 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ ($12'1 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), valor próximo al de vaporización del agua pura; lo que sugiere que el agua no se encuentra unida muy fuertemente al ácido 1-metil-violúrico.

A 135°C se observa un nuevo efecto endotérmico, acompañado de una pérdida de peso acumulada del 19.45%. En principio, y como mera hipótesis, ya que el equipo utilizado no disponía de cromatografo de gases, dicho efecto, podría ser asignado a la pirólisis del enlace N-H del átomo de hidrógeno sustituyente en posición tres del núcleo pirimidínico, así como del enlace C-O del grupo hidroxí sustituyente en posición seis, con lo que se eliminaría una cantidad de masa equivalente a la pérdida de una segunda molécula de agua por molécula de L-H. El valor de 19.45% encontrado experimentalmente para la pérdida acumulada de peso, está en buen acuerdo con el de 19.05% calculado teóricamente, en base a la hipótesis enunciada.

A medida que aumenta la temperatura se observa un ligero efecto endotérmico relativo a 190°C (sin que la masa de sistema varíe) que puede ser asignado a fusión de la muestra. En consecuencia, el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.203 indica que el dihidrato de la forma dimerá del ácido 1-metil-violínico, sufre una deshidratación previa, a 70°C, seguido de una descomposición parcial, a 135°C, y que el producto resultante funde a 190°C, valor que coincide con el encontrado en capilar abierto.

A partir de 220°C se observan en el diagrama de A.T.D. de la Figura 4.203 una serie de efectos endotérmicos y exotérmicos relativos, acompañados de pérdida de peso; estos efectos se suceden, hasta alcanzar la temperatura de 560; a la que se produce un nuevo efecto exotérmico, que puede ser asociado a la pirólisis total de la muestra.

contenida en el crisol. Por encima de 620° la muestra sólida colocada en el crisol ha desaparecido completamente.

A 220°C se observa un fuerte efecto exotérmico, asociado a una pérdida de peso acumulada del 42'85%. Dicha pérdida podría ser asignada a la pirólisis y combustión de los grupos metilo y nitroso, sustituyentes de las posiciones una y cinco, respectivamente. El valor teórico de la pérdida de peso acumulada, según esta hipótesis, sería el 43'11%, valor que esta en buen acuerdo con el experimental.

5.8.7. - Conductividad de las disoluciones acuosas del ácido 1-metil-violúrico

En la Tabla 4.78 se observa que las conductividades molares de las disoluciones acuosas de ácido 1-metil-violúrico, varían entre 1'08 mhos. cm². mol⁻¹ y 0'12 mhos. cm². mol⁻¹, para el intervalo de concentraciones comprendido entre 1×10^{-6} M y 8×10^{-5} M. La representación de los valores de la Tabla 4.78 se ha efectuado en la Figura 4.205, a la vista de la cual cabe pensar en que el ácido 1-metil-violúrico, se comporta, en disolución acuosa, como un electrolito débil. Esta apreciación se confirma plenamente a la vista de la Figura 5.17, en la que se ha representado la conductividad molar, en función de la raíz cuadrada de la concentración molar de ácido 1-metil-violúrico.

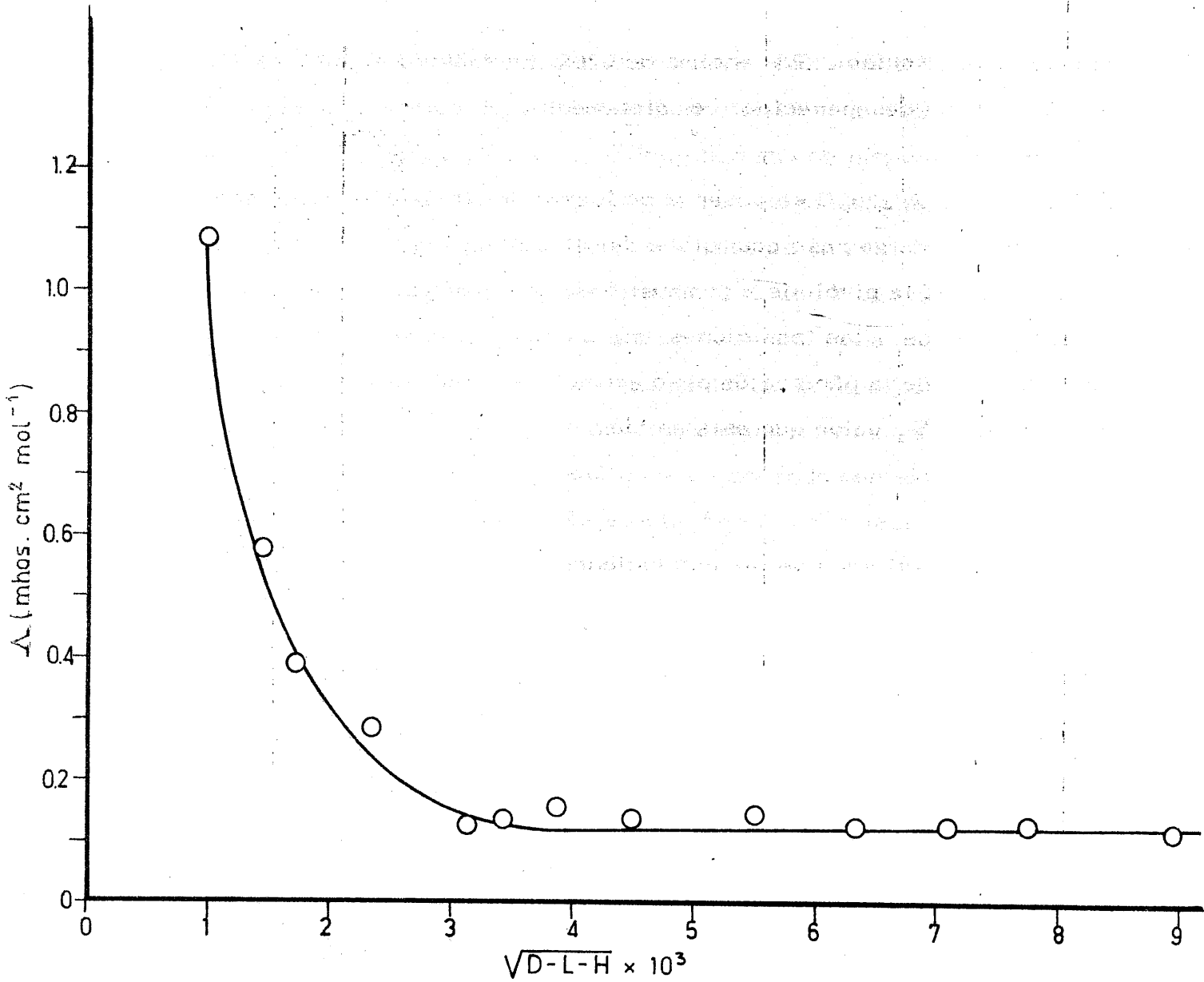


FIGURA 5.17.- Variación de la conductividad en función de la raíz cuadrada de la concentración, para las disoluciones acuosas de ácido 1-metil-violúrico

otras sustancias análogas (95)(107)(108). El hecho de que K_a resulte tan elevado, podría ser debido a dos posibles causas; una, a que no se tratase - a pesar de todo lo expuesto en apartados anteriores- del ácido 1-metil-violúrico; y otra, que el método utilizado presentase un error excesivamente alto, lo que no es infrecuente en el método de Pease-Williams, especialmente cuando, como en este caso, no se controla la fuerza iónica del medio.

A resultados más coherentes que los obtenidos por el método de Pease-Williams, conduce el método gráfico de Speakman (Tabla 4.80). De todas formas, las curvas de valoración de la Figura 4.807 han sido analizadas de acuerdo con los métodos de Bjerrum y Chaberek y Martell, los cuales han permitido obtener, para K_a , los valores que se expresan, respectivamente, en las Tablas 4.82 y 4.83, en las que se observa que ambos métodos conducen a valores muy próximos de K_a y del orden de magnitud que cabría esperar para el ácido 1-metil-violúrico. Los citados valores de K_a varían entre $6,31 \times 10^{-6}$ y $1,70 \times 10^{-5}$, dependiendo del método de cálculo utilizado, y aumentando a medida que lo hace la temperatura.

La representación de los valores de K_a de las Tablas 4.82 y 4.83 en la forma $\log K_a = f(1/T)$ ha conducido a las Figuras 5.18 y 5.19, en las cuales se observa que los datos experimentales definen adecuadamente líneas rectas ($r_B = 0,9736$ y $r_{Ch} = 0,9580$, respectivamente). A partir de las pendientes y de las ordenadas en el origen de las citadas rectas, se han calculado, respectivamente, las entalpías

A la vista de la citada Figura 5.17, se comprende fácilmente el que no se haya determinado el valor correspondiente a la conductividad equivalente a dilución infinita, Λ_0 .

5.8.8. - Caracter ácido

El carácter de electrolito débil del ácido 1-metil-violúrico, puesto de manifiesto en el apartado anterior, sugiere que dicho carácter puede ser debido a una disociación de tipo ácido, en disolución acuosa. Con el fin de determinar cuantitativamente esta disociación, se ha determinado la constante de disociación ácida de dicha sustancia a temperatura ambiente (método espectrofotométrico) y a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C \pm 0,1°C (métodos potenciométricos).

La aplicación del método espectrofotométrico de Pease-Williams a la determinación de la constante de disociación aparente, K_a , del ácido 1-metil-violúrico, en disolución acuosa, ha permitido obtener los datos que aparecen representados en la Figura 4.206, a partir de la cual se ha podido determinar el valor de la constante de disociación ácida, K_a , del ácido 1-metil-violúrico, que ha resultado ser de:

$$K_a = 1,51 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$$

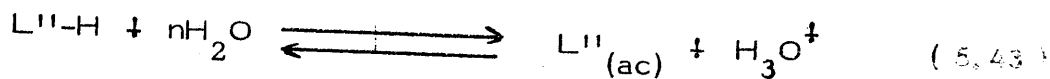
Este valor de K_a es anormalmente elevado, respecto al que cabía esperar para el ácido 1-metil-violúrico, en relación con los correspondientes a

, ΔH , y las entropías, ΔS , de disociación del ácido 1-metil-violúrico, en disolución acuosa, encontrándose para las mismas los valores de:

$$\begin{aligned} \Delta H_B &= -5,0 \text{ Kcal. mol}^{-1}; & \Delta H_{Ch} &= -5,0 \text{ Kcal. mol}^{-1} \\ \Delta S_B &= -6,7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; & \Delta S_{Ch} &= -6,5 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

que son prácticamente coincidentes.

A la vista de los valores de ΔH y ΔS , se puede deducir que la disociación del ácido 1-metil-violúrico, en disolución acuosa:



transcurre en régimen exotérmico y exoentrópico. El hecho de la exotermicidad del proceso se puede justificar, si se considera que las entalpías de hidratación de los iones L'' y H^+ disociados ($-L''$, $-L^+$), son en valor absoluto, superiores a la entalpia de disociación, D , de $L''-H$. Asimismo, el hecho de que ΔS sea negativo, indica que como consecuencia de la disociación de $L''-H$ han disminuido los grados de libertad del sistema. Todo esto hace suponer que en efecto, L'' y H^+ sufren un proceso de hidratación, dando lugar a la formación de especies iónicas hidratadas, lo que, aparte de retirar del medio moléculas de agua libres, da lugar a la formación de especies iónicas muy voluminosas y, en consecuencia, de baja movilidad.

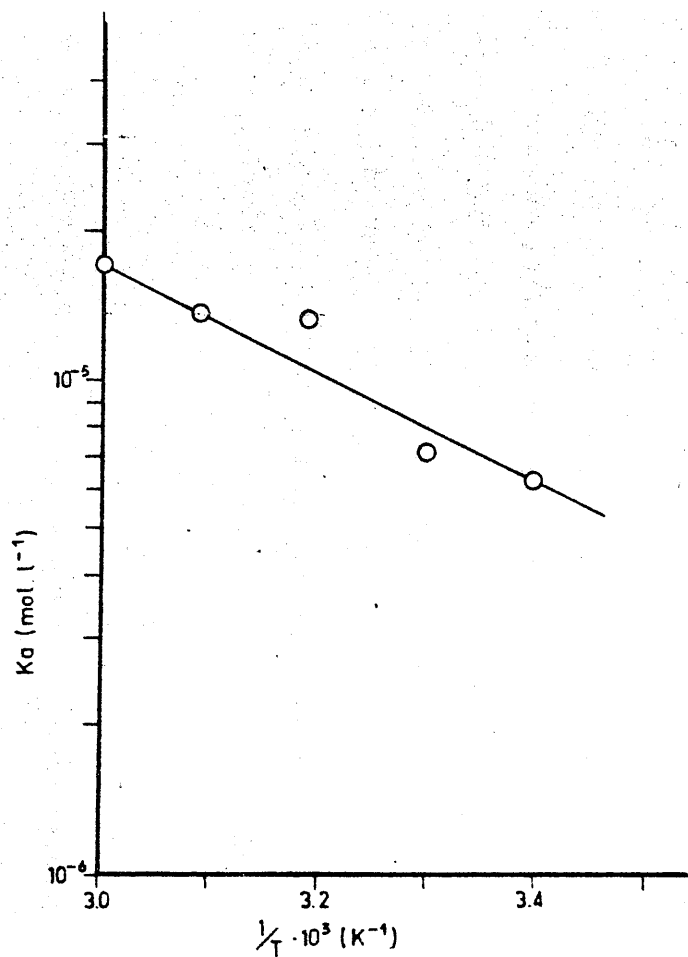


FIGURA 5.18. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida del ácido 1-metil-violúrico, en función de $1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$.

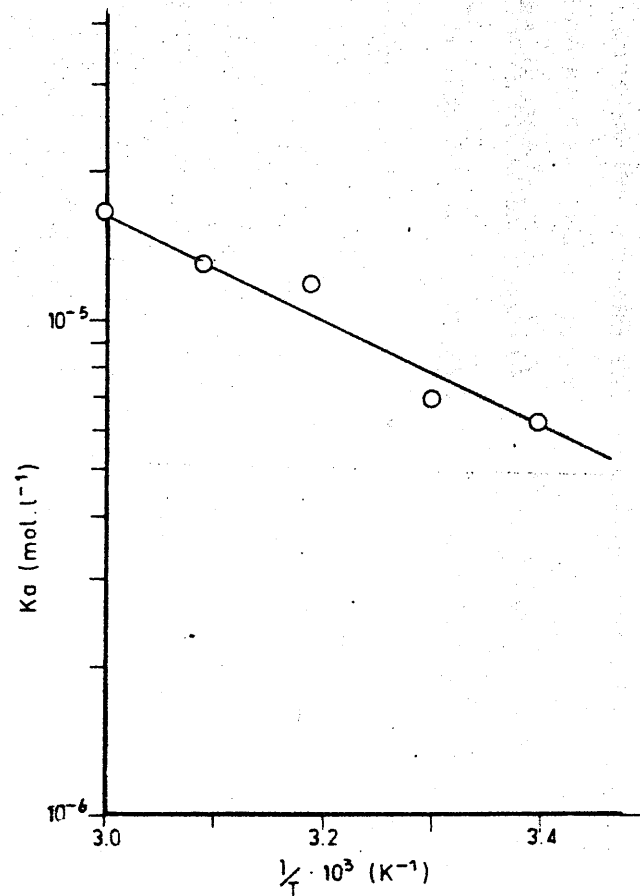


FIGURA 5.19. - Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida del ácido 1-metil-violúrico en función de $1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$.

5.8.9. - Método analítico

Como ya se ha indicado anteriormente, se ha desarrollado un método analítico espectrofotométrico, que permite determinar cuantitativamente el ácido 1-metil-violúrico en disolución acuosa, a partir de los valores de absorbancia, A , medidos a 223 nm. (Tabla 4.84).

A la vista de la Figura 4.209, se puede observar que la ley de Lambert-Beer se cumple para disoluciones acuosas de concentración igual o menor de $5,40 \times 10^{-5}$ M.

El coeficiente de absorción molar del ácido 1-metil-violúrico, en disolución acuosa, calculado a partir de los valores de A y C que corresponden a los valores de C que cumplen la citada ley de Lambert-Beer, es de:

$$K_{223} = 7855,36 \frac{\text{unidades de absorbancia}}{\text{mol. l}^{-1}}$$

El intervalo de concentraciones de óptima aplicabilidad del método, se ha determinado siguiendo el criterio propuesto por Ringbom, encontrándose que dicho intervalo es el comprendido, entre $1,3 \times 10^{-5}$ M y $9,0 \times 10^{-5}$ M (Figura 4.210).

VI. - CONCLUSIONES

VI .- CONCLUSIONES

El estudio de las reacciones de algunos iones de los elementos del primer periodo de transición con el 1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina, tanto en medio acuoso, como en medio etanólico, ha permitido obtener los resultados experimentales expuestos en el Capítulo IV. Estos resultados obtenidos mediante la utilización y combinación de diversas técnicas, una vez coordinados entre sí y con otros existentes en la bibliografía, han permitido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

- 1ª .- Siguiendo métodos ya descritos en la bibliografía, se ha preparado el monohidrato del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, el cual se ha obtenido en forma de cristales tabulares de color violeta. La deshidratación de este producto permite obtener el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina (L-H) forma de cristales de color azul.
- 2ª .- Se han obtenido los espectros de absorción de L-H en disolución acuosa y etanólica, en las zonas ultravioleta y del visible. En medio etanólico, dicho espectro presenta cuatro bandas de absorción en la zona del ultravioleta (tres en medio acuoso) y una banda en la zona visible; las cuales presentan un desplazamiento batocrónico respecto de las bandas que aparecen en medio

acuoso . De tales bandas, las de 206 - 198 nm y 226 - 223 nm, se han asignado a transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$; mientras que la de 300 nm (que se observa en disolución acuosa) y la de 330 - 326 nm se pueden asignar a transiciones $n \longrightarrow \pi^*$. La banda de 593 - 556 nm se ha asignado a transiciones electrónicas dentro del grupo cromóforo ($-\bar{N} = \bar{O}$) que posee un doble enlace conjugado con el núcleo pirimidínico.

3ª.- El estudio del espectro de absorción del monohidrato de L-H, en la zona del infrarrojo, sugiere que la forma molecular estable del mismo, en dicha fase, es la de 1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina. Esta misma forma molecular parece ser la estable en un medio disolvente tan polar como es el dimetil-sulfóxido.

4ª.- El monohidrato de 1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina ($L-H \cdot H_2O$) forma cristales de color violeta estables a temperaturas inferiores a 90°C. A dicha temperatura se deshidratan, transformándose en cristales de color azul intenso de L-H anhidro.

La especie L-H anhidra es muy inestable térmicamente a la citada temperatura de 90°C por lo que se descompone, con liberación de gases, y se transforma en una fase microcristalina de color pardo-rojizo, la cual parece estar constituida por dos tipos de microcristales, unos anaranjados y otros rojos.

5.- El 1,4-dihidro-6-hidroxi-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina en disolución acuosa, se comporta como un ácido muy débil. Su constantes de disolución ácida toma valores comprendidos entre 1.07×10^{-10} y 3.54×10^{-9} , dependiendo de la temperatura, de la fuerza iónica del medio y del método de cálculo.

La entalpía media de disociación ácida, ΔH , es del orden de 10 Kcal, mol⁻¹, mientras que la entropía de disociación, ΔS , toma valores del orden de -10 cal. °K⁻¹. mol.

6a.- Se han desarrollado métodos analíticos espectrofotométricos que permiten la determinación cuantitativa de L-H en disoluciones acuosas o etanólicas.

En ambos casos, se han seleccionado las longitudes de onda de trabajo más adecuadas, se ha estudiado el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y se ha determinado el intervalo de óptima aplicabilidad del método, siguiendo para ello el método propuesto por Ringbom. Asimismo se han realizado estudios de la reproducibilidad de los métodos propuestos.

7a.- Los estudios realizados acerca de la solubilidad de L-H . H₂O en agua y en etanol absoluto han permitido poner de manifiesto que para $T < 45^{\circ}\text{C}$, la solubilidad es mayor (del orden del doble) en etanol que en agua, aumentando en ambos casos a medida que aumenta la temperatura.

En medio acuoso, para el intervalo de temperaturas, (20-60°C)

estudiado el proceso de disolución es de tipo físico y el soluto, L-H, es estable.

En medio etanólico, el L-H · H₂O sufre en todos los casos un proceso de deshidratación y, por encima de 45°C, una transformación química, para formar otra u otras especies distintas.

8a.- Las reacciones de formación de las especies complejas de Cu²⁺, Cr³⁺ y Fe³⁺ en disolución acuosa son de orden global $n = 2$, siendo de orden $n_1 = n_2 = 1$, respecto de M^{n+} y de L-H. Es posible que dichas reacciones respondan a un mecanismo S_N2.

9a.- Mediante la utilización de métodos conductimétricos, potenciométricos y espectrofotométricos se han podido detectar, en los sistemas $M^{n+}/L-H$, en medio acuoso, un total de veinte especies complejas de M^{n+} , Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ti³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ y Ga³⁺.

Todos los iones M^{2+} estudiados forman especies complejas de estequiometría definida por $[M^{2+}]/[L-H] = 1/1$. Los iones Fe²⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ forman, además; otras especies en las que $[M^{2+}]/[L-H]$ es igual a 1/2 y 1/3.

10a.- En medio etanólico, la reacción entre los iones M^{n+} estudiados y L-H, transcurre en forma más fácil y rápida que en medio acuoso.

En medio etanólico se han detectado un total de treinta y ocho especies complejas diferentes.

Con la excepción del Fe^{2+} , se han detectado especies complejas de relación estequiométrica $[\text{M}^{n+}]/[\text{L-H}] = 1/1$.

Excepto V^{3+} , todos los demás iones estudiados forma complejos de estequiometría definida por la relación $[\text{M}^{n+}]/[\text{L-H}] = 1/2$.

Además, se han detectado complejos con relación $[\text{M}^{n+}]/[\text{L-H}] = 1/3$, para todos los iones divalentes ensayados y para Cr^{3+} , Fe^{3+} y Ga^{3+} .

Asímismo, se han detectado otras especies complejas con relaciones estequiométricas $[\text{M}^{n+}]/[\text{L-H}]$ iguales a $3/1$ (Fe^{3+}), $2/3$ (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ti^{3+}), $2/5$ (Ga^{3+}), $1/4$ (Cu^{2+} , Ti^{3+} y Fe^{3+}) y $1/5$ (Ni^{2+}).

11ª.- Las constantes de estabilidad de las especies complejas detectadas en los sistemas $\text{M}^{n+} / \text{L-H}$ en fases acuosa y etanólica, han puesto de manifiesto la mayor estabilidad de las mismas en medio etanólico.

12ª.- Por reacción entre SO_4Fe y L-H , en disolución acuosa, se ha preparado una fase sólida constituida por $\text{SO}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-H})(\text{OH}_2)_5]$, en la cual, el catión presenta, una estructura octaédrica distorsionada.

El ligando L-H, se encuentra coordinado en forma de 4-amino-1, 6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina, molecular, al ión Fe^{2+} central, a través del par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno del grupo nitroso sustituyente, en la posición cinco del anillo pirimidínico.

- 13a.- En el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$, tanto en medio acuoso como en medio etanólico, se ha aislado una sola fase sólida, de color naranja intenso, muy soluble en agua, que está constituida por NO_3 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, en el cual, el catión, de spin bajo, presenta una estructura octaédrica fuertemente distorsionada hacia simetría tetragonal.

El calentamiento de NO_3 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ a 125°C , parece producir la eliminación de las dos moléculas de agua coordinadas al ión central, Co^{3+} , posiblemente en posiciones "trans", que deben coincidir con las posiciones cuspidales de la bipirámide tetragonal.

- 14a.- La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ y L-H, en medio acuoso, ha permitido obtener dos fases sólidas cristalinas; una de color marrón, constituida por $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ y otra, de color verde, constituida por NO_3 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{L-H})(\text{OH}_2)]$

El catión complejo del NO_3 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{L-H})(\text{OH}_2)]$ presenta una estructura tetraédrica deformada actuando L-H como ligando bidentado.

La misma reacción, en medio etanólico, ha conducido a la obtención de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$, ya obtenida en medio acuoso, y de $(\text{NO}_3)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}-\text{H})_2(\text{OH}_2)_4]$ en el cual, el catión presenta una estructura de bipirámide tetragonal deformada.

El $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ presenta una estructura de bipirámide tetragonal, debido a la distorsión del campo octaédrico, de acuerdo con lo previsto por el teorema de Jahn - Teller. La deshidratación controlada de este complejo conduce a la formación de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]$

15a.- De las dos fases sólidas aisladas en el sistema $\text{Cl}_3\text{Ti}/\text{L}-\text{H}$, en medio acuoso, una de ellas contiene un 27'68 % de Ti. Dicha fase parece estar constituida por TiO_2 (63'61 %), H_2O (9'39 %) y ácido 1-metil-violúrico, y, posiblemente, por algún cloruro u oxiclорuro de Ti^{4+} , en menor proporción.

16a.- En el sistema $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}/\text{L}-\text{H}$, en medio etanólico, ha tenido lugar la formación de una fase sólida pulverulenta de color marrón, constituida por $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L}-\text{H})_2]$.

La especie compleja neutra $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{L}-\text{H})_2]$ parece presentar una estructura octaédrica distorsionada en la que los ligandos L-H se comportan como bidentados, y los iones nitrato como monodentados. Dicha especie compleja es termolábil, empezando su descomposición térmica a temperaturas del orden de 60°C, y llegando a su total pirólisis y combustión, a 460°C.

- 17^a. - En medio etanólico, la reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}^{\text{II}}$ y L-H, conduce a la formación del complejo neutro $[\text{Zn}(\text{L}')_2(\text{OH}_2)_2]$.
El ligando coordinado L' se ha formado a partir de L-H, por hidrólisis ácida del grupo 2-metoxi, seguida de la reducción del grupo 5-nitroso.
- 18^a. - En el sistema $\text{Cl}_3\text{V}^{\text{III}}/\text{L-H}$, en medio etanólico, se ha obtenido una fase sólida, constituida por $[\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{L}'\text{-H})_2]$, el cual presenta una estructura de bipirámide tetragonal, con las posiciones cuspidales ocupadas por sendos átomos de cloro.
- 19^a. - La reacción entre el $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}}$ y L-H, en medio etanólico, da lugar a la formación de especies complejas detectables en disolución. Sin embargo, no se ha podido obtener, en fase sólida, ninguna de las especies detectadas en disolución.
La fase sólida obtenida en el sistema $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L-H}$, en medio etanólico, esta constituida por una mezcla de óxido férrico, iones nitrato y productos resultantes de la degradación hidrolítica de L-H.
- 20^a. - La reacción entre el Cl_3Ti y L-H, en disolución acuosa, conduce a la formación de dos fases sólidas. Una que contiene, entre otras sustancias, TiO_2 y otra exenta de iones inorgánicos. Esta última está constituida por el dihidrato de la forma dímera del ácido 1-metil-violúrico
- 21^a. - El ácido 1-metil-violúrico obtenido en el sistema $\text{Cl}_3\text{Ti}/\text{L-H}$, en medio acuoso, ha sido estudiado por nosotros, mediante diversas

técnicas experimentales, encontrándose que es un sólido cristalino de color amarillo pálido, soluble en agua, que en disolución acuosa se comporta como un ácido débil.

La constante de disociación aparente, K_a , del ácido 1-metil-violúrico, en disolución acuosa, entre 20°C y 60°C, varía entre 6.31×10^{-6} y 1.70×10^{-5} . La entalpía de disociación, ΔH , es de $-5.00 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ y la entropía de disociación de $-6.63 \text{ cal. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

22^a. - De acuerdo con todo cuanto se ha expuesto, se puede concluir que el comportamiento, como ligando, del 1,4-dihidro-6-hidroxi-4-imino-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-pirimidina (L-H) resulta muy complejo, pudiendo coordinarse bien en forma molecular o bien en forma aniónica; como ligando monodentado o como ligando bidentado, a través de diferentes átomos básicos, los cuales pueden ser diferentes, al cambiar el catión central o incluso las características del medio.

Asimismo, en medio fuertemente ácido, L-H puede sufrir hidrólisis, para formar ácido 1-metil-violúrico (L^{II}-H). Si, además de la presencia de hidrogenoiones en el medio se encuentran presentes agentes reductores, L-H puede ser reducido a 4,5-diamino-6-hidroxi-1-metil-2-oxo-pirimidina (L^I-H), el cual a igual que L-H y L^{II}-H - puede coordinarse, como ligando, a los cationes de transición presentes en el medio

VII. - BIBLIOGRAFIA

ATMOSPHERIC

BIBLIOGRAFIA

- (1). BASOLO, F; JOHNSON, R; Química de los compuestos de coordinación. Editorial Reverte, S.A. Barcelona (1967).
- (2). BAILAR, Jr, J, C; "The Chemistry of the coordination compounds". Reinhold. Pub. Corp. New York. (1956).
- (3). MACKAY, K. M ; y MACKAY, R. A ; "Introducción a la Química Inorgánica moderna". Editorial Reverte. Barcelona (1974) .
- (4). GALISTEO TIRADO, R ; "Estudio de los complejos formados en la reacción del $(NO_3)_2 Cu$ con 1'3 dimetil-4, amino-5 , nitroso-Uracilo". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1975) .
- (5). PRATT, J.M ; "Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂ " . Academic Press. New York. (1971).
- (6). HILL, H.A ; PRATT, J. M ; y WILLIAMS, R. P ; Chemistry in Britain., 5 , 156, (1969) .
- (7). SCHRAUZER, G. N ; Acc. Chem. Res., 1 , 97 , (1968) .

- (8). LANGLEY, L. L; CHERASKIN, E ; " Physiology of Man ". 3rd ed.
Van Nostrand-Reinhold, New York. pp. 43-47 (1965).
- (9). COTTON, F. A; WILKINSON, G; "Basic Inorganic Chemistry" .
John Wiley and Sons. Inc. New York. (1976).
- (10). MARTELL, A. E ; TAQUI KHAN, M. M ; "Homogeneous Catalysis by
metal complexes ". Vols. 1 y 2. Academic Press .
New York (1974) .
- (11). ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES. No 70; "Homogeneous Catalysis,
Industrial Applications and Implications" . American
Chemical Society. (1968).
- (12). KNOWLES, W. S; SABECKY, M. J; VINEYARD, R. D; Chem. Comm.
10, (1972) .
- (13). CHATT, J; LEIGHT, G. J. ; Chem. Soc. Rev. 1 (1), 121-143 . (1972)
- (14). BURGER, K; "Coordination Chemistry Experimental Methods"
Butterworth and Co. Publisher. Londres . (1973).
- (15). NYHOLM, R.S; Proc. Symp. Co-ord. Chem. Tihany, 1964.
Akademiai Kiadó, Budapest (1965)
- (16). BECK, M; Chemistry of Complex Equilibria. Van Nostrand Reinhold.
Co. London (1969) .

- (17). SCHILT, A; J. Am. Chem. Soc., 85, 905, (1963).
- (18). BURGER; K; Kemiai Kozlemanyek., 26, 363 (1966). Ann Univ. Sci. Budapest. Sectio Chim. , 10, 61 (1968) .
- (19). MARTELL, A. E; and CALVIN, M; " Chemistry of the Metal Chelate Compounds" Prentice-Hall, New York. (1953) .
- (20). BECK ,M; Coord. Chem. Reviews., 3, 91 (1968).
- (21). SMITHSON, J.H; and WILLIAMS, R. J.P; J. Chem. Soc. 457 (1958).
- (22). PAUL ANDER and A. J. SONNESSA. "Principles of Chemistry ". Macmillan Company . (1965).
- (23). PEARSON, R. G; "Hard and Soft acids and bases ". Chem. Brit., 3, 103 (1967) y J. Chem. Educ. , 45 , 581 (1968).
- (24). MAKI, YOSHIFUMI ; SAKO, MAGOICHI; Daiichi Seiyaku Co. Japan. Kokai 7340, 799 (Cl. 16E. 623) .
- (25). SCHNEIDER, H ; PFLEIDERER, W; Chem. Ber., 107 , (10) , 3377-94 (1974).
- (26). LARSSON, A; REICHARD, P; Progress in Nucleic. Acid. Research and Molecular Biology., 7 , 303-347 (1967) .

- (27). MOORE, J.E; Assign. Chevron. Research. Co. 5 pp.
- (28). DOW CHEMICAL Co. Neth. Pat. Appl. 300, 737 (1965).
- (29). BINDLER and MODEL; Ger. Pat. 1, 126, 393 (1962).
- (30). WOOD, H, V; BROWN, T, D; (Phillips Petroleum Co.)
V.S. 3, 563, 971 .
- (31). MURRAY, T. J.; U.S. Pat. Off. 909 (3) , 797 (1973) .
- (32). MYSHKIN, V.A ; Vopr. Reakt. Org. Norme. Patol. Mater.
Nauchn. Konf. Edit. Boshk. Med. Inst. UFA, RSSR
(pg 99-100, año 1974) .
- (33). MESZAROS, Z; KNOLL, J ; SZENTMIKLOSIZ, P; HERMECZ, I ;
HORVATH, A; VIRAY, S; VASARI, L; Chinoin Gyogyszer
& Vegyeszeti. Termekek. Gyara. R. T. 35 p.p (1977) .
- (34). SLAMNA, P ; Acta. Endocrinol. 71 (2), 265 (1972) .
- (35). TWEIT; U.S. Pat 3 , 025, 295 (1962) .
- (36). BARONE, P; CARROZZA, G; VERMIGLIO, G; Riv. Anat. Patol.
Oncol. 33 , 201-14 (1968).

- (37). BARROSO, J.S; Katomatol. Cult. 8 (2), 207-13 (1974).
- (38). SHNEI, I.V; Farmakol. Tosikol. Nov. Prod. Khim. Sint. Mater. Resp. Kon. F; 3rd p.p 66-8 (1975).
- (39). HOSHI, A; SANEGOSHI, M; KUSETANI, K; Oyo Yakuri 5 (3), 441-3 (1971).
- (40). ISAAC, J.P; LAMB, J.C; Trace Subst. Environ. Health. 7, 323-8 (1973).
- (41). SHINGARE, M.S; INGLE, D.B; J. Indian. Chem. Soc. 53, 1036-37 (1976).
- (42). BILLMAN y MEISENHEIMER; J. Med. Chem. 8, 540 (1965).
- (43). VARMA, J.P; Haryana Agric. Univ. J. Res. 2 (4), 252-5 (1972).
- (44). KUHN, C.W; Virology 43 (1), 101-9 (1971).
- (45). LA COLLA, P; MARCIALIS, M.A; FLORE, D; FIRINU, A; GARZIA, A; LODDO, B; Chemother. Proc. Int. Congr. Chemother, 9 th. 6, 295 (1976).
- (46). GANAPATHI, K; y PALANDE, B.N; Proc. Ind. Acad. Science 37 A, 652-9 (1953).

- (47). MORA GASCON, P; "Estudio del 4, amino-5, nitroso-uracilo y de su reaccionabilidad frente a los iones Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} ." Memoria de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada (1977).
- (48). AGGARWAL, S.K; OFOSU, G.A; WAKU, Y; J. Clin. Hematol. Oncol. 7, 547-61 (1977).
- (49). VAN BROECKHOVEM, C; De WACHTER, R; Arch. Int. Physiol. Biochim. 85 (1), 200-1 (1977).
- (50). LOPEZ GARZON, R ; "Estudio de los complejos de Cu^{++} , Ag^+ y Au^{3+} con el 4, amino-1, 6 dihidro-1, metil-5, nitroso-6, oxo-2, tiometil-pirimidina. Tesis Doctoral . Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1978).
- (51). SANCHEZ RODRIGO, A; Comunicación personal (1977).
- (52). ENGELMAN, M; Ber 42, 177 (1909)
- (53). LIFCHITZ; Ber 55, 1619 (1922).
- (54). BROWN, D. J; "The pyrimidines". Supplement I. Ed. Wiley, Interscience (1970).

- (55). MELGAREJO SAMPEDRO, M; "Preparación y estudio de N-glucosidos de 4, amino y 4, 5 diamino-uracilos". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Granada (1963).
- (56). MELGAREJO SAMPEDRO, M; Comunicación personal Granada (1975).
- (57). PEASE, B. F y WILLIAMS, M. B; Anal Chem. 31, 1044. (1959).
- (58). SPEAKMAN, J. C; J. Chem. Soc. 855, (1940).
- (59). CHABEREK, S; y MARTELL, A; J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952).
- (60). CARLSON, G. A; MC. REYNOLDS, J. P y VERHOEK, F. H; J. Am. Chem. Soc. 1334 (1945).
- (61). RINGBOM, A. Z; Anal Chem. 115, 332 (1939).
- (62). LACROIX, Y; "Analyse chimique interpretation des resultats par le calcul statistique". Masson et Cie. Ed. Paris (1962).
- (63). JOB, P; Ann. Chim. 9, 114 (1927).
- (64). BENT y FRENCH; J. Am. Chem. Soc; 63, 568 (1971).
- (65). HOLME, A y LANGMYHR, F. J; Anal Chim. Acta. 36, 383 (1966).

- (66). DIEHL y LIDSTROM; Anal Chem. 31, 414 (1959).
- (67). YOE, J.H; JONES, A.L; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).
- (68). HARVEY, A.E; MANNING, D.L; J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- (69). VOSBURGH, W.C ; Cooper, G.R; J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (70). VENKATESWARLU, K.S; RAGHAVA RAO BH, S.V; Anal Chem. Acta 13, 79 (1955).
- (71). BJERRUM, J; Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Haase and Son; Copenhagen (1941).
- (72). LEWIS, J; and WILKINS, R. G; Modern. Coordination Chemistry Interscience, New York (1960).
- (73). SALAS PEREGRIN, J.M; "Método de J. J. Lingane para la determinación polarográfica de constantes de estabilidad de iones complejos en disolución. Tesina de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1974).
- (74). MARTIN CONTRERAS, J. A; "Recopilación y estudio de los principales métodos potenciométricos aplicables a la determinación de constantes de disociación de ácidos y de estabilidad de complejos". Tesina de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Granada (1972).

- (75). SCHWARZENBACH, G. y ACKERMAN, H; Helv. Chim. Acta. 31,
1920 (1948) .
- (76). BROWN, D. J ; "The Pyrimidines " . Interscience Pub. J. Wiley
and Sons. New York (1962) .
- (77). BRUBACHER, L. J; y STAFFORD, F. E; J. Chem. Educ. 39 ,
574 (1962) .
- (78). SELWOOD, P. W; "Magnetochemistry " Insterscience Publisher.
New York (1956) .
- (79). FIGGIS, B. N; y NYHOLM, R. S; J. Chem. Soc. 4190 (1958) .
- (80). CURTIS, N. F; J. Chem. Soc. 3147 (1961) .
- (81). BELL, C. F; y LOTT. K. A K ; Un esquema moderno de la química
inorgánica . Ed. Alhambra . Madrid (1968) .
- (82). KOLTHOFF, I. M; SANDELL, E. B; MEEHAN, E. J. y BRUCKENSTEIN,
S; Análisis Químico Cuantitativo; Editorial Nigar S. R. L.
Buenos Aires(1972).
- (83). BERMEJO, F; "Química Analítica Cuantitativa". Imprenta del Seminario
Conciliar. Santiago de Compostela (1973).

- (84). CURTMAN, L. J; Análisis Químico Cualitativo; Ed. Marin. Barcelona (1.965) .
- (85). PERKIN ELMER ; Analytical methods for atomic absorption spectrometric. Edit. The Perkin Elmer Corp. U.S.A. (1971).
- (86). BUSCARONS UBEDA, F; Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático Ed. Martínez Roca. S.A ; Barcelona (1973).
- (87). BURRIEL, F; LUCENA, F; ARRIBAS, S; Química Analítica Cualitativa. Ed. Paraninfo . Madrid (1970) .
- (88). GUINIER, A. ; Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Ed. Dunod. Paris 2^a edic. (1956).
- (89). PASTO, D. J; JOHNSON, C.R; "Determinación de estructuras orgánicas". Ed. Reverte. Barcelona (1974) .
- (90). VALENZUELA CALAHORRO, C; GALISTEO TIRADO, R; y LOPEZ GONZALEZ, J. de D. Ann. Quím. 73 , 1124 (1977).
- (91). DIAZ PEÑA , M; ROIG MUNTANER, A; "Química Física Vol. II" . Ed. Alhambra . Madrid (1975).
- (92). PURCELL, K.F; y KOTZ, J.C; "Inorganic. Chemistry". W.B. Saunders Company. Philadelphia (1977) .

- (93). SUTTON, D; "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición". Editorial Reverte. S.A. Barcelona (1975).
- (94). BARROW, G.M; "Química Física". Editorial Reverte. S.A. Barcelona (1968).
- (95). HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. - 53rd Ed. (Ed. R. C. Weast) The Chemical. Rubber Co. Cleveland (1972).
- (96). COTTON, F. Y WILKINSON, G.; "Química Inorgánica Avanzada"; Edit. Limusa-Wiley S.A. Mexico (1969).
- (97). JARVIS, J.A; WELLS, A.F; Act. Cryst. 13, 1027 (1960).
- (98). RAO, C.N.R; "Chemical Applications of infrared spectroscopy". Academic Press. New York. (1963).
- (99). FERRARO J.R.; "Low - Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination compounds". Ple Press; New York. (1971).
- (100). SCARGILL, D.; J. Chem. Soc. 4440 (1961).
- (101). KUKOVSKII Y KONONOV; Rentgen. Miner. Svyrya; 1, 120. (1962).

(102). BAILAR, J.C.; "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 3, Pergamon Press, Oxford. (1973).

(103). BAEYER; Ann. Chem. Pharm. 127, 207. (1887).

(104). BELTRAN, J. Y FAUS, J.; Inform. Quím. Anal. 26(2), 63-70. (1972).

(105). VALENZUELA CALAHORRO, C.; GALISTEO TIRADO, R. Y LOPEZ GONZALEZ, J. DE D.; An. Quím. 74, 402 (1978).

(106). KLAGES, F.; "Tratado de Química Orgánica", Tomo I; 2ª parte, pág. 746. Ed. Reverte, S.A. Barcelona (1968).

(107). RODRIGUEZ MELGAREJO, C.; Comunicación personal (1978).

(108). ROMERO MOLINA, M.A; Comunicación personal. (1978).