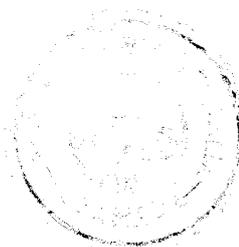
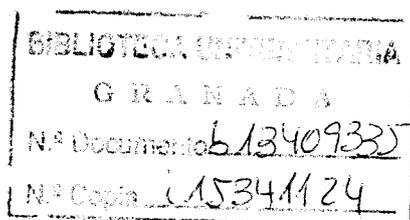


R.55.728

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

Síntesis, estudio y propiedades analíticas de bases
de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehído

PEDRO ESPINOSA HIDALGO



GRANADA, 1984

Depósito legal: GR. 145/1984

Tesis Doctoral, dirigida por el Prof. Dr. D. Fermín Capitán García, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y por el Prof. Dr. D. Luis Fermín Capitán Vallvey, Catedrático del mismo Departamento. Fué leída el 31 de Mayo de 1.984, ante el tribunal formado por los Profesores: Camacho Rubio; Román Ceba; Castillo Suarez; Capitán Vallvey; Arrebóla Ramirez. Obtuvo la calificación de sobresaliente "cum laude".

Constituye un placer el reconocimiento de la ayuda prestada por las personas que durante la realización del trabajo recogido en esta Memoria estuvieron cerca de mí. Aunque la lista de todas - las personas que de una u otra forma me han ayudado sería larga, deseo expresar muy particularmente mi agradecimiento

A los directores de esta Memoria, Prof. Dr. D. Fermin Capitán García y Prof. Dr. D. Luis Fermin Capitán Vallvey, Catedráticos del Departamento de Química Analítica, por sus orientaciones y dedicación durante la realización de la misma.

Al Dr. D. Enrique Alonso Hernandez, Prof. Titular del Departamento de Química Analítica, por su ayuda en la realización de una buena parte de los espectros IR que figuran en la Memoria.

A la Dra. D^a Mercedes Sanchez Viñas, quien tantas veces y tan pacientemente me escuchó hablar de las benzotiazolinas, por sus valiosas sugerencias.

Al Prof. Dr. D. Miguel Ortega Huertas, cuya capacidad de trabajo admiro, por su labor de mecanografiado.

A la Profra. D^a Francisca Molina Molina, con quien he tenido la suerte de compartir muchas horas de trabajo, sus acertadas ideas me han ayudado a resolver muchos problemas planteados durante la realización del trabajo aquí recogido.

A los demás miembros del Departamento de Química Analítica consciente de que su ayuda e ideas aportadas han contribuido a mejorar el estudio realizado.

A mi hijo

INDICE

INDICE

	Pág.
<u>OBJETO DE LA TESIS</u>	3
<u>INTRODUCCION</u>	5
<u>CAPITULO 1.- SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA</u> <u>N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA Y DE LA N-2-HI-</u> <u>DROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA</u>	37
1.1.- SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA N-FENIL- 2-TIENILMETILENIMINA	40
1.1.1.- Síntesis	40
1.1.2.- Identificación	41
1.1.2.1.- Espectro de RMN	41
1.1.2.2.- Espectro IR	44
1.1.2.3.- Espectro de Masas	48
1.1.3.- Propiedades de la N-Fenil-2-Tienilmetilen imina	51
1.1.3.1.- Estudio de los espectros de absorción en diversos disolventes	51
1.1.3.2.- Espectro de la base de Schiff en medio - hidroalcohólico. Estabilidad de las diso- luciones. Espectros en función del pH	69
1.1.3.3.- Análisis Térmico	76

1.2.- SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA N-2-HI -	
DROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA	78
1.2.1.- Síntesis	78
1.2.2.- Identificación	79
1.2.2.1.- Espectro de RMN	79
1.2.2.2.- Espectro IR	81
1.2.2.3.- Espectro de masas	85
1.2.3.- Propiedades de la N-2-Hidroxicfenil-2'-tienil -	
metilenimina	87
1.2.3.1.- Estudio de los espectros de la base de -	
Schiff en diversos disolventes	87
1.2.3.2.- Espectros en función del pH (medio dioxa -	
no-agua 1:1 v/v)	96
1.2.3.3.- Espectros en función del pH (medio hidro -	
alcohólico)	104
1.2.3.4.- Análisis térmico	108
CAPITULO 2.- <u>ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE -</u>	
<u>LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA Y DE LA N-2-HI-</u>	
<u>DROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA FRENTE A -</u>	
<u>IONES INORGANICOS</u>	111
Método operatorio	113
REACCIONABILIDAD DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA ..	116
REACCIONABILIDAD DE LA N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENIL -	
METILENIMINA	117

CAPITULO 3.- <u>ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA N-2-HIDROXIFENIL-</u> <u>2'-TIENILMETILENIMINA Y DE LA N-FENIL-2-TIENIL-</u> <u>METILENIMINA</u>	121
3.1.- INTRODUCCION	123
3.2.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LAS BASES DE SCHIFF	129
3.2.1.- Parte Experimental	129
Aparatos utilizados	129
Disoluciones empleadas	129
Calibrado del capilar	129
3.3.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENIL METILENIMINA	137
3.3.1.- Influencia del pH	137
3.3.1.1.- Estudio de los polarogramas	137
3.3.1.2.- Estudio de la relación $E_{1/2}$ - pH	145
3.3.2.- Influencia de la altura de la columna de Hg - sobre la intensidad límite	147
3.3.3.- Influencia de la concentración de reactivo ...	152
3.3.4.- Cálculo de la constante de la intensidad de - difusión y del coeficiente de difusión	155
3.3.5.- Cálculo del coeficiente de transferencia elec- trónica	156
3.3.6.- Determinación del orden de reacción electró - dica	162
3.4.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILEN IMINA	165

3.4.1.- Influencia del pH	165
3.4.1.1.- Estudio de los polarogramas	165
3.4.2.- Estudio de la relación $E_{1/2}$ - pH	166
3.4.3.- Carácter difusivo de la onda	172
CONCLUSIONES	173
APENDICE DEL CAPITULO	175
CAPITULO 4.- <u>ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL SISTEMA Pb(II) - N-2-</u>	
<u>HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA</u>	191
4.1.- METODO DE LINGANE PARA LA DETERMINACION DE CONSTANTES-	
DE ESTABILIDAD Y NUMEROS DE COORDINACION DE COMPLEJOS-	
METALICOS	193
4.2.- APLICACION DEL METODO DE LINGANE AL CALCULO DE LA ES -	
TEQUIOMETRIA Y DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL -	
COMPLEJO Pb(II) - N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILEN -	
IMINA	195
4.2.1.- Parte Experimental	195
4.2.1.1.- Calibrado del capilar	196
4.2.1.2.- Metodo operatorio	196
4.2.2.- Resultados y Discusión	196
Influencia de la complejación sobre el polarograma -	
del Pb(II)	201
APENDICE DEL CAPITULO	203

CAPITULO 5.- <u>ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS QUE FORMA LA</u>	
<u>N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA CON</u> -	
<u>Zn(II), Cd(II) Y Hg(II)</u>	213
5.1.- Parte Experimental	215
5.1.1.- Aparatos y Material	215
5.1.2.- Síntesis de los complejos	215
5.2.- Análisis Térmico	218
5.3.- Medidas de Conductividad	222
5.4.- Espectros IR	224
Espectros Electrónicos	237
Conclusiones : Estereoquímica de los complejos	240
CAPITULO 6.- <u>SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA</u>	
<u>2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA</u>	
6.1.- INTRODUCCION	243
Estudio del tautomerismo Benzotiazolina-Base de Schiff	245
Influencia del pH sobre el equilibrio tautomérico	254
Influencia de los iones metálicos sobre el equilibrio	
tautomérico	261
Métodos de síntesis de Benzotiazolinas	263
Propiedades físicas de las Benzotiazolinas	271
Aplicaciones analíticas	272
	273

6.2.- SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA	281
6.2.1.- Síntesis	281
6.2.2.- Identificación	283
6.2.2.1.- Espectro de RMN	283
6.2.2.2.- Espectro IR	285
6.2.2.3.- Espectro de masas	288
6.2.3.- Propiedades	291
6.2.3.1.- Estudio Espectrofotométrico	291
6.2.3.2.- Análisis Térmico	301
6.3.- SINTESIS E IDENTIFICACION DEL 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOL.	303
6.3.1.- Síntesis	303
6.3.2.- Identificación	304
6.3.2.1.- Espectro de RMN	304
6.3.2.2.- Espectro IR	304
6.3.2.3.- Espectro de masas	304
CAPITULO 7.- <u>ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE</u> <u>LA 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA FRENTE A IONES</u> <u>INORGANICOS</u>	309
7.1.- REACCIONABILIDAD DE LA 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA	311
7.1.1.- Reaccionabilidad en medio hidroalcohólico	311
7.1.2.- Extracción en Cloroformo	314
7.1.3.- Comentarios	317

CAPITULO 8.- <u>ESTUDIO DEL REORDENAMIENTO 2-(2-TIENIL)BENZO -</u>	
<u>THIAZOLINA - N-2-MERCAPTOFENIL-2'-TIENILMETILEN-</u>	
<u>IMINA INDUCIDO POR IONES METALICOS. SINTESIS DE</u>	
<u>COMPLEJOS SOLIDOS DE Zn(II), Cd(II), Hg(II) Y</u>	
<u>Pb(II)</u>	319
8.1.- PARTE EXPERIMENTAL	321
8.1.1.- Aparatos y Material	321
8.1.2.- Síntesis de los complejos	321
8.2.- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD	330
8.3.- ESPECTROS IR	330
8.3.1.- Resultados	330
8.4.- ESPECTROS ELECTRONICOS	346
8.5.- ANALISIS TERMICO	347
8.5.1.- Condiciones operatorias	347
8.5.2.- Resultados y discusión	348
8.6.- ESPECTROS RMN	350
8.7.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS. ESTEREOQUIMICA DE LOS -	
COMPLEJOS	354
8.7.1.- Discusión de los resultados	354
8.7.2.- Estereoquímica de los complejos	365

CAPITULO 9.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA -

<u>2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA - Ni(II)</u>	367
PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	369
Disoluciones empleadas	369
Aparatos utilizados	369
Espectros de absorción	370
Estudio de los factores influyentes	371
Estequiometría del complejo formado : Método de Yoe - Jones y Método de Job	376
Cálculo de la constante de estabilidad	382
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, Zona de mínimo- error	384

CAPITULO 10.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO MEDIANTE EXTRACCION
DEL COMPLEJO FORMADO A PARTIR DE LA 2-(2-TIENIL)
BENZOTIAZOLINA Y Hg(II). DETERMINACION ESPECTRO-
FOTOMETRICA DE Hg(II)

Espectros de absorción	389
Estudio de los factores influyentes	396
Estequiometría del complejo formado	404
Método espectrofotométrico para la determinación de Hg(II) con 2-(2-Tienil)benzotiazolína	409
Interferencias	417

CONCLUSIONES 419

BIBLIOGRAFIA 429

OBJETO DE LA TESIS

OBJETO DE LA TESIS

Los estudios recogidos en la presente Memoria están encuadrados dentro de una línea de investigación del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias cuyo fin es el estudio de las propiedades y aplicaciones analíticas de una familia de compuestos conocidos genericamente como bases de Schiff.

La finalidad del trabajo aquí resumido, que comprende el estudio de las propiedades y capacidad complejante de bases de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehído, es establecer la influencia del heteroátomo y de determinados grupos complejantes, así como las aplicaciones analíticas que de dicho estudio puedan derivarse.

INTRODUCCION

La química de las iminas, compuestos que llevan en su molécula el grupo C=N, ha sido objeto de numerosos estudios desde su descubrimiento por Schiff (1) - en 1864, siendo en la actualidad muy abundante la bibliografía que se ocupa - del estudio de sus estructuras, propiedades físicas y reacciones (2,3,4).

Debido al gran número de reacciones en las que aparecen como intermediatos, - las iminas tienen una gran importancia en sistemas biológicos (5,6,7). La posibilidad de que el par de electrones solitario del nitrógeno se encuentre - bien en un orbital π , bien en un orbital híbrido sp^2 , unido a la diversidad de ángulos de hibridación es de importancia química y biológica fundamental pues - to que hacen posible la formación de moléculas con las delicadas diferencias - y propiedades físicoquímicas necesarias para producir los variados fenómenos - de la vida.

Las bases de Schiff se comportan como excelentes agentes quelantes especial - mente cuando junto al grupo C=N y en posiciones orto respecto a él se encuen - tran presentes grupos funcionales, como -OH, -SH, etc, que permiten la forma - ción de anillos quelatos de cinco o seis miembros en su reacción con iones me - tállicos. Existen excelentes revisiones bibliográficas sobre la preparación, - propiedades y aspectos estructurales de complejos metálicos de bases de Schiff (8-14).

En los últimos veinticinco años se han venido publicando numerosos trabajos - sobre complejos de metales de transición y no-transición de una amplia varie - dad de bases de Schiff, y sobre aplicaciones analíticas de las bases de Schiff como reactivos colorimétricos y como indicadores metálicos en valoraciones - complexométricas. Por otra parte observaciones recientes han revelado que las bases de Schiff y algunos de sus complejos metálicos pueden utilizarse como - fungicidas, y para otros usos similares. Sin embargo, sorprendentemente aún - no se ha hecho una detallada revisión de los usos y aplicaciones analíticas - de las bases de Schiff, exceptuando los intentos de Frastez (4) y sobre todo - de Jungreis y col. (15) y Dey (16).

Debido a la relativa facilidad con que pueden prepararse las bases de Schiff, y por su flexibilidad sintética, pueden prepararse compuestos con una amplia gama de sustituciones seleccionando los reactivos apropiados. Cambiando la naturaleza y posición de los átomos donores y de los grupos sustituyentes, es posible controlar el tamaño de los anillos quelatos formados y explotar el efecto de la sustitución. Todos estos y otros factores hacen de las bases de Schiff buenos agentes quelantes y reactivos analíticos potenciales.

Exhaustivas revisiones de los aspectos comentados hasta ahora y de manera especial sobre la estereoquímica de los complejos y aplicaciones analíticas de las bases de Schiff, figuran en las introducciones de las Tesis Doctorales de L.F. Capitan-Vallvey (17) y M. Jiménez Ruedas (18).

Clasificación y Nomenclatura

En la Tabla 1 presentamos una clasificación muy completa propuesta por Frastez (4) y Bruylants y Feumants (19) de las moléculas que poseen la función C=N - atendiendo al tipo de compuesto del que derivan.

Los compuestos a los que dedicamos nuestro estudio aparecen en la bibliografía bajo las denominaciones generales de iminas, azometinas, anilos o bases de Schiff. Estos compuestos tienen la estructura general $RR'-C=N-R''$, estando limitada la naturaleza de los grupos R (enlazados al carbono o al nitrógeno - del grupo imina) a sustituyentes alquilo o arilo, o hidrógeno.

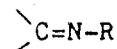
Layer (2) en su trabajo "La Química de las Iminas" adoptó la denominación de aldiminas para los compuestos en los que R es un sustituyente alquilo o arilo y R' un hidrógeno, y cetiminas para los compuestos donde ambos R y R' son grupos alquilo o arilo. Por conveniencia reservó el término bases de Schiff para aquellas iminas en las que R es un grupo arilo, R' es un hidrógeno y R'' un grupo alquilo o arilo. Como anilos designó a aquellas iminas en las que R y R' son grupos alifáticos, aromáticos o hidrógeno, y R'' es un grupo fenilo sustituido o no.

9
Tabla 1

Clasificación de las funciones químicas que contienen el grupo C=N

A. Funciones derivadas del grupo carbonilo

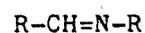
1. Isonitrilos o carbilaminas



2. Iminas

a) acíclicas derivadas de aminas alifáticas o aromáticas, llamadas dependiendo de la nomenclatura adoptada, bases de Schiff azometinas o anilos. Entre ellas se encuentran:

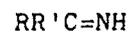
i) aldiminas



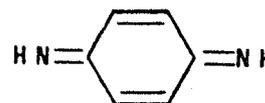
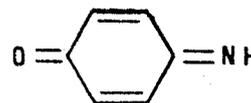
ii) cetiminas



iii) las propias iminas llamadas algunas veces incorrectamente imidas



iv) quinoniminas (mono- y di-)

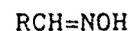


b) cíclicas, no aromáticas:

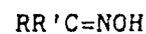
heterociclos de cinco miembros: oxazol, tiazol, tiazolina, isoxazol, imidazol, pirazol, pirazolina, furazanos, triazol, tetrazol, etc.

3. Oximas, derivadas de la hidroxilamina

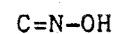
i) aldoximas



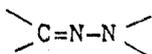
ii) cetoximas



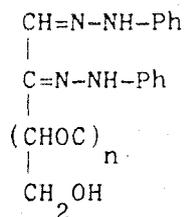
iii) ácido fulmínico



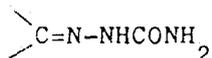
4. Hidrazonas, derivadas de la hidrazina



que incluyen, en particular, las oxazonas

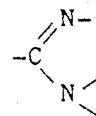


5. Semicarbazonas, derivadas de la semicarbazida

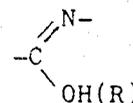


B. Funciones derivadas del grupo carboxilo

1. Amidinas e hidrazinas



2. Imino éteres: imidoles e imidatos

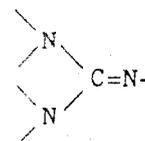


3. Haliminas

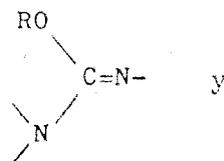


C. Derivados del ácido carbónico

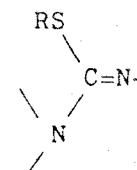
1. Guanidina o iminourea



2. Isoureas e isotioureas

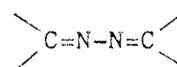


y



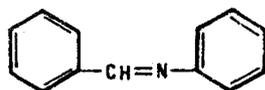
D. Estructuras con dobles enlaces conjugados

Azinas

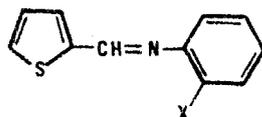


La denominación específica de estos compuestos sigue apareciendo muy diversificada en la bibliografía. Nosotros hemos encontrado al menos seis formas diferentes para nombrarlos, que vamos a tratar de resumir.

1. Nombrar primero el grupo que soporta el aldehído terminado en iliden y después nombrar la amina.



N-bencilidenanilina

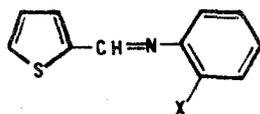


X=H, N-tenilidenanilina

X=OH, N-teniliden-o-hidroxianilina

X=SH, N-teniliden-o-mercptoanilina

2. Si se consideran iminas, nombran primero el grupo que soporta el aldehído, a continuación el grupo HC=N (metilenimino) y por último la amina.

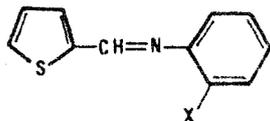


X=H, (tienil-metilenimino)anilina

X=OH, (tienil-metilenimino)fenol

X=SH, (tienil-metilenimino)benzenotiol

3. Otra forma de nombrarlos es la que emplean Chiswell y Lee (20). Nombran primero el grupo procedente de la amina, y a continuación el procedente del aldehído seguido del sufijo aldimina.

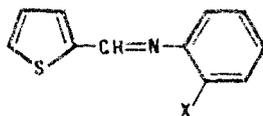


X=H, N-fenil -2-tiofenaldimina

X=OH, N-o-hidroxifenil -2-tiofenaldimina

X=SH, N-o-mercptofenil -2-tiofenaldimina

4. Jungreis y Thabet (15) emplean una nomenclatura basada en nombrar primero el grupo que soporta la amina y tras el prefijo formimidoil nombrar el aldehído.

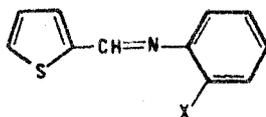


X=H, (N-fenil)formimidoil tiofeno

X=OH, (N-o-hidroxifenil)formimidoil tiofeno

X=SH, (N-o-mercaptofenil)formimidoil tiofeno

5. Jungreis y Thabet emplean también una nomenclatura similar a la recogida en el apartado 2 pero en vez de la denominación imino emplean la de nitrilo.

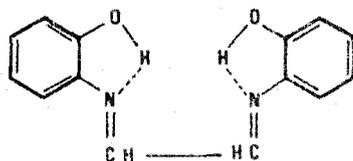


X=H, 2-(tenilidennitrilo) anilina

X=OH, 2-(tenilidennitrilo) fenol

X=SH, 2-(tenilidennitrilo) bencenotiol

6. A veces se encuentran también nombres vulgares con la terminación anilo.



2,2 (etanodiilidenodinitrilo)
difenol

glioxal bis (o-hidroxianil)

Como quiera que el objeto de esta Memoria radica esencialmente en el estudio de las características y capacidad quelante de determinadas bases de Schiff-derivadas del 2-tiofencarboxialdehido, en las páginas siguientes exponemos - cuantos datos generales nos ha sido posible encontrar relativos a este con - creto tipo de bases de Schiff.

Síntesis de bases de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehido

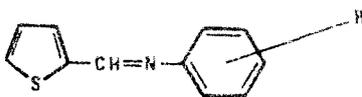
El método de síntesis más comúnmente empleado consiste en calentar, en baño - de agua o aceite, una mezcla de proporciones adecuadas de 2-tiofencarboxial - dehido y amina bien directamente o bien disueltos en un disolvente apropiado (generalmente etanol aunque se han utilizado también C_6H_6 e iso- Me_2O). El - tiempo de calentamiento de la mezcla suele variar entre 15 minutos y dos ho - ras. Algunos autores prefieren añadir a la mezcla unas gotas de ácido acéti - co glacial debido a que la reacción de formación de bases de Schiff es cata - lizada por los ácidos.

A continuación se deja enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura am - biente y posteriormente se guarda en refrigerador con lo que se consigue que cristalice el producto. Otros autores prefieren verter la mezcla de reacción sobre hielo para conseguir la cristalización.

La purificación suele realizarse por recristalización del producto en etanol. Si el producto obtenido es un aceite, una doble destilación a presión reduci - da es suficiente para alcanzar el grado de pureza deseado.

En las tablas 2 y 3 hemos reunido las bases de Schiff derivadas del 2-tiofen - carboxialdehido de cuya preparación hemos tenido conocimiento a través de la bibliografía. En dichas tablas figuran asimismo los puntos de fusión/ebulli - ción de cada una de ellas aportados por los distintos investigadores que las han sintetizado (16,25,31,39).

Tabla 2 (a)



R	p.e. o p.f.	p.e. o p.f.	p.e. o p.f.	p.e. o p.f.
H	120-122/(2)		122-125/(2)	106/(0'16)
o-OH		80-1	81	
p-OH		203-4	204-5	
CH ₂	118-120/(2)			
o-CH ₃		162-163/(9)		
m-CH ₃	130-132/0'5)			
p-CH ₃	61-62	59-60	62	
o-OCH ₃		198-199/(11)		
p-OCH ₃	45	45-46		
o-Cl		84-85		
m-Cl	49-50			
p-Cl	69-70	69-69'5		
p-Br	88-89		90	
o-CO ₂ H		139-140		
p-CO ₂ H		228-230		
p-CO ₂ C ₂ H ₅	86-87			
p-N(CH ₃) ₂	134-135			142
p-AcNH		167		
p-PhNH		125-126'5		
m-NO ₂		112-113		
p-NO ₂		131'5-132'5		131

a) El punto de fusión se dá en °C. El punto de ebullición se dá en °C figurando entre paréntesis la presión en mmHg.

Tabla 3

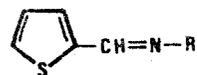
Base de Schiff	p.f. (°C)	Color
N-n-propil-2-tenilidenimina	—	Aceite marrón
N,N'-etilenbis(2-tenilidenimina)	90-92	Blanco crist.
N,N'-trimetilenbis(2-tenilidenimina)	36-38	Blanco crist.
N,N'-1,2-fenilenbis(2-tenilidenimina)	148	Amarillo aguj
1,2-bis(2-tienilmetilenimina)etano.	89-91	

Propiedades fisicoquímicas

Si bien en las tablas 4 y 5 hemos reunido todos los datos espectroscópicos de bases de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehído encontrados en bibliografía, hemos preferido no realizar aquí ningún comentario reservándolo para el Capítulo 1 donde serán debidamente comentados cuando tratemos de la hidrólisis y conformación molecular, aspectos íntimamente relacionados entre sí y de gran importancia cuando se aborda el estudio de este tipo de compuestos.

Tabla 4

Maximos de absorción electrónica (en etanol) y frecuencias de
tensión C=N (en cloroformo)

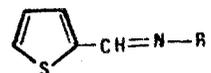


R	λ (nm)	$10^{-3}\epsilon$	λ (nm)	$10^{-3}\epsilon$	λ (nm)	$10^{-3}\epsilon$	$\nu(\text{C=N})(\text{cm}^{-1})$	ϵ
$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$	263	12.3	288 ^a	8.9	390	15.1	1615	600
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-p}$	272	9.7	296	10.3	345	15.0	1618	350
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	271	10.2	306 ^a	11.4	333	13.7	1620	280
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$	270	13.1	307 ^a	15.0	328	15.7	1617	350
C_6H_5	270	9.8			324	12.1	1618	310
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$	272	10.7			330	14.5	1614	400
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-p}$	272.5	11.2			331	16.0	1614	370
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-m}$	272	10.9			323	14.1	1613	180
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-p}$	273	16.6			332	18.5	1622	230
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	255	11.4	283	8.9			1632	260

a : Inflexión

Tabla 5

Datos Espectroscopicos de Bases de Schiff Heterociclicas (en etanol)



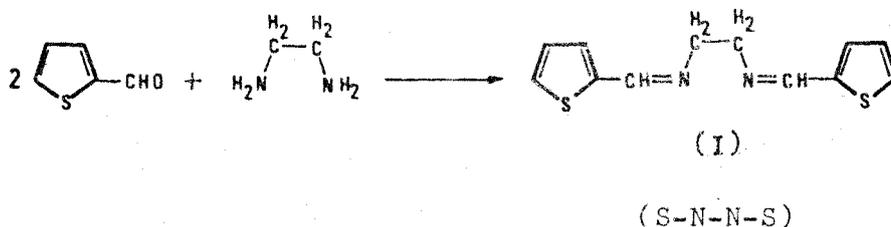
R	SISTEMA DE BANDAS I	SISTEMA DE BANDAS II	SISTEMA DE BANDAS III	SISTEMA DE BANDAS IV		SISTEMA DE BANDAS V
	$\lambda(\text{nm})$ ($\epsilon/\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)					
n-butilamina	-	280 (1396)	- 266 (1509)	-	-	220 (3774)
anilina	320 (1044)	300 (1200)	- 270 (1044)	242 (567)	232 (771)	224 (867)
p-anisidina	344 (1325)	296 (1125)	- 270 (968)	246 (788)	234 (904)	-
p-carboxianilina	Sh322 (1480)	300 (1500)	- 272 (1500)	243 (940)	230 (880)	226 (820)
p-nitroanilina	332 (1920)	283 (1420)	- -	252 (1650)	237 (1520)	222 (1560)
p-N,N-dimetil-aminoanilina	387 (1270)	290 (1020)	- -	255 (1200)	-	222 (3100)

Capacidad complejante

Los estudios realizados sobre la capacidad complejante de las bases de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehido son muy escasos y la práctica totalidad de ellos están dedicados a la N,N'-etilenbis-(2-tenilidenimina) (I).

Complejos en disolución

La N,N'-etilenbis(2-tenilidenimina), a la que en adelante nos referiremos como (S-N-N-S), se obtiene por condensación de 2-tiofencarboxialdehido y etilendiamina en razón 2:1. Es lógico suponer que este compuesto actúe como un ligando tetradentado con una distribución cuadrada-plana alrededor del ión metálico, con cierta distorsión de los ángulos de enlace del anillo quelato.

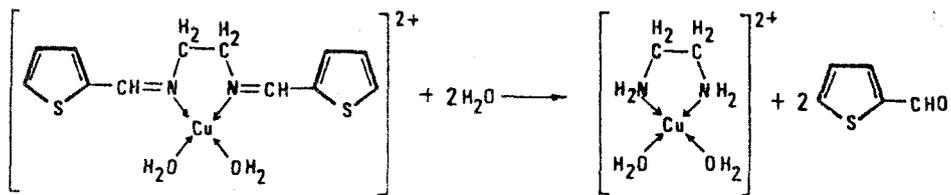


Eichhorn y Bailar (21) intentaron la síntesis de complejos de (S-N-N-S) sin llegar a conseguirlo. El estudio del sistema Cu(II)-(S-N-N-S) en solución de etanol-agua al 50% por el método espectrofotométrico de las variaciones continuas, les llevó a encontrar los complejos 1:1 y 2:1 cobre-etilendiamina formados por la hidrólisis de la base de Schiff con liberación de 2-tiofencarboxialdehido. No obstante encontraron evidencias de la existencia transitoria del complejo $[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ en solución.

Eichhorn y Trachtenberg (22) determinaron las constantes de velocidad, a varias temperaturas y en solución de etanol-agua al 50%, para la descomposición de los complejos 1:1 de (S-N-N-S) con Cu(II) y Ni(II) en los correspondientes complejos de etilendiamina y 2-tiofencarboxialdehido. Las energías de activación calculadas fueron 11,3 y 12,5 kcal.mol⁻¹ para Cu(II) y Ni(II) respectivamente. Estos resultados los correlacionaron con la hipótesis de que la capacidad de un ión metálico para actuar como catalizador en este tipo de descomposiciones

está relacionada con la fuerza del enlace metal-ligando, puesto que se sabe que el cobre forma enlaces más fuertes que el níquel con ligandos con -nitrógeno (23).

La explicación que dieron Eichhorn y Trachtenberg del efecto catalítico - del ión metálico en la hidrólisis de la base de Schiff (Esquema 1) fue que el enlace metal-nitrógeno causa una distorsión de la nube electrónica del nitrógeno desde el doble enlace carbono-nitrógeno hacia el átomo de metal, haciéndolo más susceptible a la rotura.



ESQUEMA 1

Complejos sólidos

Síntesis

Debido a la gran tendencia a hidrolizarse que presentan estas bases de Schiff y sus complejos, los métodos de síntesis de estos evitan en lo posible el empleo de disoluciones acuosas e incluso hidroalcohólicas.

El método más empleado en la preparación de complejos de bases de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehído, consiste en adicionar el catión disuelto en etanol o metanol sobre la base de Schiff disuelta igualmente en etanol o metanol, y guardar en frío la mezcla de reacción para lograr la precipitación. Posteriormente el precipitado obtenido se filtra, se lava con agua, etanol o metanol y se seca dejándolo en desecador a vacío sobre CaCl_2 .

Estudio

En la tabla 6 hemos agrupado los complejos de (S-N-N-S) sintetizados y estudiados por diversos autores.

Los datos analíticos, medidas de conductividad y números de coordinación usuales de los diversos iones metálicos, parecen indicar que la (S-N-N-S) actúa como ligando bidentado, y no tetradentado, en estos complejos.

El Cu(I) forma complejos $[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2][\text{CuX}_2]$ (X=Cl, Br, I) de color amarillo que pueden recrystalizarse en acetona-agua. Estos complejos son electrolitos 1:1 en nitrometano y nitrobenceno, y no se hidrolizan en agua hirviendo. Parece probable que el átomo de cobre esté tetraédricamente coordinado en el catión, con el ligando unido por ambos átomos de nitrógeno.

El catión Ag(I) no parece que forme complejos con esta base de Schiff, al menos bajo las mismas condiciones que lo hace el Cu(I); por contra, el catión Au(I) sí parece formar complejos aunque muy inestables.

Los compuestos $\text{M}(\text{S-N-N-S}) \text{X}_2$ (M=Co, Cu, Zn, Cd; X=Cl, Br, I o NCS) preparados en solución etanólica, se hidrolizan lentamente en agua fría y rápidamente en agua caliente para dar los correspondientes complejos bis(etilendiamina).

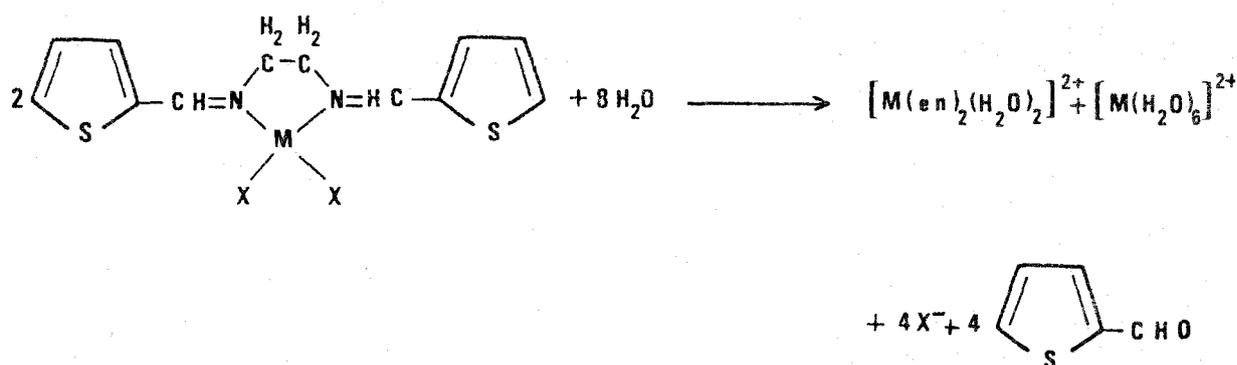
Tabla 6

Quelatos metálicos de la N,N'-etilenbis(2-tenilidenimina)

Compuesto	Color	Conductividad molar Λ_{5000} a 25°C (mho)	
		PhNO ₂	MeNO ₂
Co(S-N-N-S) Cl ₂	azul	9	53
Co(S-N-N-S) Br ₂	verde	5	35
Co(S-N-N-S) I ₂	verde intenso	12	42
Co(S-N-N-S) (NCS) ₂	azul intenso	8	36
[Ni(S-N-N-S) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	amarillo	55	173
Pd(S-N-N-S) Cl ₂ ·H ₂ O	amarillo	·	·
Pd(S-N-N-S) Br ₂ ·H ₂ O	marron amarillento	·	·
Pd(S-N-N-S) (NO ₂)	amarillo pálido	·	·
[Cu(S-N-N-S) ₂][CuCl ₂]	amarillo	17	66
[Cu(S-N-N-S) ₂][CuBr ₂]	amarillo	23	76
[Cu(S-N-N-S) ₂][CuI ₂]	amarillo	24	74
Cu(S-N-N-S) Cl ₂	verde	0'3	6
Cu(S-N-N-S) Br ₂	verde intenso	0'3	28
[Cu(S-N-N-S) ₂](ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O	verde oscuro	54	170
Zn(S-N-N-S) Cl ₂	blanco	0	9
[Zn(S-N-N-S) ₂](ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	blanco	50	178
Cd(S-N-N-S) Cl ₂	blanco	·	·
[Cd(S-N-N-S) ₂](ClO ₄) ₂	blanco	45	165

· Insoluble en este disolvente

Los complejos de Cu(II), de color verde, se disuelven lentamente en agua para dar una disolución color violeta del ión complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (en=etilendiamina). Similarmente los complejos de Co(II) se hidrolizan lentamente para dar una disolución de color rosa del complejo $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Los complejos de Zn y Cd tienen comportamientos similares y se descomponen en agua. La reacción que parece tener lugar es:



ESQUEMA 2

Los complejos $[\text{Co}(\text{S-N-N-S})_2]_2\text{X}_2$ son de alto spin; sus momentos magnéticos (tabla 7) y sus colores indican una coordinación tetraédrica para el átomo de cobalto (24) y que el ligando es bidentado. Sus conductividades en nitrobenzono y nitrometano, aunque menores que las esperadas para electrolitos 1:1, indican sin embargo una considerable disociación iónica en disolución. Los complejos de Ni(II) análogos no han podido sintetizarse.

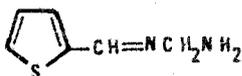
Tabla 7

Momentos magnéticos de los quelatos metálicos

Compuesto	Susceptibilidad Molar χ'_M a 293 °K	Momento Magnético (M.B.)
Co(S-N-N-S) Cl ₂	8880	4'58
Co(S-N-N-S) Br ₂	8885	4'58
Co(S-N-N-S) I ₂	8750	4'55
Co(S-N-N-S) (NCS) ₂	8380	4'45
Ni(S-N-N) ₂ Br ₂	4080	3'15
Ni(S-N-N) ₂ I ₂	4120	3'15
[Ni(S-N-N-S) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	600	diamagnético

Corregido para diamagnetismo

Ho y Livingstone (25) intentaron sintetizar complejos de Ni(II) tratando - cloruro de níquel con la N,N'-etilenbis (2-tenilidenimina) en solución alco - hólica, y obtuvieron compuestos paramagnéticos de color verde-amarillento - del tipo [Ni(S-N-N)]X₂ (X=I,Br) que contenían la base de Schiff N-2-amino- etil-2'tenilidenimina (S-N-N) (II). La base de Schiff (II) se forma por hi - drólisis de (I) por pérdida de un grupo tenilidenimina para formar una molé - cula de 2-tiofencarboxialdehído. Ho y Livingstone atribuyeron la hidrólisis a la presencia de trazas de agua en el disolvente al no estar rigurosamente seco. Los espectros IR de los complejos Ni(S-N-N)₂X₂ exhiben una banda a - 3200 cm⁻¹ indicativa de la presencia del grupo NH₂. Esta banda no aparece ni en el espectro de la base de Schiff (S-N-N-S), ni en el de los complejos - [Co(S-N-N-S)]Br₂.



(II)

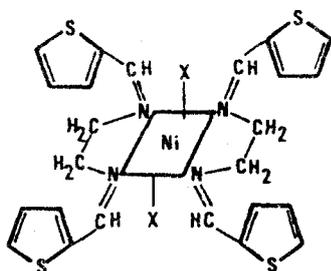
(S-N-N)

¿Cómo se explica el que puedan obtenerse halógeno-complejos de Co(II) de la N,N'-etilenbis (2-tenilidenimina) y que sin embargo los complejos de Ni(II) aislados lo sean de la base de Schiff monotenilidenimina?

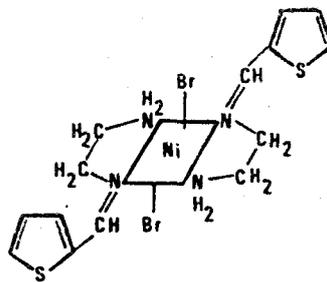
Excepto en el caso de que el campo ligando del agente quelante sea muy fuerte, el Co(II) y el Ni(II) forman complejos neutros paramagnéticos en presencia de iones haluro. Los complejos de alto spin de Co(II) que contienen halógenos son generalmente tetraédricos, mientras que el Ni(II) forma complejos neutros octaédricos, aunque se conocen halógeno complejos de Ni(II) con ligandos monodentados con una configuración tetraédrica distorsionada (26 - 29). Los modelos moleculares indican que son posibles los complejos tetraédricos del tipo $[M(S-N-N-S)]X_2$ pues los impedimentos estéricos son muy grandes para permitir la formación de un complejo octaédrico $[M(S-N-N-S)_2]X_2$ (III). Para que el Ni(II) forme un complejo con esta base de Schiff debe ser tetraédrico como el formado por el Co(II), o un complejo con la base de Schiff parcialmente hidrolizada (S-N-N) (II). Los modelos moleculares indican que el complejo trans- $[Ni(S-N-N)]_2X_2$ (IV) no está estéricamente impedido.

Los complejos $Ni(S-N-N)_2X_2$ se hidrolizan lentamente en contacto con agua para dar el ión de color azul pálido $[Ni en_2(H_2O)_2]^{2+}$.

El perclorato de níquel hexahidratado reacciona con (S-N-N-S) en alcohol para dar el complejo diamagnético de color amarillo $[Ni(S-N-N-S)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ que se comporta como electrolito 2:1 en nitrobenceno y nitrometano. Este complejo no se hidroliza en contacto con agua ni aún caliente hasta ebullición. La reacción de perclorato de Co(II) con (S-N-N-S) no conduce a la formación de los correspondientes complejos, sino compuestos de color marrón y composición variable.

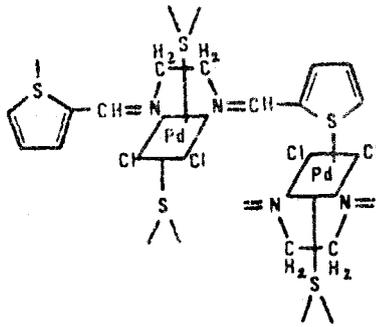


III



IV

La resistencia a la hidrólisis del complejo diamagnético $[\text{Ni}(\text{S}-\text{N}-\text{N}-\text{S})_2](\text{ClO}_4)_2$ supone un comportamiento muy distinto al de los halógeno complejos de alto spin de Ni(II) y Co(II). Se ha pensado que la estabilidad del perclorato complejo de Ni(II) frente a la hidrólisis puede deberse a que el átomo de metal esté coordinado a un átomo de azufre y a un átomo de nitrógeno del ligando, más que a ambos átomos de nitrógeno. A este respecto hay que hacer referencia a los complejos de paladio $[\text{Pd}(\text{S}-\text{N}-\text{N}-\text{S})_2]X_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$). Estos complejos se obtienen en disolución acuosa y no se alteran al tratarlos prolongadamente con agua hirviendo. Precisamente su insolubilidad en agua y en disolventes orgánicos sugiere algún tipo de interacción molecular y acaso la posibilidad de una estructura polimérica (V) en la que los azufres del tiofeno ocupan los vértices superior e inferior dentro de una disposición octaédrica distorsionada alrededor del átomo de Pd de una molécula adyacente.



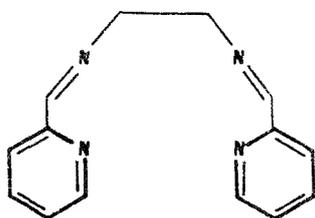
V

Tratando de aclarar este problema, Beckingsale y col. (30) realizaron una investigación estructural mediante rayos X para determinar el papel de los átomos de azufre tiofénicos y conocer la actuación del anión. Estos autores prepararon los complejos $\text{Cu}(\text{S-N-N-S})\text{Cl}_2$ y $[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2](\text{ClO}_4)_2$, aunque fracasaron en su intento de obtener monocristales de estos complejos debido a que - en las reacciones de solvolisis se pierde una mitad de tiofen-aldehido en la recristalización. Estudiaron por tanto las estructuras de los cloruros y percloratos de los complejos de cobre (II) de (S-N-N).

Las estructuras que asignaron estos autores para los complejos de cobre de - (S-N-N) indican que el Cu(II) tiene poca afinidad por los azufres donores, - por lo que puede predecirse que (S-N-N) actúa como ligando bidentado.

Los efectos del anión son más sutiles. En ambos complejos el ión cobre actúa con número de coordinación mayor de cuatro, en un caso mediante átomos de cloro puentes y en el otro por interacciones axiales fuertes con los grupos perclorato. Es significativo que solamente con el perclorato como anión se forme el complejo 1:2. Cabe atribuir esta estequiometría a la debilidad del enlace de los grupos perclorato y a la poca tendencia que tienen a actuar como grupo puente.

Quedaba sin embargo por aclarar todavía si la reacción de hidrólisis se debía a efectos electrónicos como argumentaban algunos (11,23) o a efectos estéricos como en opinión de otros (32). Este estudio fue acometido por Braithwaite y col. (31), quienes para ello prepararon los complejos de cobre de I, II y VI. Ya el trabajo de síntesis reveló que la hidrólisis tenía lugar en dos etapas distintas o separadas y que cada una de ellas transcurría con la rotura de un enlace C=N. Excepto en el trabajo de Ho y Livingstone (25) donde se mencionaba la existencia de complejos de Ni(II) de la base de Schiff (S-N-N) (II), no se habían observado complejos conteniendo este ligando. Sin embargo la preparación e identificación de estos productos es muy importante sobre todo a efectos de discusiones sobre impedimentos estéricos.



VI

(N-N-N-N)

N,N'-etilenbis (piridin -
-2-carbaldimina)

Los espectros IR de los complejos de Cu(II) obtenidos son consistentes con sus formulaciones (Tabla 8).

La presencia de los anillos tiofeno viene indicada por las fuertes bandas aromáticas en la región $700-800\text{ cm}^{-1}$. La aparición de una banda ancha a 1580 cm^{-1} debida a $\delta(\text{NH})$ junto con el doblete debido a la vibración de tensión $\nu(\text{NH})_2^{-1}$ en la región $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ confirma la reacción inicial de hidrólisis y la rotura final con formación de etilendiamina viene indicada por la pérdida de las bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$ y aromáticas en el espectro IR. Una característica importante en el espectro de $[\text{Cu}(\text{S-N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ es la resolución de la banda del perclorato en un doblete al contrario de lo que ocurre en otros complejos. Esto sugiere que los grupos perclorato están enlazados al átomo de cobre central, lo que ha sido confirmado mediante una investigación estructural por rayos X(30).

Los datos de la espectroscopía UV-VIS han demostrado un comportamiento similar de todos los complejos tanto en metanol como en agua, y que el complejo $[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2](\text{ClO}_4)_2$ presenta evidencias de una hidrólisis en agua (Tabla 9). Los datos cinéticos obtenidos en metanol anhidro y en soluciones metanol-agua al 50% v/v (Tabla 10) pusieron de manifiesto que la reacción de hidrólisis ocurría muy rápidamente desplazándose la banda d-d del complejo $[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2](\text{ClO}_4)_2$ hacia energías más altas típicas de $[\text{Cu}(\text{S-N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Tabla 8

Datos IR en cm^{-1}

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
(S-N-N-S)	—	—	1630	—	—
$[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2](\text{ClO}_4)_2$	—	—	1615	—	1100
$[\text{Cu}(\text{S-N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$	—	3260 3225	1625	1580	1140* 1100 1080 1020*
$[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})]\text{Cl}_2$	—	—	1635, 1615	—	—
$[\text{Cu}(\text{S-N-N})]\text{Cl}_2$	—	3250 3220	1620	1570	—
(N-N-N-N)	—	—	1645, 1585	—	—
$[\text{Cu}(\text{N-N-N-N})](\text{ClO}_4)_2$	—	—	1653, 1600	—	1100
$[\text{Cu}_2(\text{N-N-N-N})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{MeOH}$	3450	—	1640, 1595	—	—
$[\text{Cu}(\text{N-N-N-N})]\text{Cl}_2 \cdot \text{OH}_2$	3380	3250	1595	1590	—

*Finalmente resuelta como un doblete

Tabla 9
Espectros UV-VIS (cm^{-1}) ^a

Complejo				Disolvente
$[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2][\text{ClO}_4]_2$	16100 (40)		34700 (20500)	38800 (33500) MeOH
$[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2][\text{ClO}_4]_2$	15800 (50)	18800 ^b (70)	33900 (30000)	37900 (55000) H ₂ O
$[\text{Cu}(\text{S-N-N})_2][\text{ClO}_4]_2$		18300 (80)	34400 (14900)	38600 (29800) MeOH
$[\text{Cu}(\text{S-N-N})_2][\text{ClO}_4]_2$		18700 (90)	34000 (19300)	38200 (37000) H ₂ O
$[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})]\text{Cl}_2$	15200 (50)		34100	27400
$[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})]\text{Cl}_2$	15400 (50)		34000 (12400)	38000 (24800) H ₂ O
$[\text{Cu}(\text{S-N-N})]\text{Cl}_2$	15500 (60)		34000 (5100)	39200 (5600) MeOH
$[\text{Cu}(\text{N-N-N-N})][\text{ClO}_4]_2$	16500 (150)		33500 (10200)	36100 (16900) H ₂ O
			34800 (15600)	37600 (15600)
$[\text{Cu}(\text{N-N-N-N})]\text{Cl}_2$	14400 (100)	26700 ^c (140)	32900 (3000)	39700 (14800) MeOH
			35300 (10900)	43900 (16400)
$[\text{Cu}(\text{N-N-N-N})]\text{Cl}_2$	16000 (100)	27000 ^c (100)	33400 (10000)	38800 (10000) H ₂ O
			34800 (12000)	42900 (20000)
<u>Ligando</u>				
2-tiofencarboxialdehido			34400 (5600)	38500 (11300) MeOH
(S-N-N-S)			35000 (23700)	38800 (26200) MeOH
(N-N-N-N)			35000 (5300)	37000 (12600) MeOH
				42900 (19900)

^a : Coeficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ; ^b : Debido a la hidrólisis parcial a $\text{Cu}(\text{S-N-N})_2 \text{ClO}_4 \cdot 2$; ^c : Hombro sobre una absorción mas intensa

Tabla 10

Datos de velocidad en metanol-agua (1:1) a 293 °K

Compuesto	k/s^{-1}	Longitud de onda de medida (λ/nm)
$[Cu(S-N-N-S)_2][ClO_4]_2$	1.3×10^{-3}	570
	2.2×10^{-3} a	670
	2.1×10^{-3} b	560
$[Cu(S-N-N)_2][ClO_4]_2$	1.1×10^{-3}	380
	ca. 10^{-3} b	380
$[Cu(N-N-N-N)][ClO_4]_2$	4.2×10^{-5}	450
(S-N-N-S) ^c	1.1×10^{-3}	285
(N-N-N-N)	2.1×10^{-4}	235

a : Obtenido en solución de metanol con restos de humedad

b : Obtenido a pH 8.6

c : Estable en metanol durante 24 h

La hidrólisis de $[\text{Cu}(\text{S-N-N-S})_2]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{S-N-N})_2]^{2+}$ y posteriormente a $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ transcurre a una velocidad mucho mayor que la de $[\text{Cu}(\text{N-N-N-N})]^{2+}$ (las constantes de velocidad de primer orden se diferencian en casi dos órdenes de magnitud como se muestra en la Tabla 10). La comparación con la solvólisis del ligando muestra que la hidrólisis se acelera cuando la (S-N-N) está complejada, particularmente cuando hay pequeñas cantidades de agua, mientras que (N-N-N-N) se hidroliza a velocidad mucho mayor que los complejos. Este hecho se explica fácilmente teniendo en cuenta que la ruptura del enlace, ausente en el complejo de (S-N-N-S), tiene que producirse en el complejo de (N-N-N-N) para que se dé la hidrólisis. El descenso de velocidad no implica, sin embargo, un origen estérico para la hidrólisis, mientras que la aceleración en los complejos de (S-N-N-S) apoya la suposición de un mecanismo electrónico.

El argumento electrónico está basado, según hemos indicado anteriormente, en una separación de cargas a través del enlace imina como resultado de una donación de electrones al ión metálico central; el átomo de carbono imino es susceptible entonces al ataque nucleofílico por parte de los OH^- u OR de los disolventes.

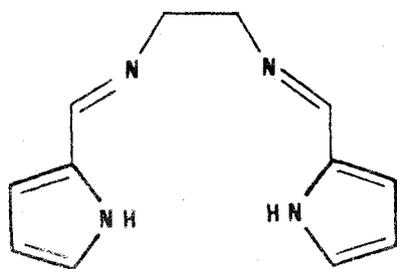
Los estudios realizados sobre (N-N-N-N) y sus derivados permiten atribuir a causas estéricas el origen de la hidrólisis. Sin embargo, los resultados obtenidos en los estudios de los complejos de (S-N-N-S) y (S-N-N) no concuerdan con dicha teoría. La única diferencia que parece existir entre los sistemas (S-N-N-S) y (N-N-N-N) es la más rápida hidrólisis del primero, lo que puede explicarse fácilmente si se acepta que el ligando es bidentado y los átomos de azufre por tanto no coordinan (al contrario que los nitrógenos piridínicos de N-N-N-N), y por tanto no tendrá que romperse ningún anillo quelato. Es decir deben descartarse los argumentos de tipo estérico para la hidrólisis de (S-N-N-S).

Por otra parte el comportamiento de N,N'-etilenbis(pirrol-2-carbaldimina) (VII) contradice también las hipótesis estéricas. Los modelos moleculares indican que cuando (S-N-N-S), (N-N-N-N) y (NH-N-N-NH) forman complejos con cobre(II) en una disposición cuadrada-plana el orden de impedimentos estéricos es (NH-N-N-NH) >

(S-N-N-S)>(N-N-N-N), aunque (S-N-N-S) no actúa realmente como tetradentado.

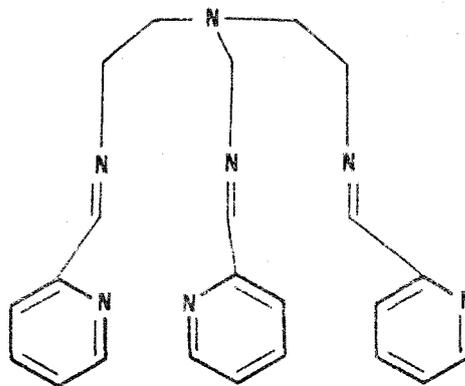
Para que (NH-N-N-NH) actúe como tetradentado se requieren tan sólo pequeños ajustes en las longitudes y ángulos de enlace, a pesar de lo cual los complejos 1:1 son estables y no muestran rotura de sus enlaces C=N (33-37) Esta resistencia a la hidrólisis es claramente inconsistente con los argumentos estéricos.

El argumento más convincente para suponer que la rotura del o de los grupos imina es de origen electrónico lo encontramos en las reacciones del ligando (VII) (38). Este ligando contiene tres grupos imina alifáticos, tres grupos imina aromáticos y un nitrógeno tipo amina terciaria como donores potenciales. Con numerosos iones metálicos coordina a través de los seis grupos imina, pero sólo con Cu(II) tiene lugar una posterior hidrólisis, que implica a dos de los tres donores alifáticos equivalentes. Además se encuentra que el átomo de nitrógeno tipo amina terciaria entra en la esfera de coordinación ocupando una posición axial de una bipyramide trigonal (como en X). Se ha sugerido que la fuerza conductora de la reacción es la tendencia del ión Cu(II) a adoptar una estequiometría de coordinación cinco, siendo por tanto electrónica. La hipótesis está sustentada por la estabilidad de un grupo imina, mientras que un argumento estérico requeriría que uno o todos se hidrolizaran.

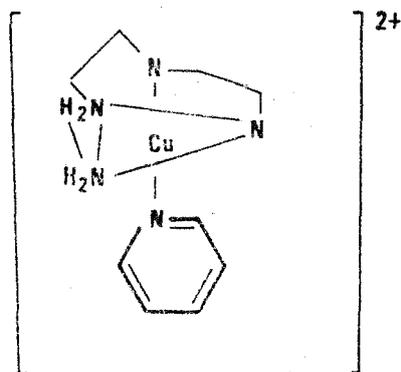


VII

(NH-N-N-NH)

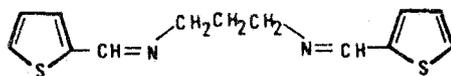


VIII

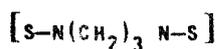


IX

Ho y Livingstone (25) han estudiado también la capacidad complejante de la N,N'-trimetilenbis(2-tienilidenimina) (X) preparada por condensación de 2-tiofencarboxialdehído y 1,3-diaminopropano.



(X)



S-N(CH₂)₃N-S forma con Pd(II) el complejo [Pd S-N(CH₂)₃N-S] Cl₂ que no puede tener una estructura polimérica similar a la que se había predicho para el complejo de paladio de (S-N-N-S).

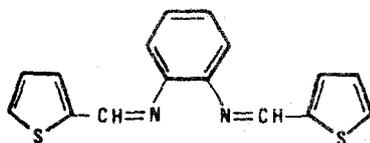
El Ni(II) forma con S-N(CH₂)₃N-S un complejo diamagnético de composición {Ni[S-N(CH₂)₃N-S]₂} (ClO₄)₂·H₂O, mientras que el cobalto no forma el perclorato complejo de bajo spin análogo. Sin embargo, se ha aislado el bromo complejo de alto spin de cobalto(II), {Co[S-N(CH₂)₃N-S] Br₂}. En la Tabla 11 hemos recogido los complejos aislados de esta base de Schiff y algunas de sus propiedades.

Tabla 11

Quelatos metálicos de N,N'-trimetilenbis(2-tenilidenimina)

Compuesto	Color	Λ_{5000} a 25° (mho)		μ (B.M.)
		PhNO ₂	MeNO ₂	
Pd [S-N(CH ₂) ₃ N-S] Cl ₂	Amarillo	0.3	5	diamagnético
{Ni [S-N(CH ₂) ₃ N-S] (ClO ₄) ₂ · H ₂ O}	Amarillo	54.0	180	diamagnético
Co [S-N(CH ₂) ₃ N-S] Br ₂	Verde	5.0	36	4.76

La N,N' -1,2-fenilenbis (2-tenilidenimina) (XI) preparada por condensación de 2-tiofencarboxialdehído con o-fenilendiamina forma complejos con paladio y cobalto. Con cloro-paladato (II) da un bis-complejo Pd (S-NC₆H₄N-S)₂ Cl₂ [S-NC₆H₄N-S = (XI)], que se comporta como no-electrolito (Λ_{5000} en PhNO₂ 0,6 mho; Λ_{5000} en MeNO₂, 2 mho) y con bromuro de cobalto da el bis-complejo de color azul Co(S-NC₆H₄N-S)₂ Br₂ que está solo ligeramente dissociado en nitrobenzeno y nitrometano (Λ_{5000} en PhNO₂, 4 mho; Λ_{5000} en MeNO₂, 19 mho). El momento magnético (μ , 4,58 B.M.) y el color del complejo de cobalto indica una disposición tetraédrica (24). No ha podido aislarse ningún complejo de S-NC₆H₄N-S con perclorato de níquel.



XI

Estos resultados parecen indicar que S-NC₆H₄N-S actúa como ligando monodentado. Los modelos moleculares indican que para que S-NC₆H₄N-S coordine a través de ambos nitrógenos se requeriría una gran deformación de los ángulos de enlace.

De lo expuesto hasta aquí resulta evidente lo siguiente:

1. Las bases de Schiff derivadas del 2-tiofencarboxialdehído tienen una enorme tendencia a hidrolizarse en medios en los que se encuentran - presentes pequeñas cantidades de agua.
2. La complejación parece estabilizar a estos compuestos frente a la hidrólisis. Cu(II) y Ni(II) actúan como catalizadores de la hidrólisis, mientras que otros iones, entre ellos Pd(II), ejercen un efecto opuesto.
3. Las causas de la hidrólisis hay que buscarlas en efectos de tipo electrónico más que en impedimentos estéricos.
4. La poca o nula tendencia del azufre tiofénico a coordinarse.

Finalmente, antes de dar por terminada esta Introducción nos parece oportuno hacer algunas consideraciones.

Somos conscientes de que el tratamiento que hemos dado al apartado que trata de la capacidad complejante de estas bases de Schiff es de interés relativo desde el punto de vista de la Química Analítica, y por supuesto tenemos conciencia de la falta de un apartado dedicado a clasificar y comentar aplicaciones analíticas.

La explicación es, en ambos casos, la falta de trabajos de investigación estrictamente analíticos de estas bases de Schiff. Precisamente ha sido esta la razón más poderosa para iniciar la investigación realizada por nosotros que presentamos en esta Memoria.

Capítulo 1

SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA

N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA Y DE LA

N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA

Aparatos

- Los análisis elementales de C,H,N y S se han realizado en un horno de combustión Carlo Erba Strumentazione "Elemental Analyzer" mod. 1106.
- Espectrofotómetro IR Beckman 4240
- Equipo de RMN, Hitachi Perkin-Elmer R-20
- Espectrómetro de Masas Hewlett Packard mod. 5930 A
- Espectrofotómetro UV-VIS Beckman DBGT
- Espectrofotómetro UV-VIS Beckman mod. ACTA III
- Espectrofotómetro UV-VIS Spectronic 2000
- pH-metro Beckman Research mod. 1019 provisto de electrodo de vidrio Beckman 39301 B-7U y electrodo de calomelanos Beckman 39402 C-4U.
- Equipo de análisis termogravimétrico y térmicodiferencial Setaram provisto de termobalanza Ugine-Eyraud mod. B-70.

Reactivos empleados en las síntesis

- 2-Tiofencarboxialdehído Merck R.A.
- Anilina Merck R.A.
- o-Aminofenol Merck para síntesis

Los reactivos fueron purificados por nosotros inmediatamente antes de su empleo.

1.1. SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA N-FENIL-2-TIENIL-METILENIMINA.

1.1.1. SINTESIS

La N-fenil-2-tienilmetilenimina ha sido preparada con anterioridad a nuestro estudio en diversas ocasiones. El método de preparación empleado en todas ellas consiste en hacer reaccionar cantidades equimoleculares de 2-tiofencarboxialdehído y anilina, bien directamente o bien disueltas en algún disolvente orgánico (benceno, etanol, etc.). Tras eliminar el agua producida, la mezcla de reacción resultante se somete a destilación fraccionada.

El producto resultante de la destilación es un aceite de color amarillo de p.e. $120-122^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$ (39-41) que según algunos autores (40) cristaliza en frío aunque muy difícilmente (p.f. 16°C).

La reacción que tiene lugar es una condensación según el proceso:



(XII)

Nosotros hemos obtenido el compuesto siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

En un matraz de fondo redondo de 20 ml de capacidad se mezclan 2,24 g (0,02 mol) de 2-tiofencarboxialdehído y 2,30 g (0,02 mol) de anilina. La mezcla se calienta a $60-70^{\circ}\text{C}$, en baño de agua o aceite, durante una hora.

La mezcla de reacción resultante se disuelve en éter etílico y el agua formada se elimina con K_2CO_3 anhidro. Tras retirarlo por filtración, eliminamos el éter etílico a temperatura ambiente y presión reducida.

El aceite resultante, de color amarillo parduzco, destiló a $121^\circ C/2$ mmHg obteniéndose la base de Schiff como un aceite de color amarillo.

El rendimiento conseguido por término medio en las diversas ocasiones en que se ha preparado el compuesto ha sido del 90%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 70,62; H, 4,86; N, 7,45; S, 17,20. Calculado para $C_{11}H_9NS$:
C, 70,58; H, 4,81; N, 7,48; S, 17,11%.

1.1.2. IDENTIFICACION

El producto obtenido ha sido identificado mediante espectrometría RMN, IR y de masas.

1.1.2.1. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Se ha registrado el espectro RMN del producto obtenido en Cl_3CD usando como referencia interna tetrametil silano (TMS).

De los resultados obtenidos (Fig. 1.1.) y teniendo en cuenta la fórmula del compuesto, se deduce lo siguiente:

- La señal del protón azometínico aparece a $\delta = 8,52$ ppm en forma de un singlete agudo.

En la Bibliografía consultada, hemos encontrado que bases de Schiff aromáticas y heterocíclicas exhiben la señal del protón azometínico en esta misma región (42-48).

- Las señales de los protones tiofénicos aparecen en la región $\delta = 7,4 - 7,6$ ppm.

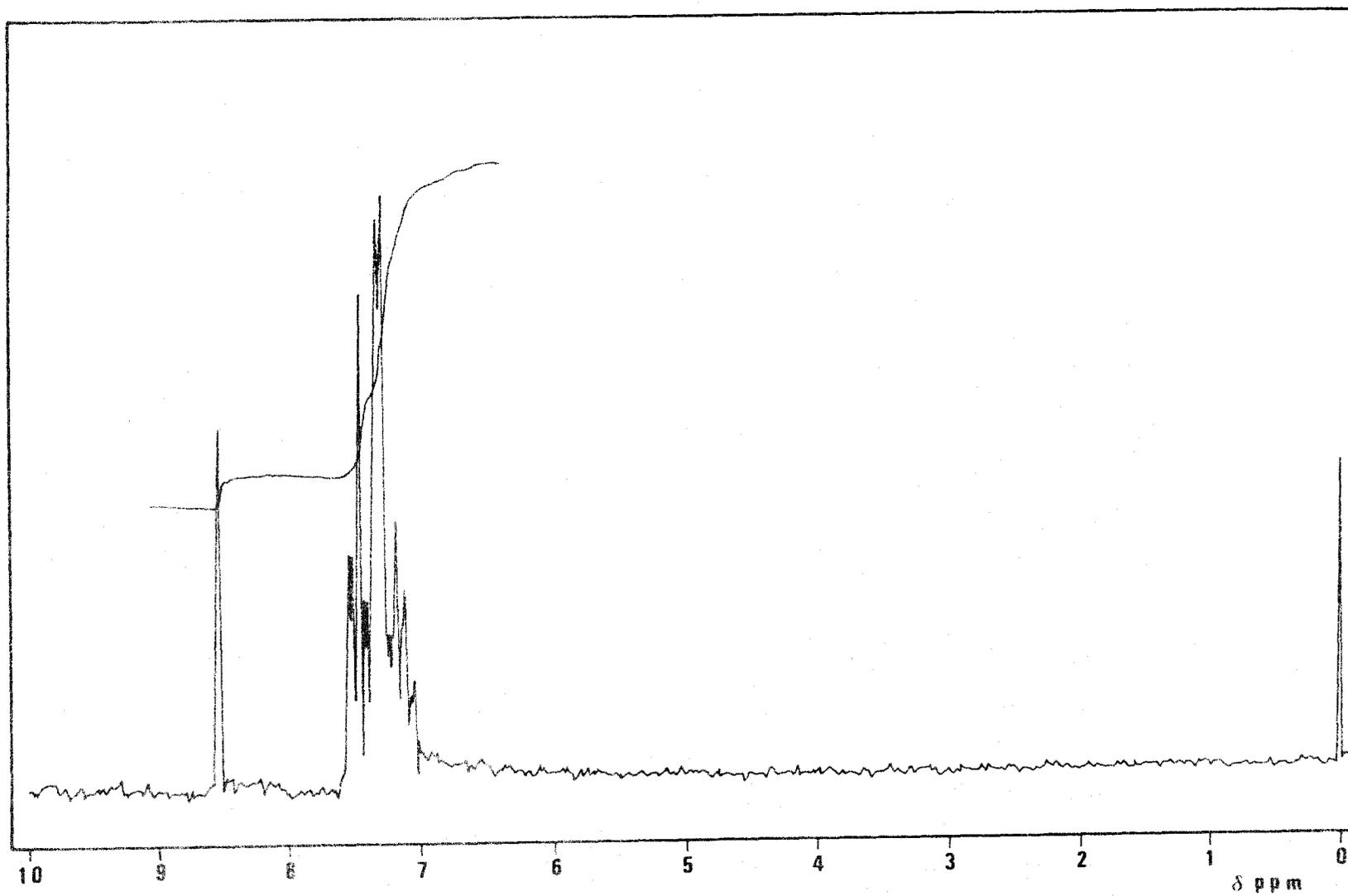
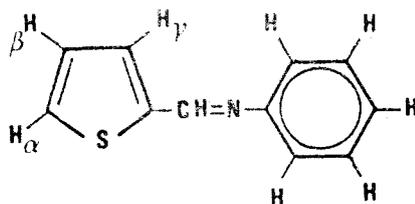


Fig. 1.1 .- Espectro RMN de la N-Fenil-2-Tienilmетенimina



El H_α origina un doblete que aparece a 7,52 ppm. A $\delta = 7,40$ ppm aparece un doblete que puede asignarse al H_γ.

- Las señales de los protones fenílicos aparecen en la región 7,0 - 7,3 ppm.

Por otra parte la curva de integración es correcta.

1.1.2.2. ESPECTRO INFRARROJO

Se ha registrado entre pastillas de cloruro sódico en la región $4000-250\text{ cm}^{-1}$. En la Fig. 1.2 hemos representado el espectro registrado y en la Tabla 1.1 hemos recogido las bandas más significativas del espectro y sus correspondientes asignaciones.

Discusión de los resultados

En base a los datos bibliográficos disponibles relativos a bases de Schiff aromáticas (42,49-53 y referencias que en ellas se dan) y heterocíclicas (36,47, 48,54,55) vamos a comentar más detalladamente las asignaciones de la Tabla 1.1.

Vibraciones $\nu(\text{C-H})$ aromáticas y $\nu(=\text{CH})$

Las bandas de absorción correspondientes a vibraciones de tensión de C-H aromáticas aparecen a 3100 , 3075 y 3030 cm^{-1} en el espectro de la base de Schiff.

La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo $=\text{CH}$ conjugado con los anillos aromáticos aparece a 2945 cm^{-1} .

Vibración $\nu(\text{C=N})$

En iminas alifáticas la banda correspondiente a $\nu(\text{C=N})$ aparece próxima a 1670 cm^{-1} , mientras que en sistemas aromáticos Ar-CH=NR y Ar-CH=N-Ar aparece próxima a 1640 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} respectivamente.

En el caso de la base de Schiff que estamos estudiando hemos atribuido a $\nu(\text{C=N})$ la banda situada a 1616 cm^{-1} .

Head y Jones (39) han encontrado esta banda situada a 1618 cm^{-1} en el espectro de la base de Schiff disuelta en cloroformo.

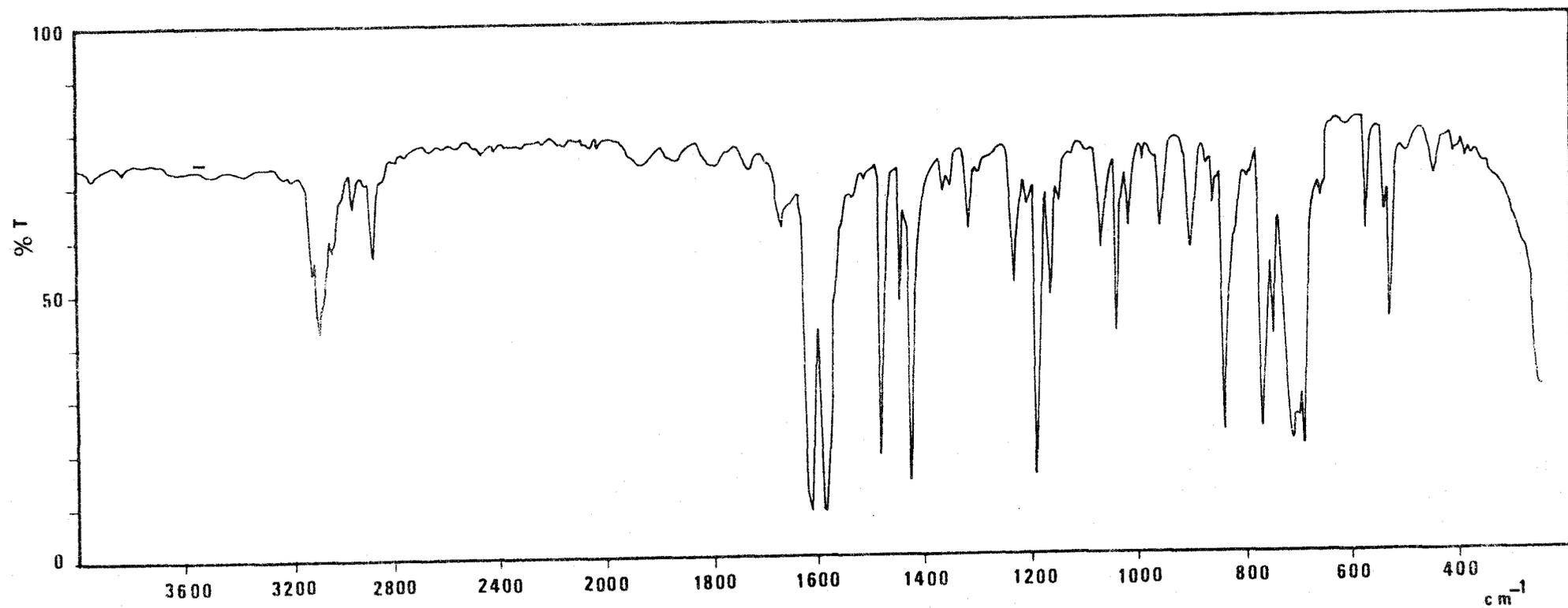


Fig. 1.2 .- Espectro IR de la N-Fenil-2-Tienilmetylenimina

Tabla 1.1

Bandas de absorción IR de la N-Fenil-2-Tienilmetilenimina

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3100 w 3075 m 3030 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
2945 w	$\nu(\text{C-H})$ azometínico
1935 vw 1870 vw 1790 vw 1727 vw	Sobretonos de $\delta(\text{C-H})$ fuera del plano característicos de bencenos monosustituídos
1615 s	$\nu(\text{C=N})$
1585 s 1482 s	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos
1450 m	$\delta(=\text{CH})$ en el plano
1322 s	$\nu(\text{C-N})$
1192 s	$\delta(\text{C=C})$ en el plano
1081 m 1043 m	$\delta(\text{C-H})$ en el plano
840 m	Vibraciones esqueleto anillo tiofeno y $\nu(\text{C-H})$ fuera del plano
770 s 750 m 710 s 690 s	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano

s = fuerte , m = mediana , w = débil , vw = muy débil

Vibraciones ν (C=C) aromáticas

Los espectros de las bases de Schiff del tipo Ar-CH=N-Ar exhiben en general tres bandas muy características en la región $1600-1480 \text{ cm}^{-1}$ debidas a los anillos aromáticos conjugados con el doble enlace.

En el caso de la N-fenil-2-tienilmetilenimina nosotros hemos encontrado sólo dos bandas, situadas a 1585 y 1482 cm^{-1} . No descartamos sin embargo que la banda asignada a ν (C=N) no sea pura sino que tenga una cierta participación de ν (C=C) aromáticos.

Vibraciones de deformación en el plano, δ (C=C) y δ (C-H).

Generalmente aparecen como un grupo de bandas en la región $1230-960 \text{ cm}^{-1}$.

En el espectro de la N-fenil-2-tienilmetilenimina aparecen a 1192 cm^{-1} la correspondiente a δ (C=C) y en la región $1080-1040 \text{ cm}^{-1}$ la correspondiente a δ (C-H).

Vibraciones de deformación fuera del plano de =CH.

Aparece a 840 cm^{-1} en forma de una banda intensa saturada. La posición e intensidad de esta banda es concordante con la de otras bases de Schiff estudiadas. La pirilidenanilina, estructuralmente similar a la base de Schiff que estudiamos, exhibe esta banda a 878 cm^{-1} y las N-saliciliden-alquilaminas estudiadas por Teyssie y Charette (49) la exhiben a 860 cm^{-1} .

Vibraciones de C-H aromáticos fuera del plano

Basándonos en los trabajos de Katritzky sobre tiofenos 2-sustituídos (56) y de Rao (57) hemos asignado a vibraciones de este tipo el grupo de bandas de fuerte intensidad que aparecen en la región $770-690 \text{ cm}^{-1}$.

1.1.2.3. ESPECTRO DE MASAS

Se obtuvo por introducción directa del producto. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: energía de los electrones de bombardeo, 70 eV; temperatura de inyección 140°C; velocidad de barrido, 20 VAM/s.

En la Tabla 1.2. se dan los valores de m/e correspondientes a los picos más importantes, así como su abundancia relativa.

De los resultados obtenidos destacamos la aparición del pico correspondiente al ión molecular (m/e 187).

El pico base aparece a m/e = 186 ($M^+ - 1$) hecho que suele ser frecuente en bases de Schiff similares a la estudiada.

Merecen destacarse también los picos correspondientes a ($M^+ + 2$), ($M^+ - 33$), y el correspondiente a HCS^+ (m/e = 45), indicativos los tres de la presencia de azufre en la molécula (58).

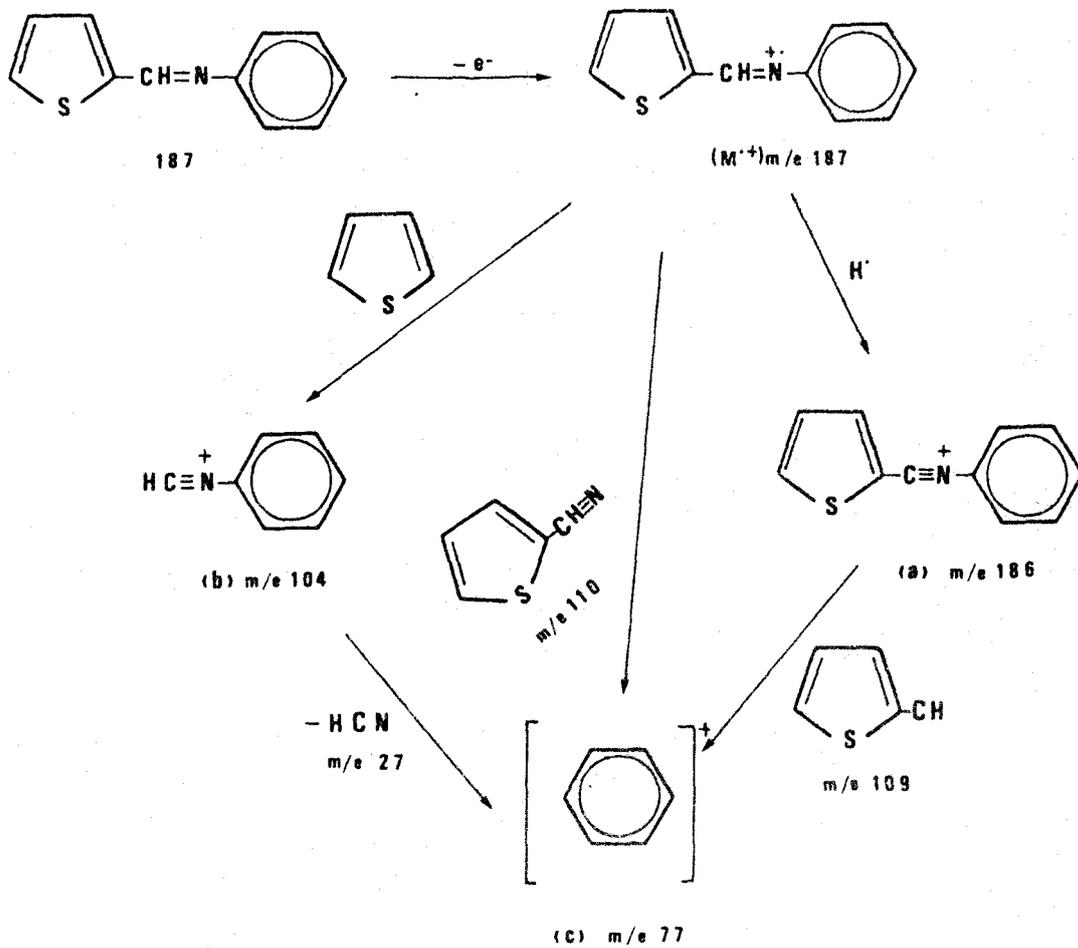
Recientemente Gallegos (59) ha analizado mediante Cromatografía de gases-Espectrometría de Masas treinta y cinco compuestos con azufre en su molécula, dieciseis de los cuales son derivados del tiofeno, y ha comprobado que todos ellos, bajo impacto electrónico, producen el fragmento CHS^+ (m/e = 45) con abundancias relativas entre el 15% y el 0,38%, siendo los compuestos con anillo de tiofeno en su molécula los que presentan mayor abundancia relativa de dicho fragmento (15-4,3%).

Estos resultados concuerdan totalmente con los encontrados por nosotros en los análisis por Espectrometría de Masas de los tres compuestos estudiados en esta Memoria (Tablas 1.2, 1.6 y 6.7).

Tabla 1.2

m/e	Abundancia relativa (%)	m/e	Abundancia relativa (%)
189	13	84	15
187 (M [•])	93	77 (c)	76
186 (a)	100	70	10
160	6	69	10
159	4	66	42
155	8	65	20
154	8	64	10
115	16	58	14
112	8	52	50
111	8	51	20
110	8	45	16
109	8	39	42
104 (b)	8	38	15
93	91	37	10

A la vista de los datos de la Tabla 1.2 y en base a los estudios realizados por algunos autores (60-62) con bases de Schiff aromáticas nosotros proponemos para la N-fenil-2-tienilmetilenimina el siguiente esquema de fragmentación:



1.1.3. PROPIEDADES DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA

Aunque este compuesto ha sido sintetizado por varios autores con diversos fines, ninguno de estos lo constituye el conocimiento de propiedades físico-químicas que pueden tener cierto interés analítico.

A este respecto hemos creído conveniente, realizar el estudio espectrofotométrico del compuesto en diferentes disolventes y medios, hacer medidas espectrofotométricas tendentes a conocer la estabilidad de sus disoluciones, intentar determinar la constante de disociación ácida de la forma protonada de la base de Schiff mediante el empleo de diversas técnicas y por último proceder al análisis termogravimétrico y térmicodiferencial.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

1.1.3.1. ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA EN DIVERSOS DISOLVENTES.

Nuestro interés al estudiar el espectro de la N-fenil-2-tienilmetilenimina en diversos disolventes se debía a la importante información que podía obtenerse a partir de las modificaciones espectrales que se originasen.

Nagakura y Baba (63) encontraron que los desplazamientos que se producían en los espectros electrónicos de determinados productos (fenol, amina, anisol, dimetilanilina) eran anormalmente grandes cuando se formaba un enlace de hidrógeno entre las moléculas de soluto y disolvente. A partir de medidas del espectro electrónico determinan ΔF e ΔE del enlace de hidrógeno producido. Posteriormente Nagakura (64) y Bellon (65 - 66) desarrollan métodos muy simples de determinación de K_{eq} , ΔH e ΔS de asociaciones moleculares (enlace de hidrógeno...) a partir de medidas espectrales.

Algunas bases de Schiff del tipo N-saliciliden-alkilaminas se ha encontrado que son extremadamente sensibles al efecto de solvatación. Charette y col (67) han probado que los grandes desplazamientos al rojo en el espectro ultravioleta suministran un buen método para estudiar la competición entre enlaces intra- e inter-moleculares en disolventes con capacidad variable de formación de enlaces de hidrógeno. Por otra parte, estos mismos autores (63)

demonstraron la utilidad de las bandas desplazadas en el espectro ultravioleta para estudiar la reacción de hidrólisis de estos compuestos.

Finalmente, otros autores (69 - 73) han realizado espectros de azometinas aromáticas en distintos disolventes para, a partir de sus características espectrales, intentar elucidar sus geométricas conformacionales.

Vemos pues que la información que puede obtenerse es de índole variada. Sin embargo la referente a la hidrólisis y a la conformación molecular, en este orden, son las de mayor interés para nosotros.

Parte experimental

Se prepararon disoluciones $6,6 \cdot 10^{-4}$ M de la base de Schiff en los distintos disolventes usados y a partir de ellas por dilución con los respectivos disolventes preparábamos disoluciones que resultasen aptas para nuestro estudio.

Los espectros se registraron en un espectrofotómetro Beckman DBGT en la zona 200-150 nm de longitud de onda y frente a un blanco de referencia que era el respectivo disolvente. Todos los disolventes utilizados fueron purificados con objeto de que resultasen aptos para su empleo en espectrofotometría (74).

Los correspondientes espectros los hemos representado en las Figs. 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6 y los datos deducidos de los mismos se resumen en la Tabla 1.3.

Resultados y discusión

El espectro de la N-fenil-2-tienilmetilenimina en etanol exhibe las siguientes bandas: banda I a 321 nm ($\epsilon = 13000 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); banda II a 302 nm ($\epsilon = 12900 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); banda III a 267 nm ($\epsilon = 11060 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), banda IV

a 238 nm ($\epsilon = 5832 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y banda V a 22 nm ($\epsilon = 7773 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La interpretación que hemos dado a estas bandas es la siguiente:

BANDAS I y IV

Estas bandas están ausentes en el espectro UV del 2-tiofencarboxialdehído así como en los espectros UV de bases de Schiff derivadas del aldehído y-aminas alifáticas y sus posiciones no están prácticamente afectadas por la naturaleza del heterociclo (Tabla 1.4). Parece lógico pensar pues que estas bandas tienen su origen en la parte Ph_N (anilina) de la molécula de base de Schiff. Diversos autores (72,75-81) han encontrado bandas similares en los espectros UV de bases de Schiff derivadas de aminas aromáticas.

Creemos, por tanto, que la banda I se debe a una transición $\pi-\pi^*$ extendida a toda la molécula teniendo su origen en el fragmento Ph_N de la molécula de base de Schiff. Esta banda es sensible a la sustitución en el anillo de anilina (en N-OH-fenil-2-tienilmetilenimina se presenta a 355 nm), así como al cambio de disolvente (su intensidad se modifica apreciablemente, aun que no su posición, Tabla 1.3).

La banda IV, con máximo a 238 nm representa la transición a un estado de transferencia de carga en la parte Ph_N de la molécula. Esta banda se ha encontrado también en la benciliden-anilina y en benciliden-anilinas sustituidas (72, 75 - 81).

BANDA II

Esta banda corresponde probablemente a la transición a un estado excitado de transferencia de carga en el cual el grupo C=N actúa como electrón aceptor y el núcleo tiofénico como electrón donador.

Los datos agrupados en la Tabla 1.4 relativos a la posición de esta banda en diversas bases de Schiff muestran que en el caso de la tiofen-2-carboxi

liden-n-butilamina no hay desplazamiento respecto a la posición de la banda en el espectro del 2-tiofencarboxialdehído, mientras que para la (N-fenil)-2-tiofenaldimina hay un desplazamiento batocrómico de 23 nm. Esto se explica porque la presencia del grupo fenilo aumenta la electronegatividad del átomo de nitrógeno haciendo al grupo azometina mejor electrón aceptor.

Esta banda es sensible al cambio de disolvente (Ver Tabla 1.3) y al cambio de anillo heterocíclico. En efecto, se observa (Tabla 1.4) un desplazamiento hipsocrómico al cambiar el núcleo heterocíclico de tiofeno a pirrol y finalmente a furano. En el caso del furano la deslocalización del par solitario de electrones del oxígeno es menor debido a su más alta carga nuclear - en comparación con el nitrógeno pirrólico. El átomo de azufre tiofénico, sin embargo, tiene aproximadamente la misma electronegatividad que el carbono y por tanto la conjugación de los electrones del azufre con el sistema de electrones π de la molécula es más completa, haciendo al anillo un mejor electrón donador que los núcleos de pirrol y furano.

Es interesante destacar por otra parte que probablemente sea esta la banda que sufra un desplazamiento batocrómico por protonación y no la banda I (Para probar este hecho, comprobado en el caso de la benciliden-anilina, bastaría con registrar el espectro de la tiofen-2-carboxiliden-n-butilamina en H_2SO_4 . La aparición de una banda en la zona 350-360 nm sería suficiente ya que esta base de Schiff no presenta la banda I y la aparición de una banda en la zona antes mencionada sólo podría tener su origen en la banda II a 282 nm). La explicación es tan simple como que por protonación el par solitario de electrones del nitrógeno quede localizado, no se conjuga con el anillo de anilina y, por tanto, la molécula es plana⁽¹⁾ aumentando por ello la conjugación electrónica.

(1) En base a los estudios de Ismailskiri y Smirnov (82), Ebara (83) y Pitea y col. (70) con moléculas similares podemos considerar que si la molécula de N-fenil-2-tienilmetilenimina fuese plana y la conjugación se extendiese a toda su molécula, el par solitario de e^- del nitrógeno no tomaría parte en dicha conjugación y existiría una repulsión con los átomos de hidrógeno vecinos. Cabe pensar, por tanto, que la molécula es no coplanar pudién-

dose conjugar el par de e- desapareados del átomo de nitrógeno con el anillo fenilo, si este anillo está girando respecto al plano definido por el anillo de tiofeno y el grupo azometínico.

BANDAS III y V

La asignación de bandas en estas regiones es muy difícil. Por comparación con asignaciones realizadas en tiofen-2-carboxiliden-alquilaminas (41) podríamos atribuirles a excitaciones locales en el anillo de tiofeno.

Las bandas correspondientes a excitaciones locales en el anillo de tiofeno - aparecen a 279 nm ($\epsilon = 6500$) y 265 nm ($\epsilon = 10500$) en el tiofen-2-carboxialdehído (80 , 84). A veces ocurre que estas bandas están ocultas cuando el anillo de tiofeno está conjugado con un grupo electron donador del tipo -CH=X.

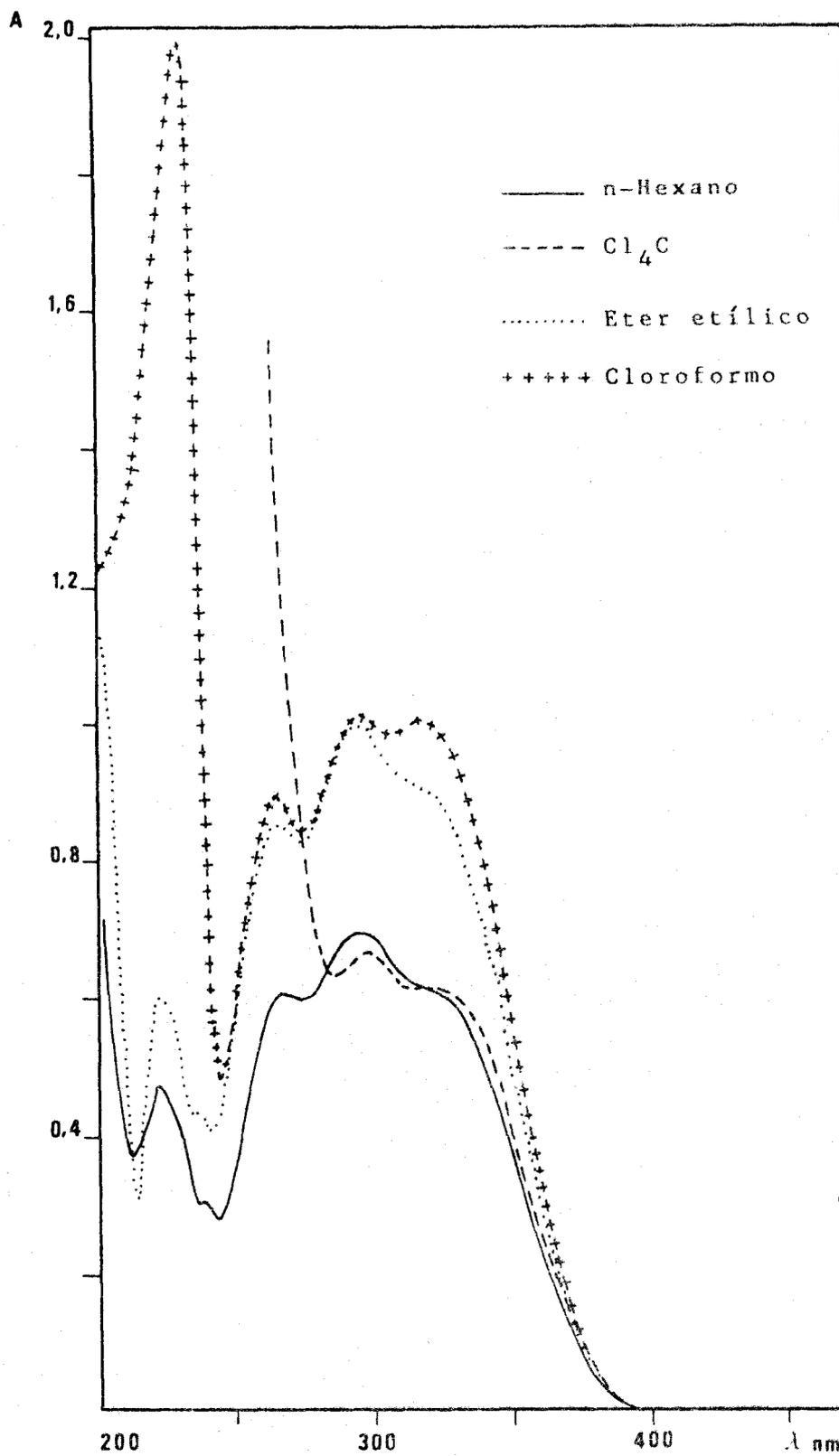


Fig. 1.3 .- Espectros de absorción de la
N-Fenil-2-tienilmetilenimina

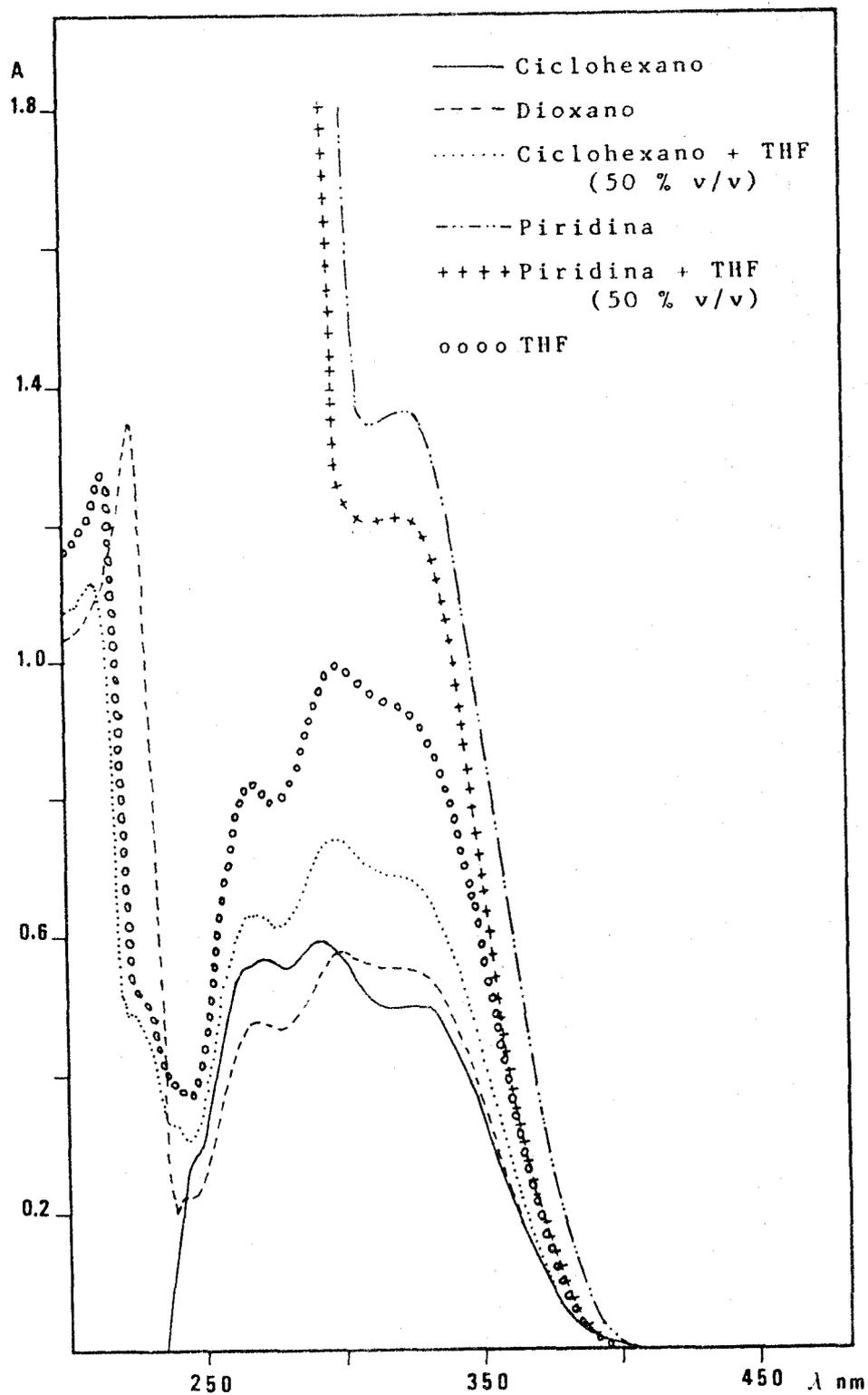


Fig. 1.4 .- Espectros de absorción de la N-Fenil-2-tienilmetilenimina

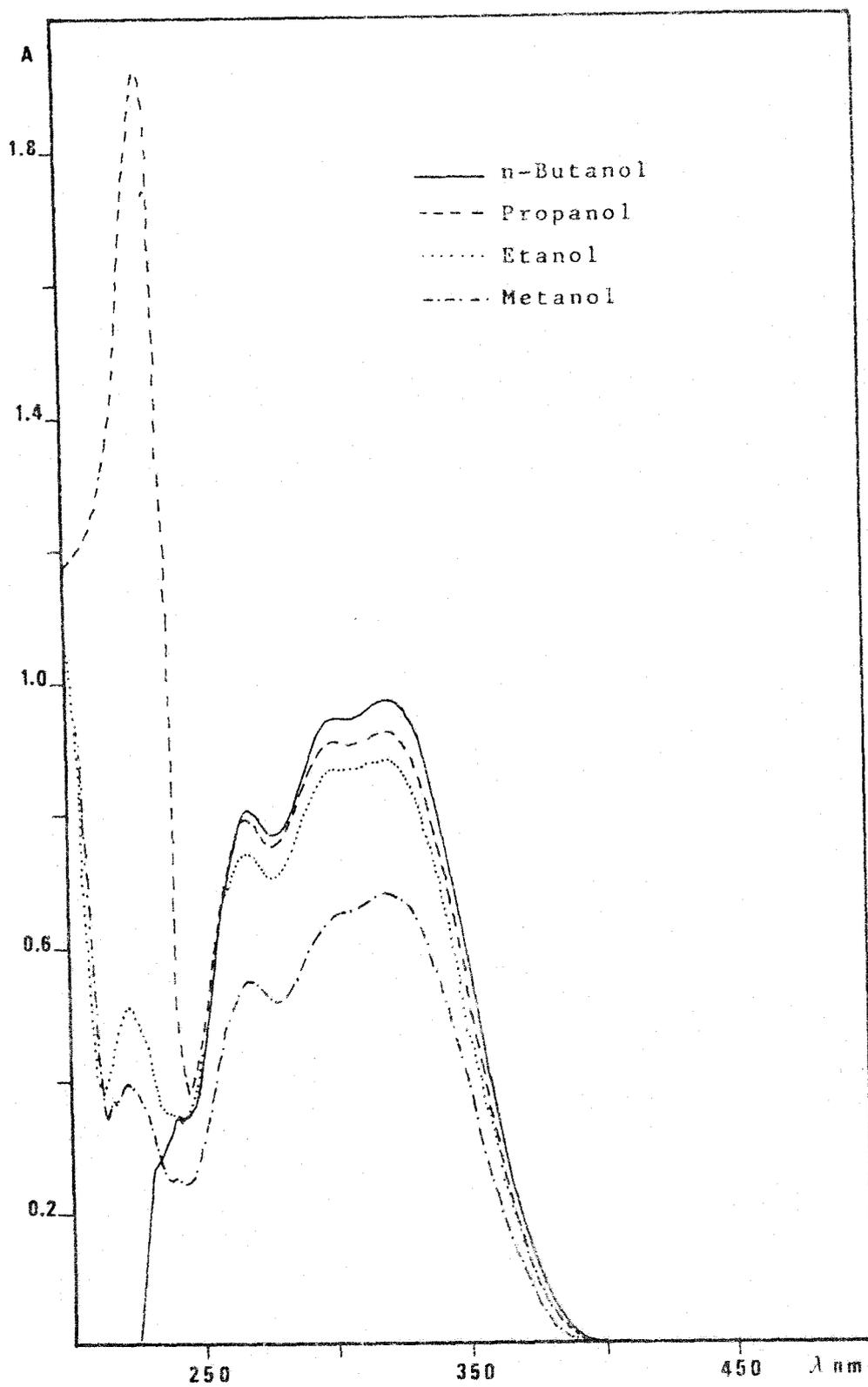


Fig. 1.5 .. Espectros de absorción de la N-Fenil-2-tienilmetilenimina

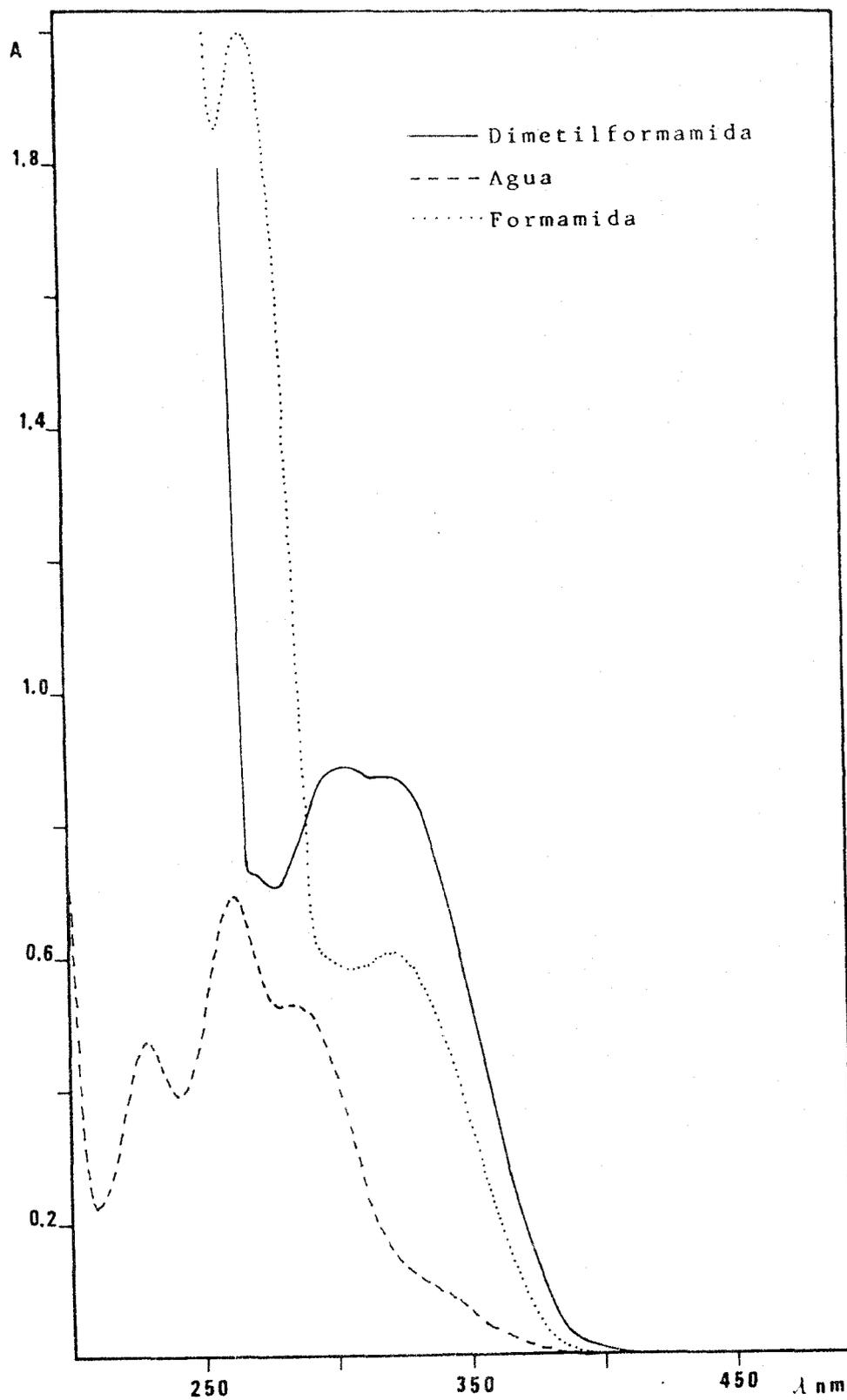


Fig. 1.6 .- Espectros de absorción de la N-Fenil-2.tienilmetilénimina

Equilibrio de solvatación de N-fenil-2-tienilmetilenimina

Los disolventes seleccionados para nuestro estudio podemos clasificarlos, según su naturaleza, en tres grupos:

Grupo 1: Disolventes inertes o prácticamente inertes (ciclohexano, Cl_4C , n-hexano).

Grupo 2: Disolventes protón donores.

a.- Con capacidad suficientemente fuerte para formar enlaces por puente de hidrógeno (butanol, propanol, etanol, metanol, agua).

b.- Con pequeña capacidad para formar enlaces por puentes de hidrógeno (Cl_3CH).

Grupo 3: Disolventes protón aceptores

(Dioxano, Dimetilformamida, Piridina, Tetrahidrofurano, Eter-etílico...)

Según Charette y col. (67) la primera hipótesis que debe examinarse es una correlación entre la modificación del espectro ultravioleta y la constante dieléctrica del disolvente. A partir de los datos de la Tabla 1.3 - podemos comprobar como existe una cierta relación entre la intensidad de la banda I y la constante dieléctrica de los disolventes cuando su valor varia entre 2,21-12,3 (disolventes grupo 3). En este intervalo, a medida que aumenta la constante dieléctrica aumenta la intensidad de la banda I. Sin embargo esta relación no se mantiene para disolventes de mayor constante dieléctrica y con distinta naturaleza (disolventes del grupo 2-a), y ni tan siquiera para la dimetilformamida, un disolvente con constante dieléctrica alta pero incluida en el grupo 3 por su naturaleza.

Wheland (85) propone buscar una relación entre el desplazamiento de las bandas y la constante dieléctrica del disolvente. Nosotros tampoco hemos encontrado este tipo de correlación. De hecho las relaciones que encontra

remos más adelante serán entre las intensidades de las bandas I y II y la capacidad enlazante del disolvente (una medida de la cual es la constante dieléctrica).

Si comparamos el espectro de la base de Schiff en un disolvente inerte como el ciclohexano con los espectros en los disolventes del tipo 2-a observamos que la banda I sufre un desplazamiento hipsocrómico de ~ 3 nm y que la banda II sufre un desplazamiento batocrómico de 8-11 nm. Las intensidades de ambas bandas son notablemente sensibles al cambio de disolvente.

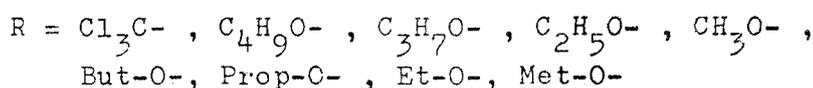
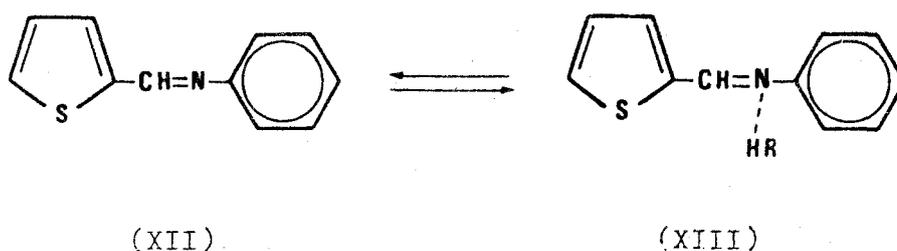
Cuando realizamos la comparación del espectro de la base de Schiff en ciclohexano con los espectros en disolventes del grupo 3 observamos formalmente los mismos cambios que antes, aunque los desplazamientos de las bandas I y II son menores (~ 2 nm y 2-7 nm, respectivamente). La dimetilformamida constituye una excepción por los mayores desplazamientos que sufren las - bandas.

Tabla 1.4

Compuesto	Etanol	$\Delta\lambda$ respecto al aldehído
2-tiofencarboxialdehído	279 nm	—
Tiofen-2-carboxiliden-n-butilamina	280 nm ($\epsilon=13960$)	1
Pirrol-2-carboxiliden-n-butilamina	282 nm ($\epsilon=24800$)	3
Tiofen-2-carboxilidenanilina	302 nm ($\epsilon=12960$)	23
Furan-2-carboxilidenanilina	272 nm	7

El estudio de los datos obtenidos indica la existencia de una relación entre las intensidades de las bandas I y II y la constante dieléctrica del disolvente, en disolventes del tipo 2-a. Las absortividades molares de estas bandas disminuyen al aumentar la constante dieléctrica (Figs. 1.7, 1.8).

La explicación a las modificaciones que aparecen en el espectro de N-fenil-2-tienilmetilenimina podría hallarse en la existencia de un equilibrio entre la forma libre (XII) y solvatada (XIII) de la azometina, con el enlace sobre el átomo de nitrógeno de la base.



En la molécula solvatada entran en competición dos efectos opuestos:

1. El enlace a través del par solitario de electrones del nitrógeno que tendería a aumentar la coplanaridad de la molécula igual que ocurriría con la protonación (téngase en cuenta que ambos procesos son similares).
2. Entre la molécula de disolvente que participa en la solvatación y los átomos de hidrógeno próximos en el anillo de fenilo habría un cierto impedimento en caso de que la molécula tendiese a adoptar una configuración plana. El impedimento sería mayor cuanto más voluminoso fuese el grupo si bien son estos últimos los que tienen menor capacidad intrínseca de formar enlaces por puentes de hidrógeno.

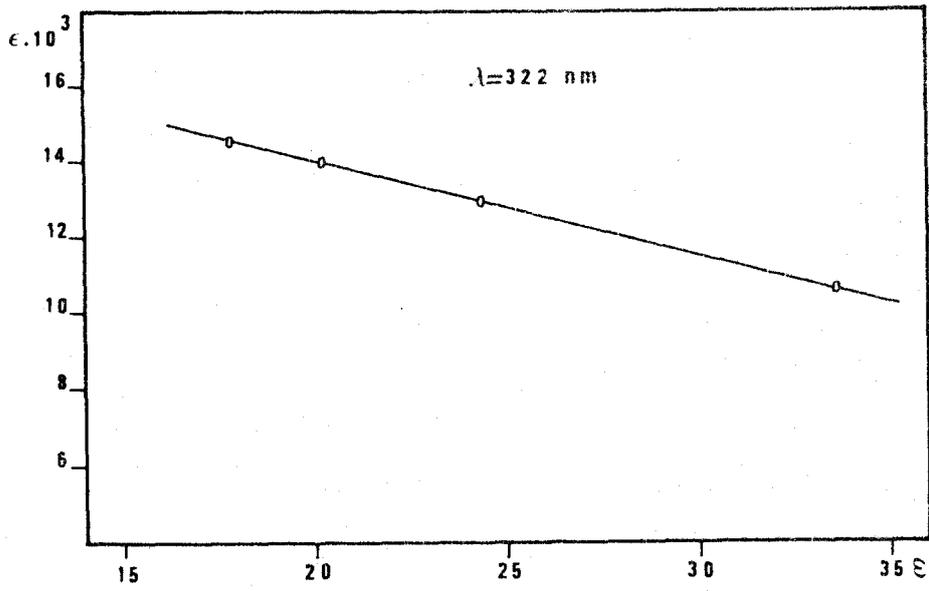


Fig. 1.7

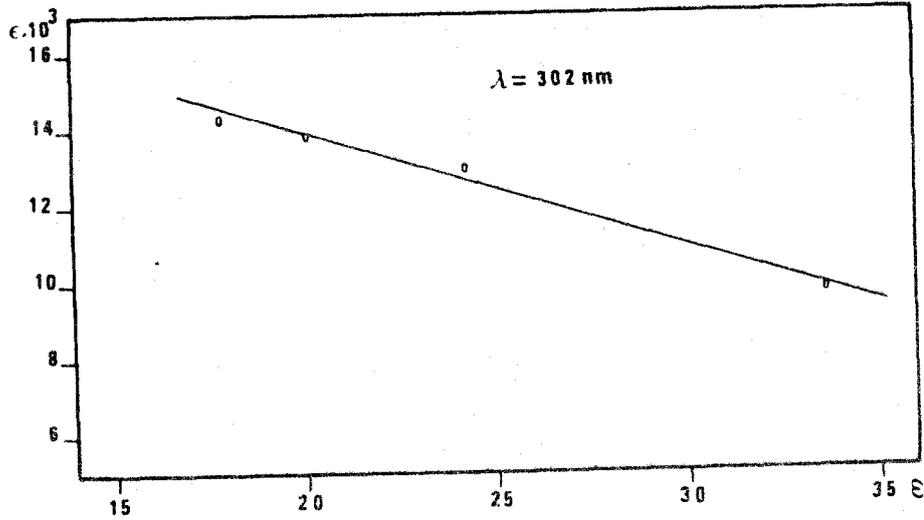
 $\epsilon = \text{cte. dielectrica}$ 

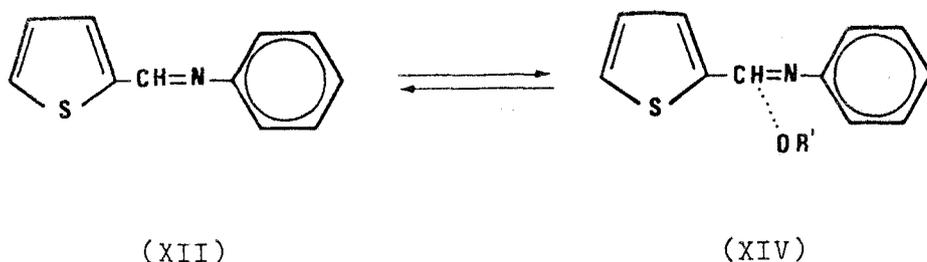
Fig. 1.8

 $\epsilon, \text{cte. dielectrica}$

Es difícil por tanto encontrar una explicación clara y satisfactoria, pero creemos que cualquier intento plausible en este sentido deberá tener en cuenta el peso de los mencionados efectos. De hecho algunos autores (67) han resaltado que la configuración estérica de la base de Schiff y posiblemente la basicidad de la amina son factores que influyen en la solvatación.

La gran modificación que tiene lugar en el espectro de la base de Schiff - en agua comparado con el de ciclohexano o incluso con los de disolventes - agrupados bajo la misma categoría se explica por la hidrólisis que sufre el compuesto. Realmente el espectro registrado una vez que se ha logrado - la solubilización de la base de Schiff trás vigorosa agitación y calentamiento corresponde al del aldehído.

En el caso de disolventes protón-aceptores se observa un aumento en la intensidad de la banda I al aumentar la constante dieléctrica del disolvente (Fig. 1.9). Capitán y Alonso (86) han atribuido las modificaciones, similares a las nuestras, que aparecen en el espectro de la 2-Piriliden-1-Naftilamina al establecimiento de un equilibrio entre las formas libre y solvatada con el enlace a través del hidrógeno azometínico. En nuestro caso - este equilibrio sería:



Cabe también la posibilidad de suponer que las modificaciones presentadas - se deban a la participación de formas iónicas de la molécula. Aunque esta - suposición no tenga mucho fundamento debido a lo improbable de la aparición de formas iónicas en la N-fenil-2-tiofenilmetilenimina, sin embargo hemos - querido descartarla totalmente. Para ello hemos registrado el espectro de la

forma catiónica (protonada) de la molécula, que logramos formar disolviendo la base de Schiff en H_2SO_4 concentrado. Dicho espectro (Fig. 1.10), que difiere totalmente del de las formas solvatadas, presenta una banda intensa - centrada a 365 nm ($\epsilon = 16875 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y una inflexión (que no llega a resolverse en banda) centrada a 300 nm ($\epsilon = 6880 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Finalmente, en la Tabla 1.5, damos las energías de formación de algunos enlaces de hidrógeno. Los valores encontrados son del orden de magnitud que cabe esperar para un enlace de esta naturaleza (87).

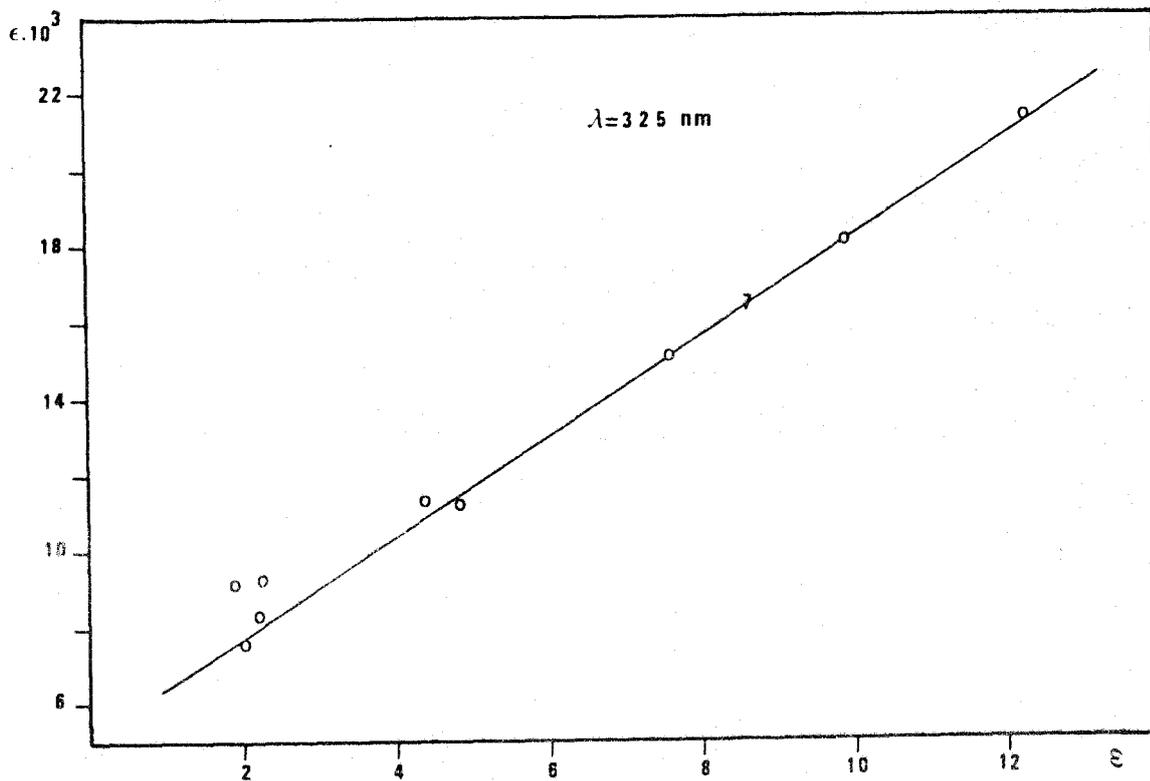


Fig. 1.9

$\epsilon = \text{cte. dielectrica}$

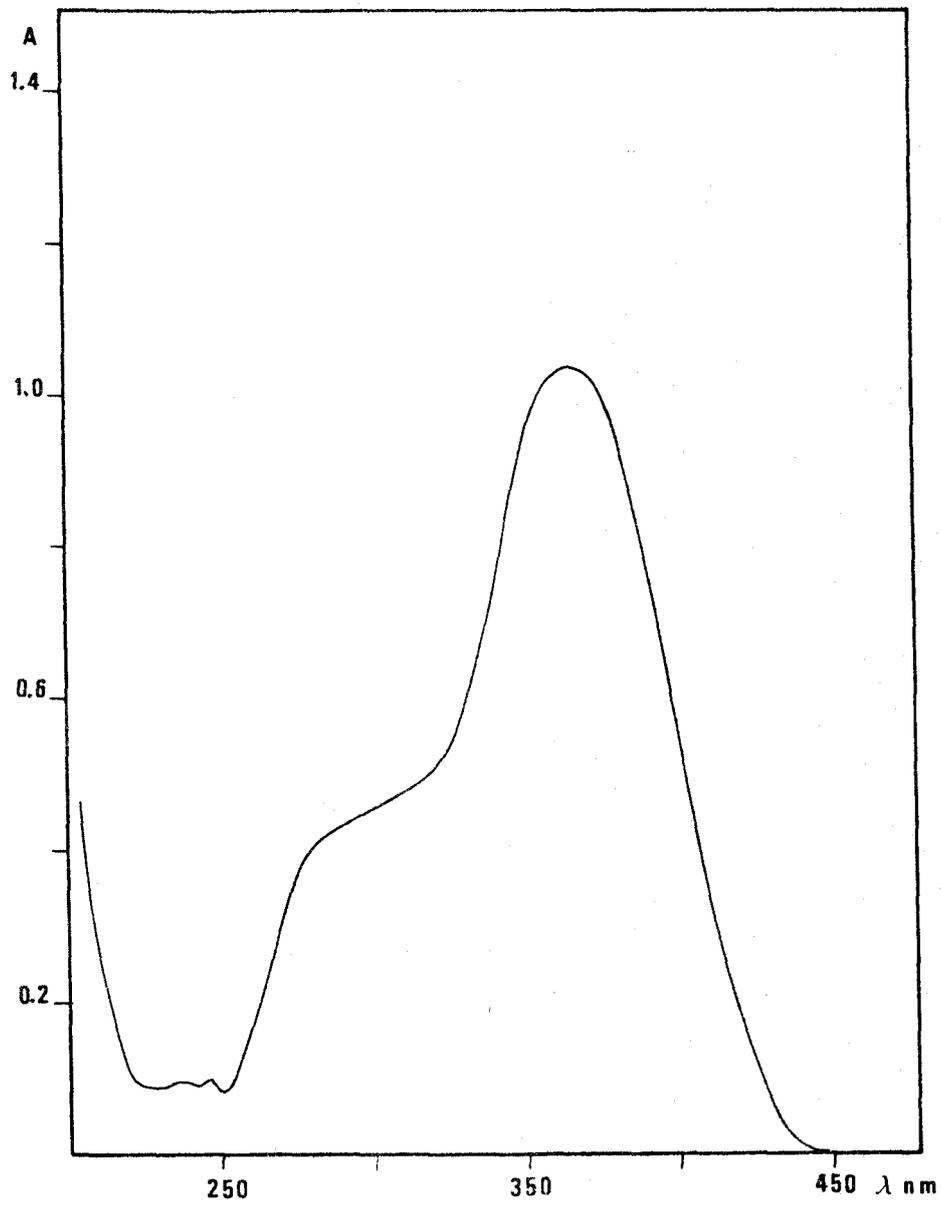


Fig. 1.10 .- Espectro de absorción de la
N-Fenil-2-tienilmetilenimina en H₂SO₄ conc.

Tabla 1.5

	Banda II			Banda I		
	λ nm	cm^{-1}	$-\Delta H^\circ$ Kcal/mol	λ nm	cm^{-1}	$-\Delta H^\circ$ Kcal/mol
Posición de la banda en disolventes inertes	292	34247	—	327	30581	—
En Metanol	303	33003	3'56	320	31250	2'10
En Piridina	—	—	—	322	31056	1'36
En N,N'-Dimetil Formamida	304	32895	3'87	317	31546	2'76

1.1.3.2. ESPECTRO DE LA N-FENIL -2-TIENILMETILENIMINA EN ETANOL-H₂O (1:1, v/v)
ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES. ESPECTROS EN FUNCION DEL pH EN MEDIO
HIDROALCOHOLICO.

El espectro de la N-fenil -2-tienilmetilenimina en cualquiera de los disolventes orgánicos puros utilizados en el estudio precedente no sufre modificación alguna a lo largo del tiempo, de lo cual deducimos que las disoluciones son estables. Sin embargo, las disoluciones en medios hidroalcohólicos, o en mezclas de un disolvente orgánico y agua, no tienen el mismo comportamiento. La proporción de agua y el pH del medio tienen una influencia decisiva que nos proponemos estudiar.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados

- Espectrofotómetros Beckman modelos DBGT y ACTA III
- pH-metro Beckman Research modelo 1019 equipado con electrodo de vidrio Beckman 393018-7u y calomelanos Beckman 39402C-4u.

Disoluciones empleadas

- Disolución $1,7 \cdot 10^{-4}$ M de N-fenil -2-tienilmetilenimina en etanol, para la realización de los espectros en medio hidroalcohólico.
- Disolución $3,35 \cdot 10^{-4}$ M de N-fenil -2-tienilmetilenimina en etanol para la realización de espectros en función del pH en medio hidroalcohólico (1:1,v/v).
- Disoluciones reguladoras (conc. 0,1 M) de diferentes valores de pH: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_3\text{PO}_4$ (pH - 12): $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{NaH}_2\text{BO}_3$ (pH 10-7,5): $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$ (pH 7,5-5,5); $\text{HCH}_3\text{COO} / \text{NaCH}_3\text{COO}$ (pH 5,5-3).
- Disoluciones de HCl (0,1 M) y HCH_3COO (0,1 M)

Las disoluciones de la base de Schiff se prepararon en el momento de ser utilizadas con el fin de evitar su hidrólisis.

Método operatorio

En un matraz de 50 ml de capacidad se introdujeron 25 ml de la disolución etanólica $1,7 \cdot 10^{-4}$ M de la base de Schiff, se añadieron 25 ml de agua destilada, se agitó e inmediatamente se registró el primer espectro. A continuación se fueron registrando espectros en función del tiempo. Como blanco se utilizó una mezcla hidroalcohólica (1:1, v/v).

Para establecer los espectros de la base de Schiff a diferentes valores de pH se operó de la siguiente forma.

En matraces de 25 ml. de capacidad se introdujeron 2,5 ml de disolución reguladora, 10 ml de agua destilada, 7,5 ml de etanol y 5 ml de la disolución etanólica de la base de Schiff de concentración $3,35 \cdot 10^{-4}$ M. Por tanto, cada disolución tenía una concentración $6,7 \cdot 10^{-5}$ M de base de Schiff y era hidroalcohólica (1:1 v/v). Como blancos se utilizaron disoluciones que contenían 2,5 ml de la disolución reguladora correspondiente, 10 ml de agua destilada y 12,5 ml de etanol.

Los espectros se registraron en la zona 200-450 nm, con una velocidad de registro de 2 mm/s. En ningún caso el lapso de tiempo entre la mezcla de las disoluciones y el comienzo de registro fue superior a 20 s.

Resultados y discusión

El espectro de la N-fenil-2-tienilmetilenimina en medio hidroalcohólico (Fig. 1.11) presenta inicialmente las siguientes bandas: banda I a 321 nm ($\epsilon = 13863 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), inflexión a 297 nm ($\epsilon = 11994 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), banda III a 267 nm ($\epsilon = 9969 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y banda IV a 220 nm ($\epsilon = 7164 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Este espectro se modifica gradualmente a medida que aumenta el intervalo de tiempo desde la preparación de la disolución (Fig. 1.11). Los cambios observados tienen su origen en la hidrólisis que sufre el reactivo en este medio para dar los productos de partida. Así, el espectro que se obtiene finalmente corresponde al de una mezcla de tiofen-2-aldehído y anilina en-

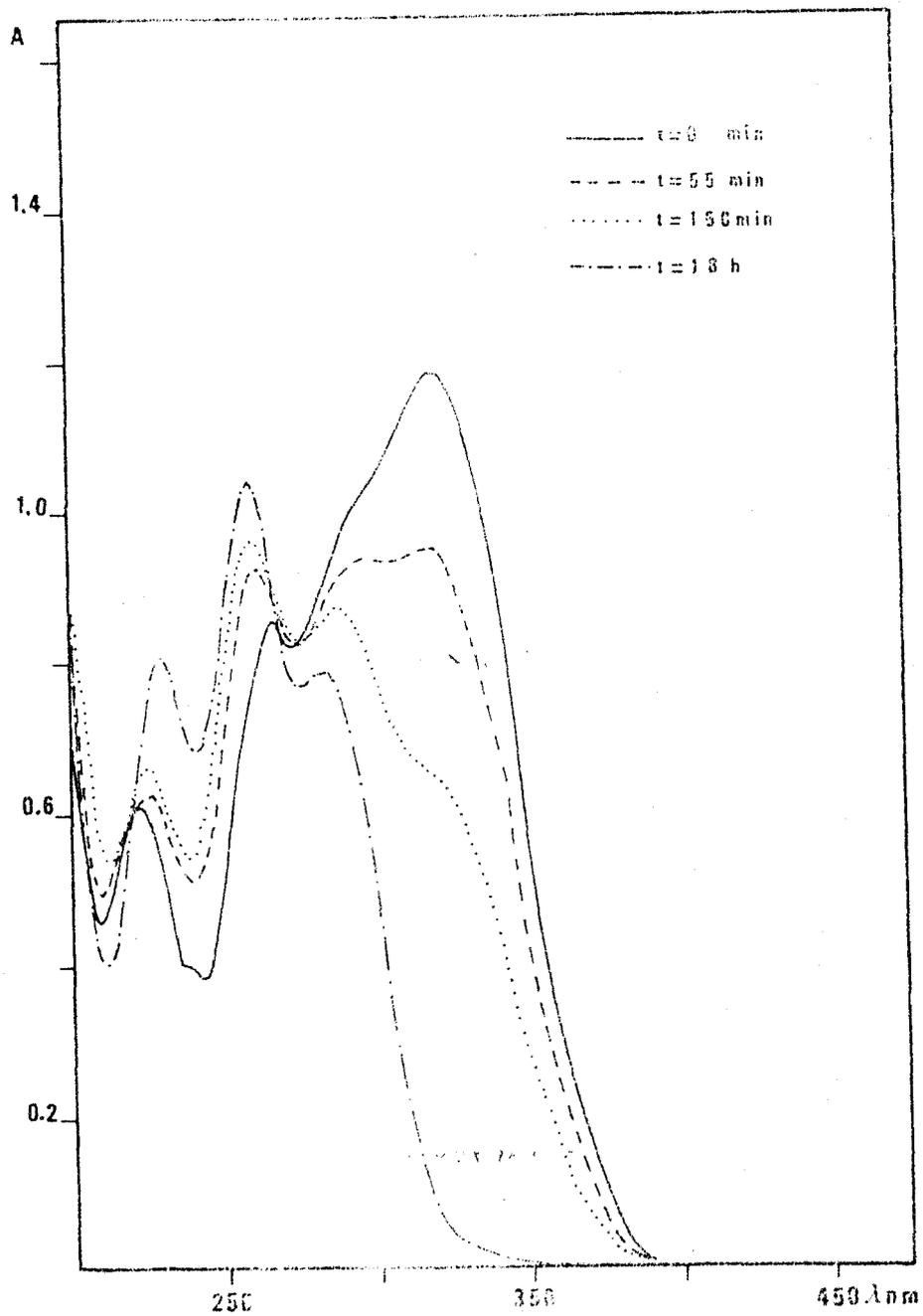
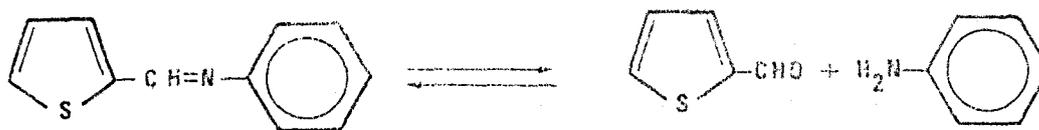


Fig. 1.1.1.1. - Espectros de absorción de la N-Fenil-2-acrilacetiminina en función del tiempo. (Conc. de base de Schiff, $8,5 \cdot 10^{-5}$ M ; Medio, Etanol-Agua 1:1 v/v).

el mismo medio.

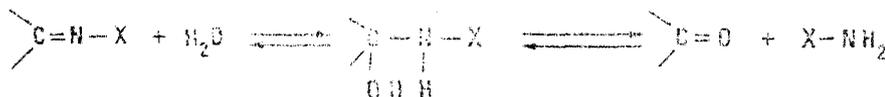


(XII)

El fenómeno de la rotura o escisión hidrolítica del grupo $>C=N-X$ viene siendo estudiado desde los años 50 (88 - 93) debido a su importancia en los diversos campos en que se presenta (94 - 102).

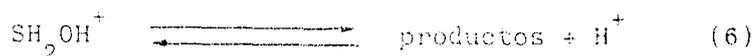
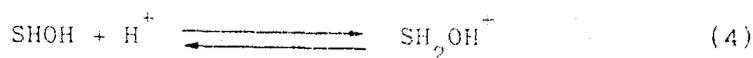
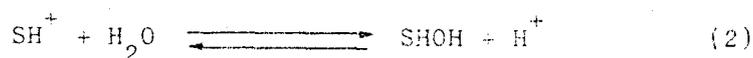
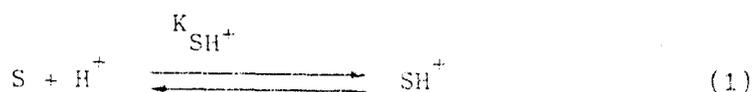
En los últimos años la elucidación del mecanismo de esta reacción ha atraído la atención de los investigadores. A este respecto destacamos los importantes trabajos de Layer (2), Capon (103), Jencks (5), Bruylants (19) y Hammett (104).

Según se desprende de los estudios antes citados, la hidrólisis del grupo imina tiene lugar en dos etapas via formación de un intermediato tetraédrico - carbinolamina.



Este producto intermediato es inestable y sólo ha podido aislarse en casos muy raros (105-106). Su existencia ha sido demostrada polarográficamente en la hidrólisis de la bencilidenamina (88). Sin embargo no ha sido confirmada espectrofotométricamente ni en la hidrólisis ni en la formación de bases de Schiff (107 - 111).

La elucidación del mecanismo de hidrólisis requiere el conocimiento de la variación de la velocidad del proceso con el pH. En bases de Schiff derivadas de aminas aromáticas se ha encontrado una dependencia directa de la velocidad de hidrólisis con la concentración de iones hidróxilo a pH muy básicos (pH 9-14), una zona de pH intermedios en que la velocidad es independiente del pH, y un descenso lineal de la velocidad con la acidez en la región fuertemente ácida ($H_0 < 0$). El mecanismo propuesto comprende seis etapas y deriva en una ecuación cinética de cierta complejidad.



El estudio de los espectros de la N-fenil -2-tienilmetilenimina a diferentes valores de pH (Fig.1.12) revela lo siguiente:

- En medios básicos, (pH 12,7 - 7,55) el espectro de la base de Schiff es independiente del pH. En estos medios hemos observado, al menos de forma cualitativa, una cierta estabilidad de la base de Schiff.

- En medios neutro y ácidos, la hidrólisis del compuesto es tan intensa que no se logra establecer un equilibrio del tipo (1), por lo que no nos ha sido posible determinar el pK_a de disociación del ácido conjugado de la base de Schiff. (Los espectros de la base de Schiff en medios ácidos -Fig.1.12 no presentan semejanza alguna con el de la forma protonada, Fig.1.10 sino que muestran una progresiva descomposición del reactivo al aumentar la acidez). A pH = 3,8 el espectro registrado corresponde exactamente al de una mezcla de -

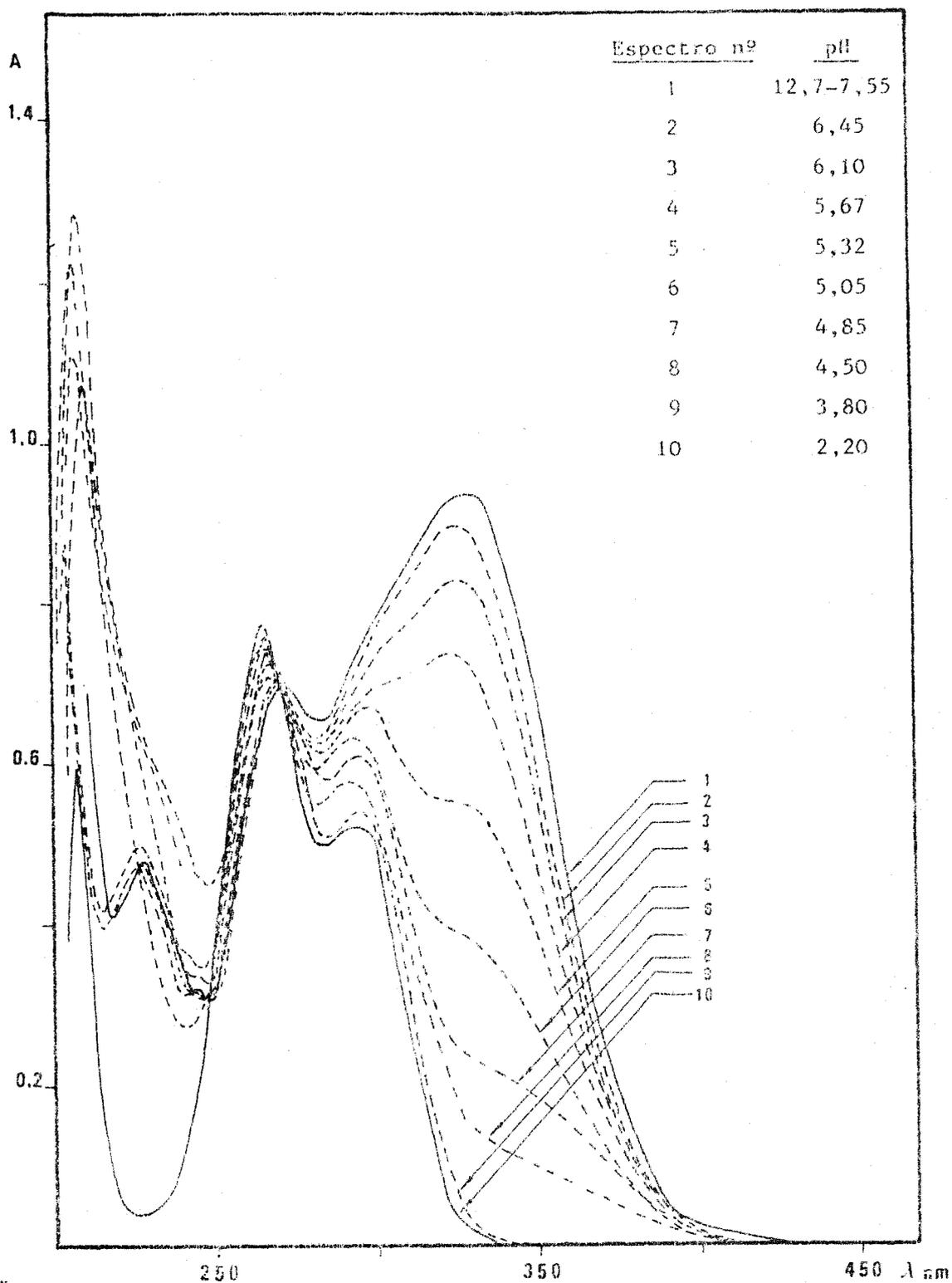


Fig. 1.12 .- Espectros de absorción de la N-Fenil-2-tienil-metilenimina en función del pH.
(Medio Etanol-Agua 1:1 v/v).

2-tiofencarboxialdehído y anilina en $6,7 \cdot 10^{-5}$ M. Esto nos hizo desistir de iniciar un estudio tendente a dilucidar el estudio del mecanismo por el que transcurre la hidrólisis de la N-fenil-2-tienilmetilenimina.

Es interesante destacar, sin embargo, que la existencia del punto isobéstico, muy bien definido, a 270 nm, es un indicio de que no hay acumulación de productos intermedios entre la base de Schiff y el aldehído y la amina resultantes en la hidrólisis (68,107). Esto sugiere que la etapa determinante de la velocidad en el proceso de hidrólisis de la N-fenil-2-tienilmetilenimina es la de formación del intermediato carbinolamina.

1.1.3.3. ANALISIS TERMICOCondiciones experimentales

Las curvas ATG y ATD se establecieron empleando termopares Pt/Pt-Rh huecos, cilindricos de 5 mm de diámetro en bloque de inconel y se operó a una velocidad de calentamiento de aproximadamente $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La sensibilidad para el ATD fue $100\ \mu\text{V}$. Se trabajó en atmósfera estática de aire utilizando como material de referencia para el ATD alúmina calcinada. La cantidad de muestra usada para realizar el análisis fue de 5,37 mg.

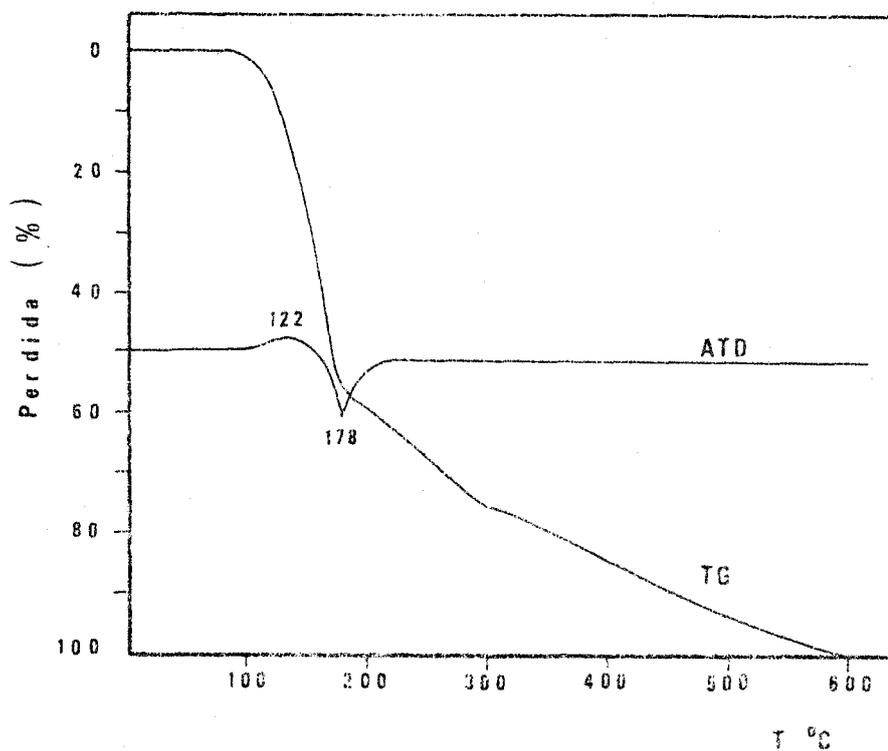


Fig. 1.15 .- ATD y ATG de la N-Fenil-2-tienilmetilenimina

Resultados y discusión

Son muy escasos los datos existentes acerca del comportamiento térmico de las bases de Schiff y estos son producto de anteriores estudios realizados en este Laboratorio. De entre las bases de Schiff ya analizadas la Pirilidenanilina y la 2-Piriliden-1-naftilamina son, desde el punto de vista estructural, las más similares a la que estamos estudiando. Estos compuestos son térmicamente poco estables y a partir de $100-120^{\circ}\text{C}$ comienzan a volatilizarse rápidamente concluyendo este proceso a $210-250^{\circ}\text{C}$ (112,113). Sin embargo el comportamiento térmico de la N-fenil-2-tienilmetilenimina es algo diferente. Hasta 100°C el compuesto es estable, y a partir de esta temperatura comienza una rápida descomposición (Fig. 1.13). Entre 160 y 197°C se observa un efecto endotérmico en la curva ATD (máximo del efecto endotérmico a 178°C) que va acompañado de una pérdida de masa próxima al 58%. Este proceso podría deberse a una rotura de la molécula y volatilización del componente bencénico, el más voluminoso (p.m. teor. 58,62%). Por falta de la instrumentalización pertinente no hemos podido comprobar esta hipótesis. No excluimos, por ello, el que pudiese tener lugar otro tipo de proceso.

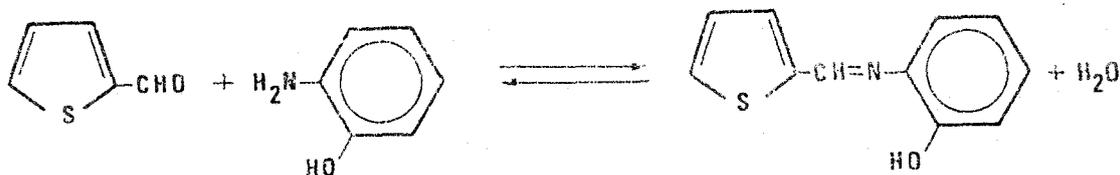
A partir de 200°C tendría lugar la volatilización del resto formado en el proceso anterior. Finalmente, a una temperatura próxima a 600°C el compuesto se ha destruido totalmente sin dejar residuos carbonosos.

1.2. SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA N-2-HIDROXIFENIL - 2'-TIENILMETILENIMINA.

1.2.1. SINTESIS

Este compuesto ha sido preparado con anterioridad a nuestro estudio en diversas ocasiones (21,114-117). En todos los casos el método seguido consistió en calentar a reflujo una mezcla de proporciones adecuadas del aldehído y la amina en un disolvente orgánico (benceno, etanol...), y posteriormente enfriar la mezcla de reacción para que cristalizara la base de Schiff.

La reacción que tiene lugar es una condensación entre el 2-tiofencarboxialdehído y el o-aminofenol.



(XV)

El procedimiento que hemos empleado para la preparación de esta base de Schiff es el siguiente: Se mezcla una disolución de 2,2 g de o-aminofenol ($2 \cdot 10^{-2}$ moles) en 20 ml etanol con otra de 2 ml (2,24 g) de 2-tiofencarboxialdehído ($2 \cdot 10^{-2}$ moles) en 10 ml de etanol. La mezcla se mantuvo a reflujo durante dos horas. Posteriormente dejamos que la mezcla de reacción alcanzase la temperatura ambiente y entonces añadimos lentamente y agitando continuamente agua destilada enfriada a 5°C , observándose la aparición de un precipitado cristalino de color amarillo. Tras enfriar en refrigerador durante una hora, filtramos el precipitado y lo purificamos por recristalización disolviendo en el mínimo volumen de etanol caliente y añadiendo agua destilada. El producto después de filtrado se guardó, durante una noche, en desecador a vacío en presencia de CaCl_2 y H_2SO_4 .

Una vez seco el compuesto es cristalino y de color amarillo.

El rendimiento obtenido por término medio en las diversas ocasiones en que ha sido preparado fue del 65%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 64,70; H, 4,36; N, 6,71; S, 15,70. Calculado para $C_{11}H_9NOS$:
C, 65,02; H, 4,43; N, 6,89; S, 15,76.

Punto de fusión

30-31°C que está en completo acuerdo con los valores encontrados en bibliografía: 31°C (21), 79,5-81,5°C (114) y 80-81°C (115).

1.2.2. IDENTIFICACION

La identificación del compuesto obtenido se realizó mediante espectrometría-RMN, IR y de masas.

1.2.2.1. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Registramos el espectro del compuesto en Cl_3CD usando la señal del tetrametil silano (TMS) como referencia.

Con los resultados obtenidos, Fig. 1.14, y teniendo en cuenta la fórmula del compuesto podemos hacer las siguientes asignaciones:

La señal del protón imínico aparece en forma de un singlete a 8,6 ppm.

Las señales de los protones tiofénicos y fenílicos aparecen en la región 6,7-7,15 ppm.

La señal del hidrógeno del grupo OH aparece en la región 7,0-7,4 ppm como pusimos de manifiesto por cambio con agua deuterada.

La curva de integración es correcta.

Las asignaciones realizadas están de acuerdo con las encontradas en la bibliografía para otras o-hidroxi bases de Schiff (51-53, 118-121).

El gran desplazamiento de la señal del protón fenílico a campos más altos pone de manifiesto la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte.

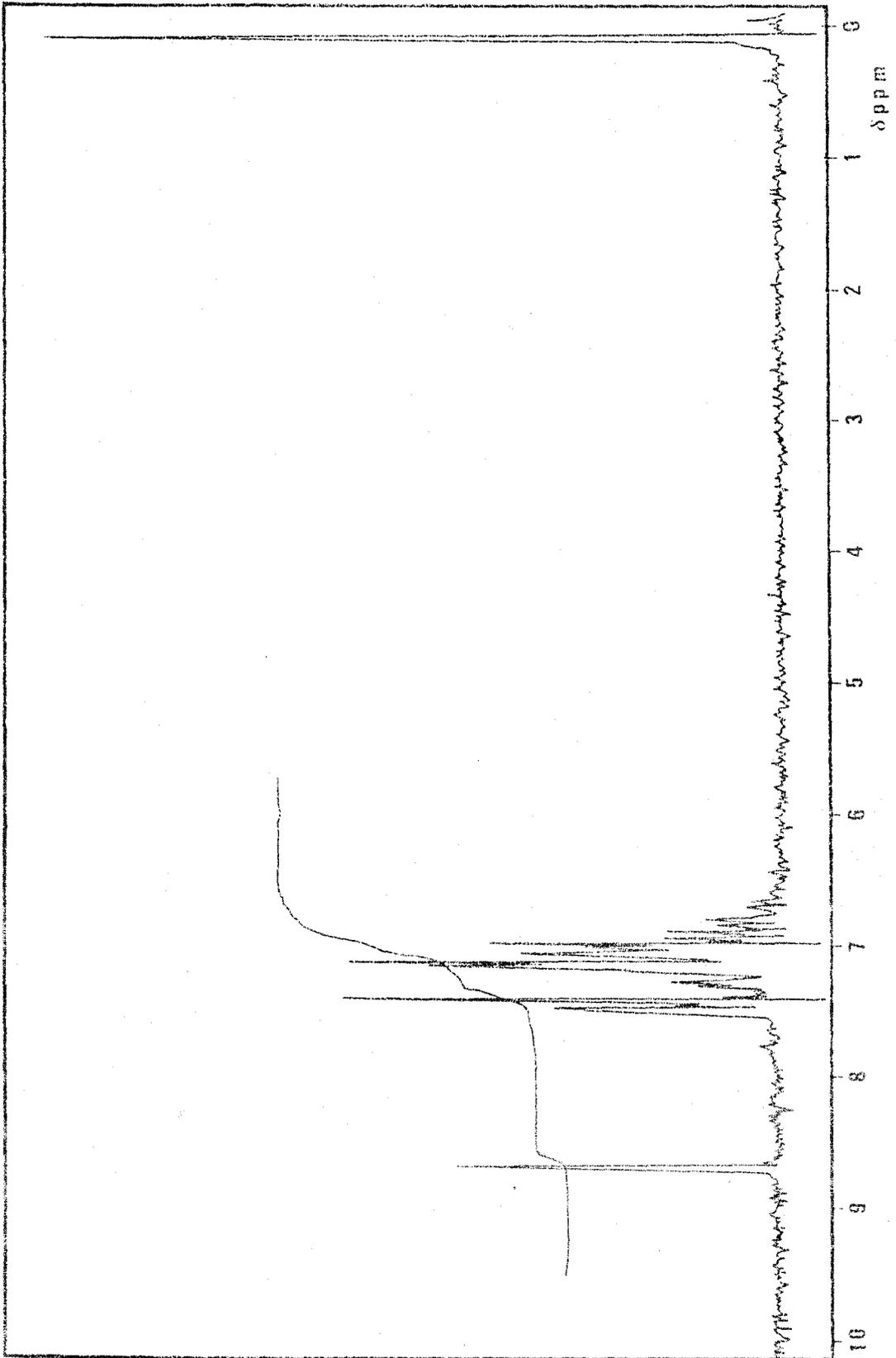


Fig. 1.14 .- Espectro de RMN de la N-2-Hidroxifenil-2'-Tienilmetilenimina

1.2.2.2. ESPECTRO INFRARROJO

Se registró en pastilla de KBr en la región $4000-250\text{ cm}^{-1}$. En la Fig. 1.15 se muestra el espectro obtenido y en la Tabla 1.6 se recogen las bandas más significativas y sus asignaciones.

Creemos oportuno, no obstante, hacer los siguientes comentarios:

La banda fuertemente difusa que aparece en la región $3300-2700\text{ cm}^{-1}$ la hemos asignado a la vibración de tensión del grupo O-H enlazado intramolecularmente al nitrógeno de la agrupación C=N. Esta asignación es totalmente concordante con las realizadas en otros o-hidroxianilos (49, 51, 52, 53, 118-127). Su naturaleza pone de manifiesto la existencia de un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular (128).

Con objeto de determinar de una forma más precisa la posición y extensión de esta banda que en el espectro del sólido es difícil determinar, hemos registrado el espectro IR de una solución de N-2-hidroxifenil -2-tienilmetilenimina en Cl_4C .

En la Fig. 1.16 hemos representado la zona $4000-2700\text{ cm}^{-1}$ en donde se aprecia más claramente la banda $\nu_{\text{O-H}}$ enlazado.

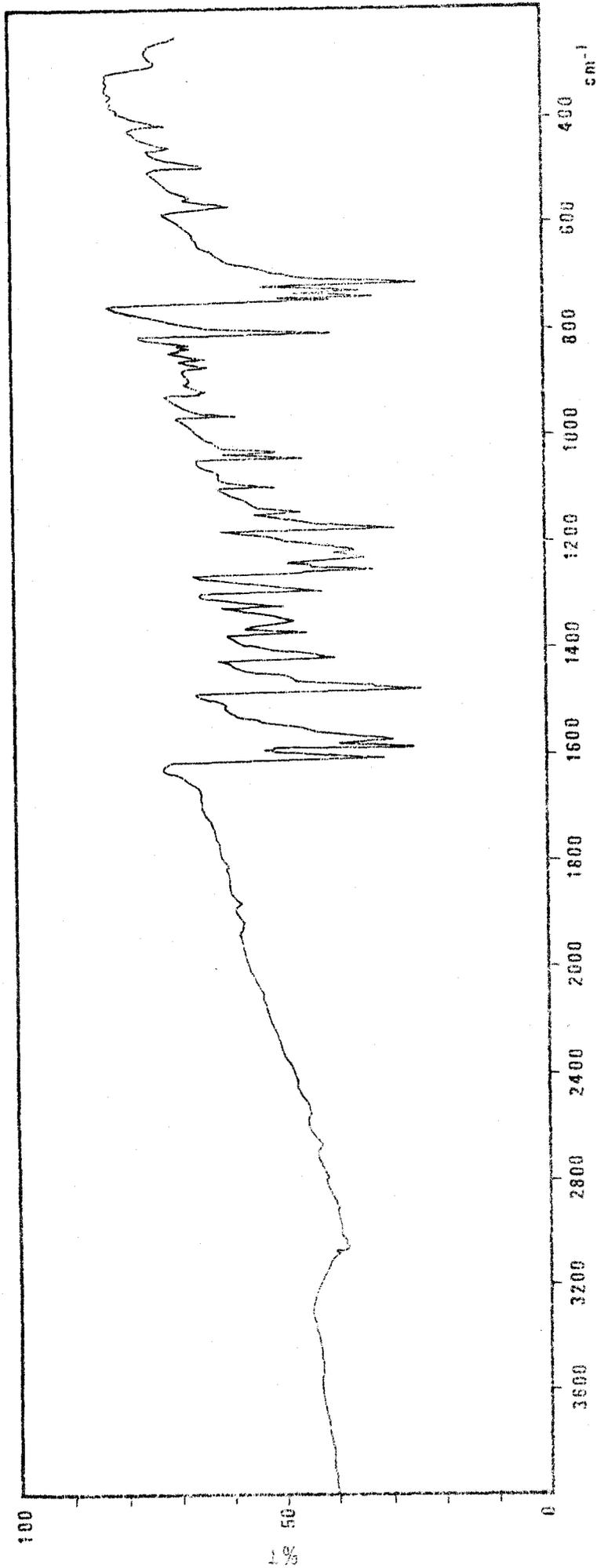


Fig. 1.15 .- Espectro IR de la N-2-Hidroxifenil-2'-Tienilmetilenimina

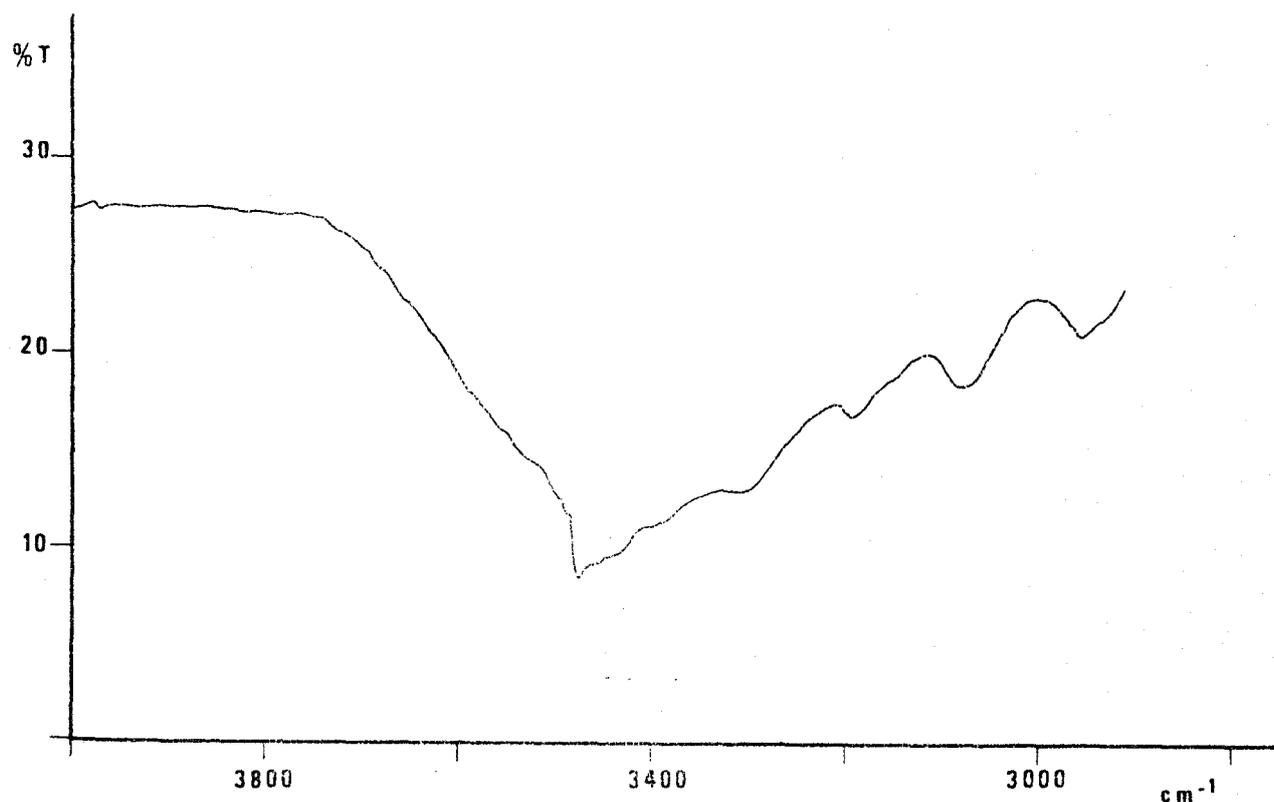


Fig. 1.16

La posible formación del enlace O-H... electrones π del grupo C=N queda descartada al no detectarse ninguna banda aguda hacia 3550 cm^{-1} , como sería de esperar según los estudios realizados en otras bases de Schiff con un grupo OH en posición orto.

Las bandas $\nu_{\text{C-H}}$ y $\nu_{\text{=CH}}$ son difíciles de detectar al presentarse en la misma zona que $\nu_{\text{O-H}}$ y quedar oscurecidas por esta. No obstante creemos que en el espectro en Cl_4C (Fig.1.17) se aprecian algo más claramente.

Las bandas situadas a 1262 y 1293 cm^{-1} las hemos atribuido a $\nu(\text{V-O})$ y $\nu(\text{C-N})$ amínicas, respectivamente, por comparación con los espectros de los complejos de la base de Schiff y en base a los datos encontrados en bibliografía (51,52, 120,125,127).

Tabla 1.6

Bandas de absorción IR de la N-(2-hidroxifenil)-2-tienilmetilenimina

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3260 - 2700 vb	$\nu(\text{O-H})$ enlazado (Enlace de hidrogeno intramolecular)
3080 w 3060 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1612 s	$\nu(\text{C=N})$ azometínico
1590 s 1575 s 1474 s	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos
1422 m	$\delta(=\text{CH})$ en el plano
1293 m	$\nu(\text{C-N})$
1262 m	$\nu(\text{C-O})$
1230 m 1220 m	
1173	$\delta(\text{C=C})$ aromáticos en el plano
818 s	Vibraciones esqueleto anillo de tiofeno y $\nu(\text{C-H})$ fuera del plano
757 m 748 s 738 m 722 s	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano

1.2.2.3. ESPECTRO DE MASAS

El registro se realizó por introducción de la muestra disuelta en eter etílico. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: energía de los electrones de bombardeo, 70 eV; temperatura de inyección directa, 140°C; velocidad de barrido 20 VAM/s.

En la Tabla 1.7 se reúnen los valores m/e correspondientes a los picos más importantes, así como su abundancia relativa.

De entre los datos anteriores destacamos: a) la aparición del ión molecular (m/e = 203) que si bien no es el pico base presenta una señal muy intensa (97%); b) la aparición del pico correspondiente a $(M^+ - 1)$ (90%); c) la aparición de los picos $(M^+ + 1)$ y $(M^+ + 2)$ con intensidades relativas comparables y el pico de m/e = 45 correspondiente a HCS^+ , indicativos todos ellos, de la presencia de azufre en la molécula (58,59).

Tabla 1.7

m/e	Abundancia relativa (%)	m/e	Abundancia relativa (%)
203	97	95	17
202	90	93	33
186	11	91	24
173	12	84	50
170	22	78	16
158	5	70	22
147	11	69	19
140	10	65	78
130	12	64	28
120	61	63	33
119	50	58	20
110	44	53	22
106	3	52	33
101	17	51	39
97	24	45	44
96	17	39	100

1.2.3. PROPIEDADES DE LA N-2-HIDROXIFENIL -2'-TIENILMETILENIMINA

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICOAparatos

Los aparatos utilizados en la realización de este estudio son los mismos que empleamos en el estudio espectrofotométrico de la N-fenil -2'-tienilmetilenimina (ver pág. 52).

1.2.3.1. ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE LA N-2-HIDROXIFENIL -2'-TIENILMETILENIMINA

Disoluciones empleadas

- Disoluciones $7,6-8,6 \cdot 10^{-4}$ M de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en cada uno de los disolventes utilizados.
- Disolución 0,08 M de etóxido sódico preparada disolviendo sodio metálico en etanol absoluto.

Método operatorio

Se prepararon disoluciones $7,6-8,6 \cdot 10^{-5}$ M de la base de Schiff por dilución de las más concentradas con los respectivos disolventes.

Los espectros, que se reúnen en las Figs. 1.17 y 1.18, se registraron en la zona de 200-500 nm de longitud de onda y frente a blancos que eran los respectivos disolventes. La velocidad de registro fue en cada caso de 2nm/s.

Resultados y discusión

En la Tabla 1.8 hemos resumido las características más importantes de los espectros de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en cada uno de los disolventes utilizados.

La interpretación que hemos dado a las bandas que aparecen en los espectros es la siguiente:

BANDA I

Está determinada por pasos electrónicos en toda la cadena de enlaces conjugados (banda conjugación K). El fuerte enlace de hidrógeno intramolecular existente entre el nitrógeno azometínico y el hidrógeno del grupo o-OH causa una coplanaridad forzada de la molécula lo que facilitaría la deslocalización electrónica.

Esta banda se desplaza batocrómicamente en los espectros de las formas iónicas de la molécula (Tabla 1.8., Figs. 1.19, 1.20) y en los espectros de los complejos. Este desplazamiento va acompañado de una disminución de intensidad en las sales sódicas.

BANDA II

Surge como consecuencia de una transición de electrones que en su deslocalización abarcan al núcleo tiofénico aromático y electrones π del doble enlace C=N.

BANDA III

Es consecuencia de una excitación local del anillo de tiofeno.

BANDA IV

Es debida a transiciones electrónicas en el anillo de benceno. Probablemente se trata de una transición $\phi-\phi^*$ de un orbital enlazante altamente localizado a un orbital antienlazante altamente localizado. Jaffe y col. (129) han asignado a transiciones de este tipo una banda que aparece a 220 nm en los espectros del estilbena, azobenceno y bencilidenoamina, y han comprobado que no sufre modificación alguna al cambiar la naturaleza del grupo enlazado entre los anillos.

BANDA V

La situación de esta banda, así como la aleatoriedad de su intensidad y presencia hacen muy difícil su asignación en nuestro estudio.

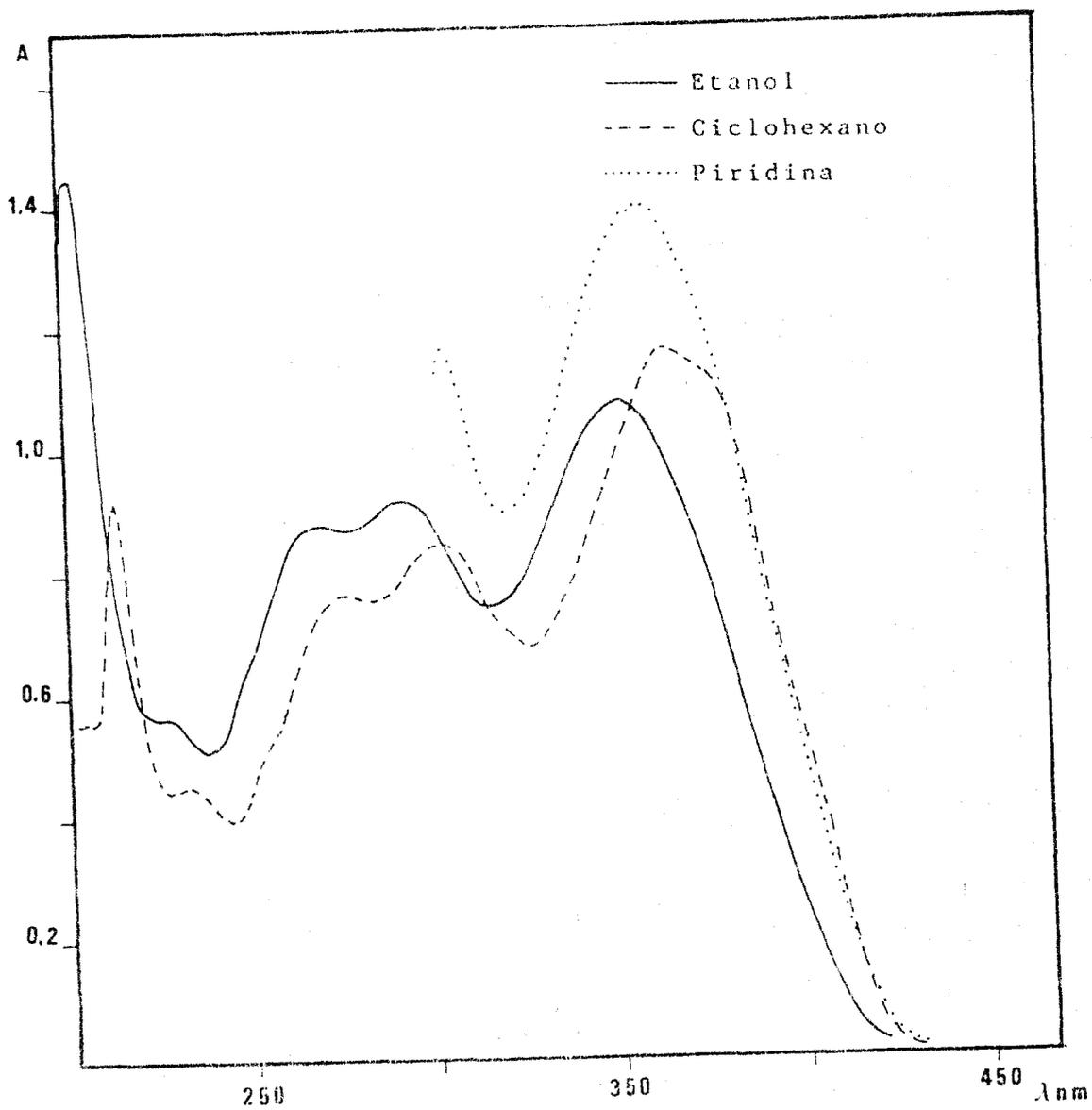


Fig. 1.17 .- Espectros de absorción UV-VIS de la
N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina

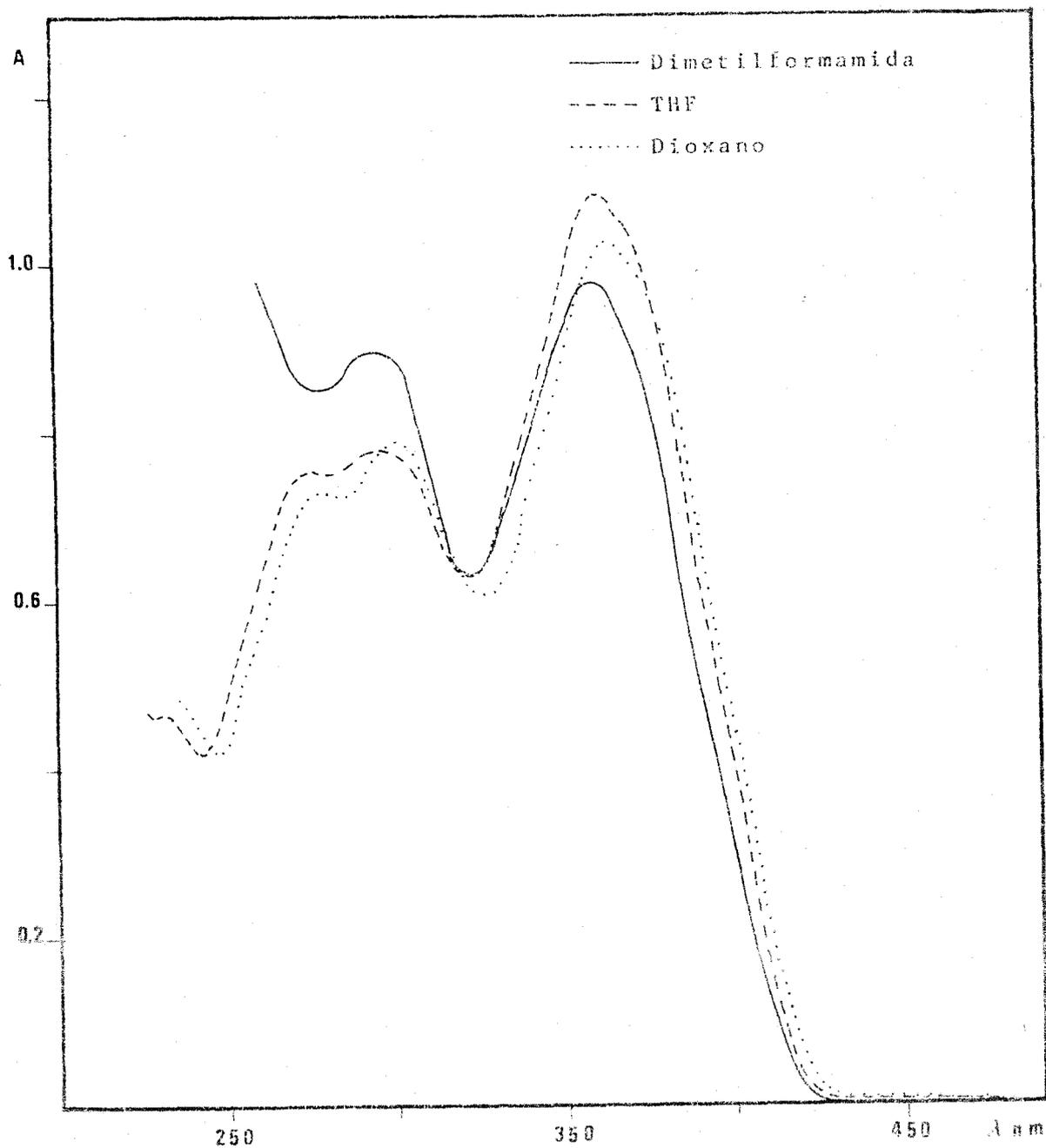


Fig. 18 .- Espectros de absorción UV-VIS de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en diversos disolventes

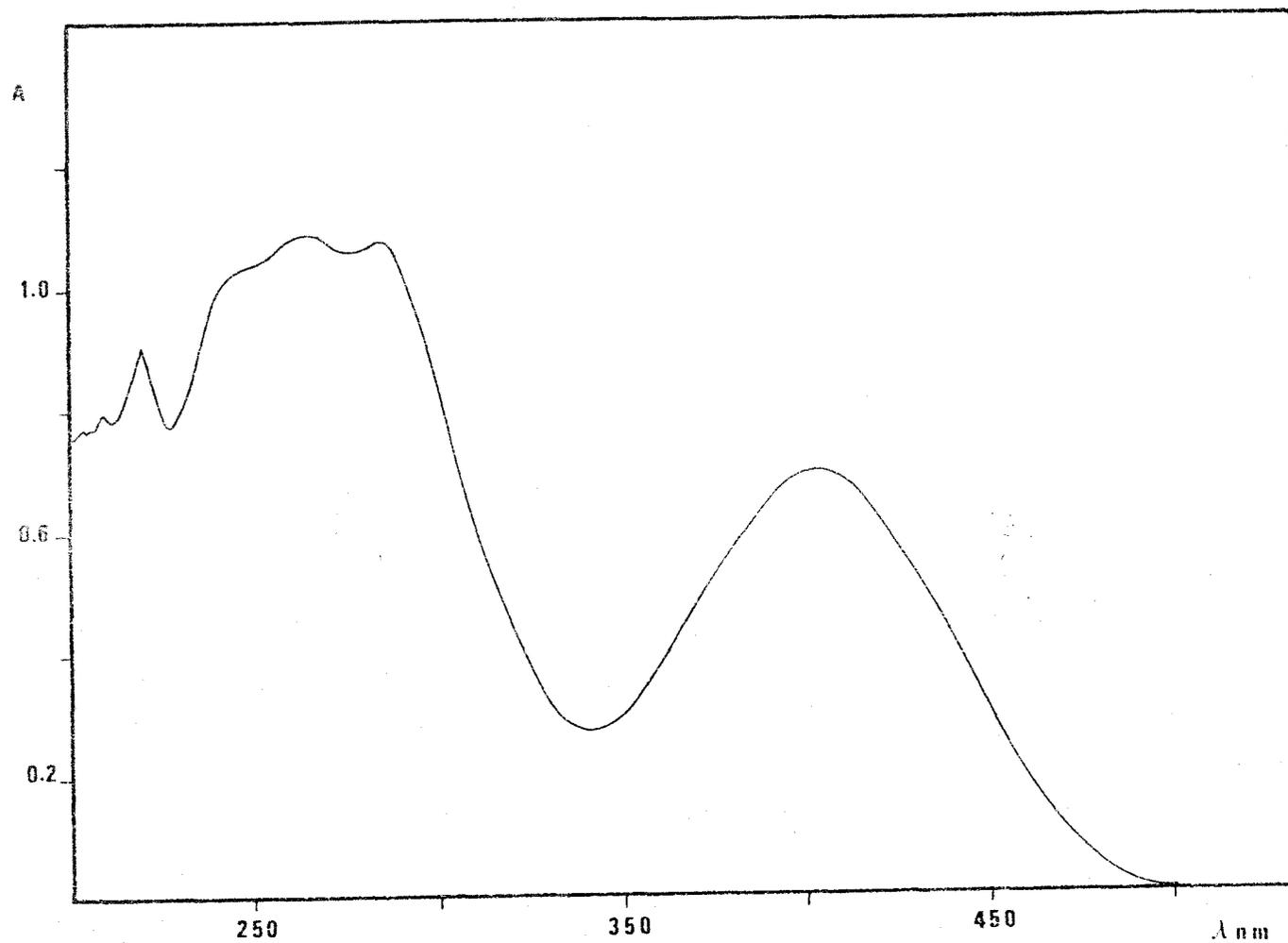


Fig. 1.19 .- Espectros de absorción de la N-2-hidroxifenil-2'-tienil-metilenimina en Etoxido sodico (Conc. de Na, 0'08 M)

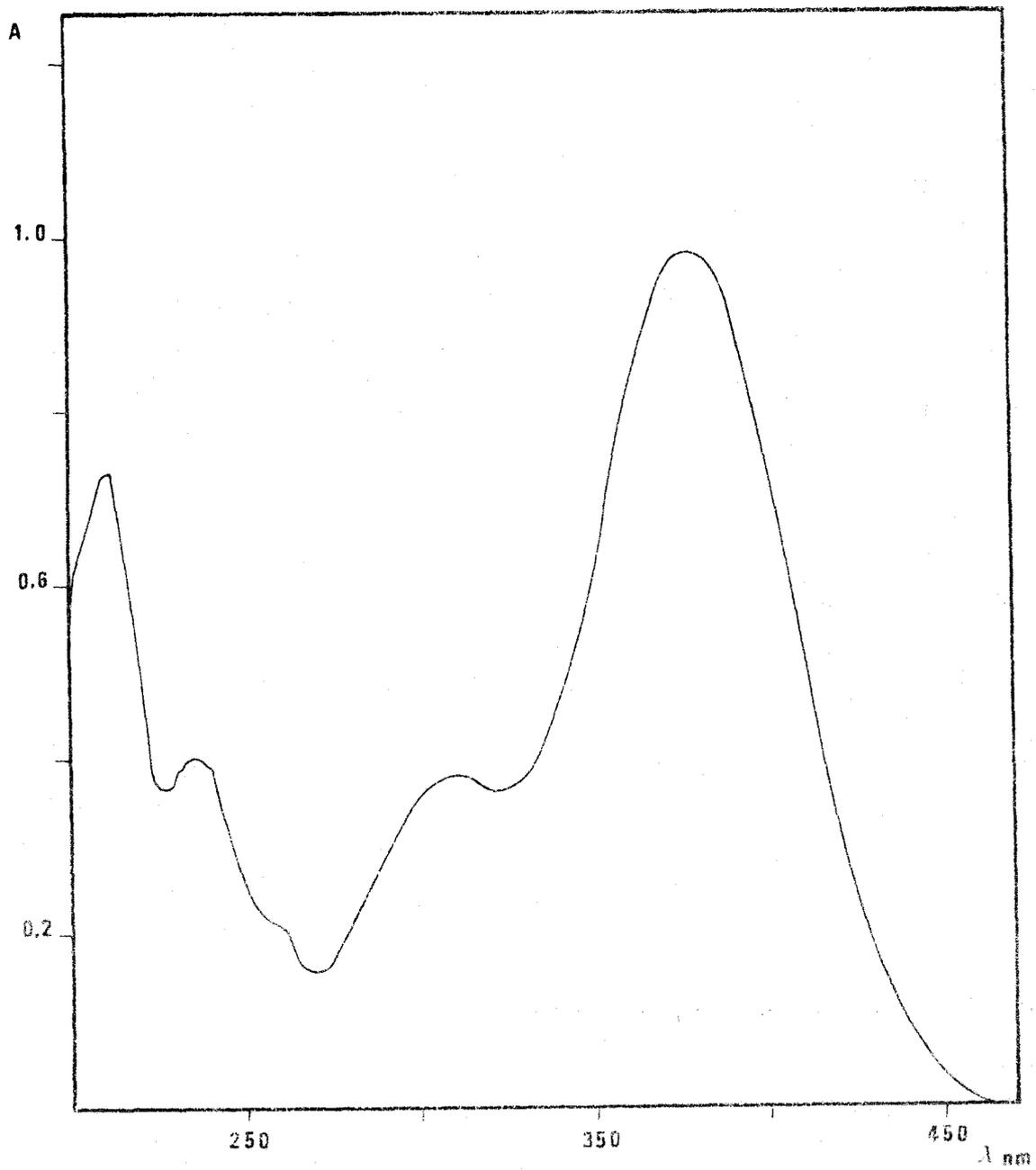


Fig. 1.20 .- Espectro de absorción UV-VIS de la N-2-hidroxi-fenil-2'-tienilmetilenimina en H₂SO₄ Conc.

Tabla 1.8

Datos Espectroscopicos de la N-2-Hidroxifenil-2'-Tienilmetilenimina en diversos disolventes

Disolvente	Banda I		Banda II		Banda III		Banda IV		Banda V	
	λ (nm)	ϵ l/molcm	λ (nm)	ϵ l/molcm	λ (nm)	ϵ l/molcm	λ (nm)	ϵ l/mol.cm	λ (nm)	ϵ l/molcm
Ciclohexano	373	13975	303	10475	273	9400	234	5475	213	11275
n-Hexano	369	14086	301	10025	277	9010	237	4695	-	-
Dioxano	365	13198	303	10152	277	9518	-	-	-	-
Cloroformo	365	18528	304	12056	277	11920	-	-	-	-
THF	360	13960	295	10152	275	9465	-	-	-	-
Piridina	359	9667	-	-	-	-	-	-	-	-
Etanol	356	13412	294	11363	270	10938	Inf. 252 230	8113 7013	205	18075
Metanol	355	12183	294	10194	270	10533	232	5711	-	-
DMF	356	12563	293	11548	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	378	21639	310	8525	Inflex 260	4590	236	8853	212	15956
NaEtO	407	8014	288	12450	266	12620	249	11904	-	-

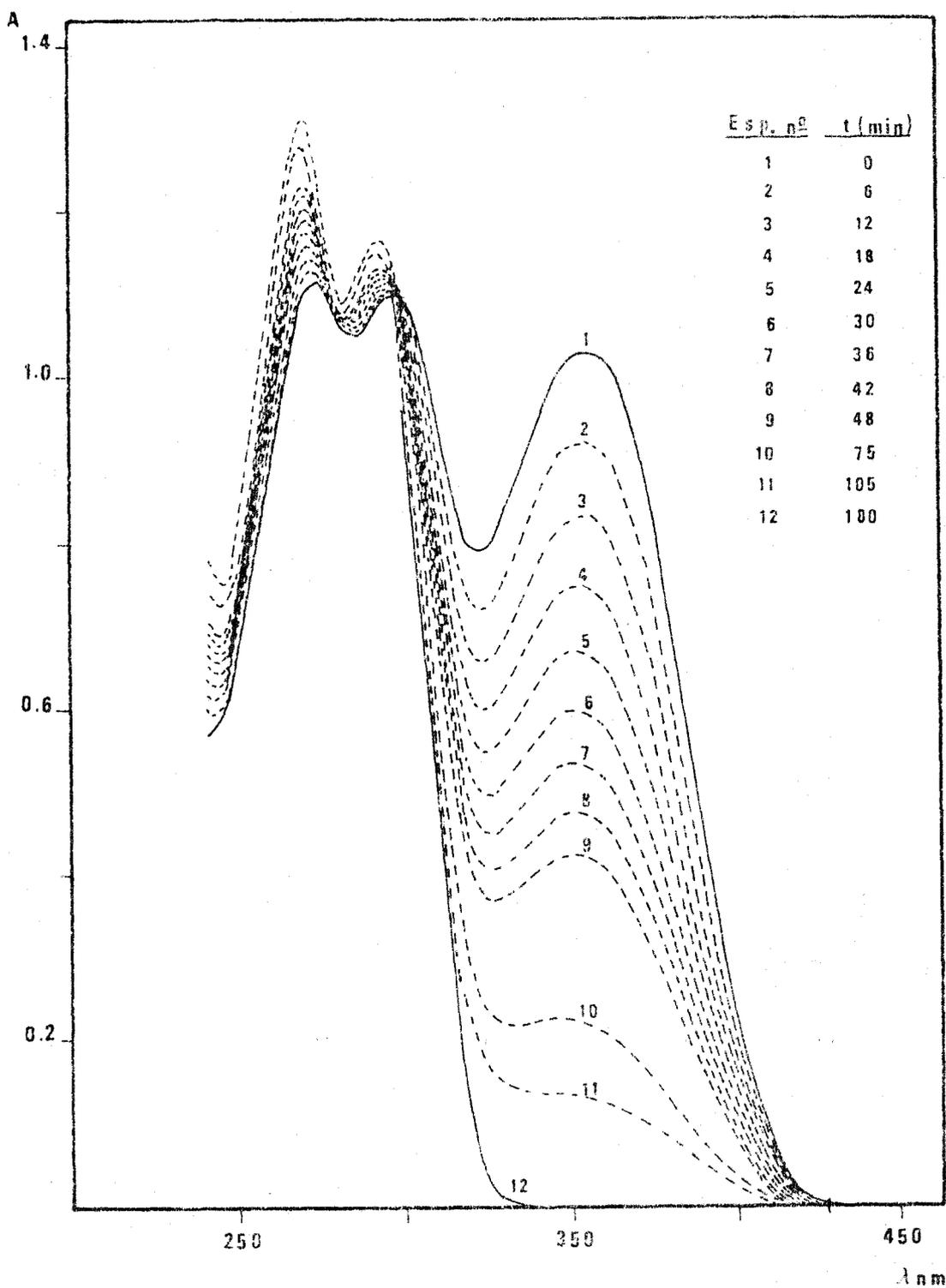


Fig. 1.21.- Espectros de absorción de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmilenimina en función del tiempo

Medio : Etanol-Agua 1:1 v/v (t : tiempo transcurrido desde la preparación de la disolución)

Las disoluciones de la base de Schiff en cualquiera de estos disolventes son estables. No ocurre igual con las disoluciones en un medio hidroalcohólico - (o en mezclas de agua con otro disolvente orgánico miscible con aquella) en donde el compuesto sufre una rápida hidrólisis (Fig. 1.21).

1.2.3.2. ESPECTROS EN FUNCION DEL pH EN DIOXANO-AGUA 50% v/v

Parte experimentalDisoluciones empleadas

- Disolución $4,08 \cdot 10^{-4}$ M de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en dioxano (purificado por destilación).
- Disoluciones reguladoras (conc. 0,1 M) de diferentes valores de pH:
 - $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4$ (pH 12): $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaH}_2\text{BO}_3$ (pH 10-7,5): $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (pH 7,5-5,5):
 - $\text{HOOC-CH}_3/\text{NaOOC-CH}_3$ (pH 5,5-3).
- Disoluciones 0,1 M de HCl y HOOC-CH_3 .

Método operatorio

En matraces de 25 ml de capacidad se introdujeron 2,5 ml de disolución tampón, 7,5 ml de agua destilada, 7,5 ml de dioxano y por último 5 ml de la disolución de base de Schiff en dioxano. Se agitaba para homogeneizar la mezcla y se registraban los espectros frente a un blanco que estaba constituido en cada caso por 2,5 ml de la disolución tampón correspondiente, 7,5 ml de agua destilada y 12,5 ml de dioxano. En todos los casos la concentración de base de Schiff fue $8,6 \cdot 10^{-5}$ M y el medio dioxano-agua al 50% v/v.

Los espectros se registraron en la región 200-450 nm y a una velocidad de registro de 2 nm/s.

Resultados y discusión

En la Fig. 1.2.2 se han agrupado los espectros de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina obtenidos a valores de pH comprendidos en la zona 13,80-7,80.

En medios muy básicos el espectro de la base de Schiff exhibe cinco bandas. - Banda I a $\lambda = 398-400$ nm ($\epsilon = 7430 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), Banda II a $\lambda = 295$ nm ($\epsilon = 13235 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), Banda III a $\lambda = 275$ nm ($\epsilon = 12475 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), Banda IV a $\lambda = 247$ nm ($\epsilon = 9926 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y Banda V a $\lambda = 223$ nm ($\epsilon = 12132 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). A medida que el pH se hace más ácido se observa un desplazamiento hipsocrómico de -

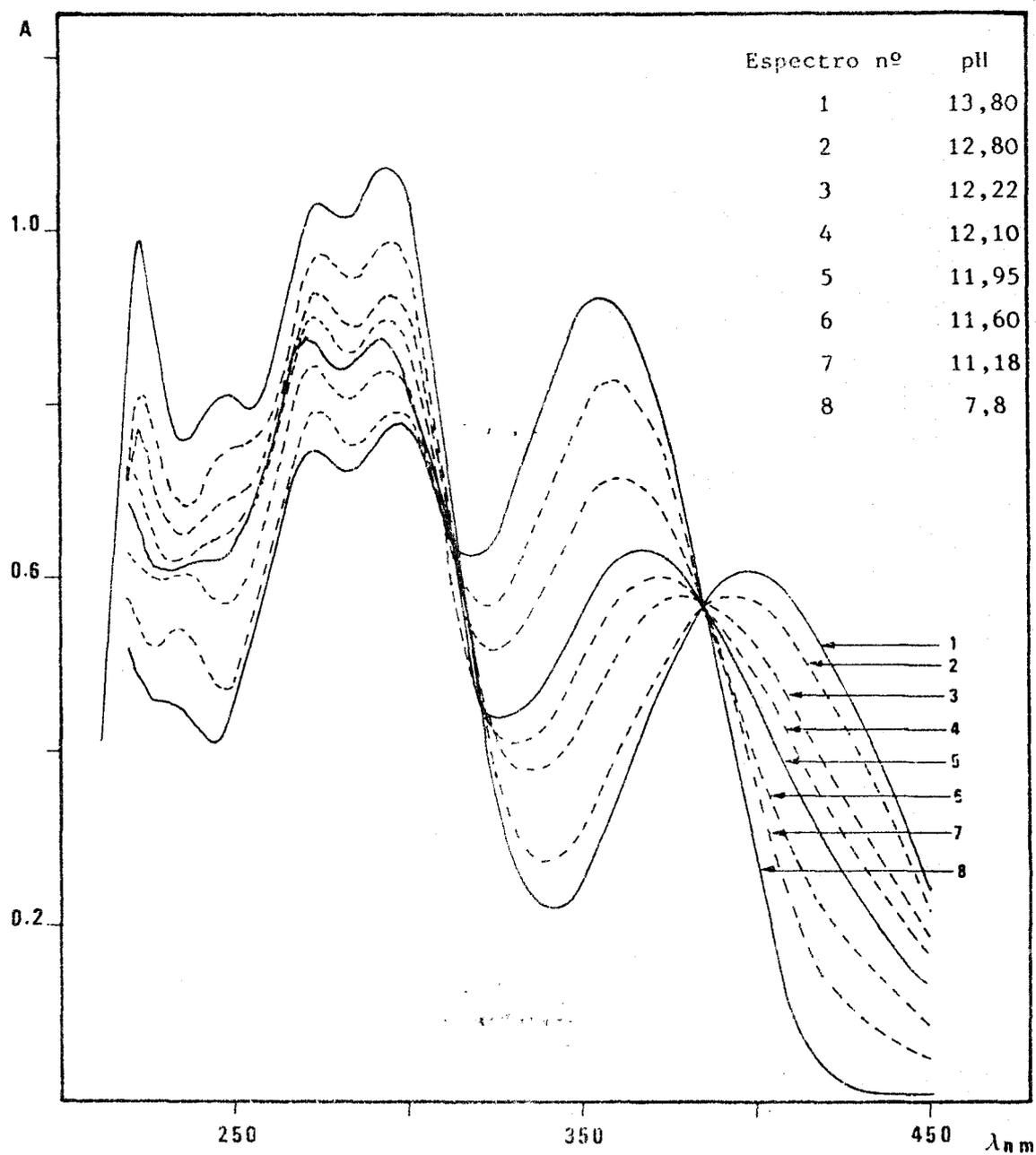


Fig. 1.22 .- Espectros de absorción de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en función del pH (Medio Dioxano-Agua 1:1 v/v)

la Banda I con un aumento progresivo en su intensidad, una disminución de intensidad de las bandas II, III y V, y la desaparición de la banda IV con formación de una nueva banda a una longitud de onda algo menor. En medios neutro o ligeramente básico, el espectro de la base de Schiff exhibe las siguientes bandas: banda I a $\lambda=355$ nm ($\epsilon=11336$ l.mol⁻¹ cm⁻¹), banda II a $\lambda=297$ nm ($\epsilon=9559$ l.mol⁻¹ cm⁻¹), banda III a $\lambda=273$ nm ($\epsilon=9192$ l.mol⁻¹ cm⁻¹), banda IV a $\lambda=237$ nm ($\epsilon=9637$ l.mol⁻¹ cm⁻¹), banda V a $\lambda=218$ nm ($\epsilon=4239$ l.mol⁻¹ cm⁻¹).

A 366 nm se detecta la presencia de un punto isobéptico muy definido que implica la existencia de un equilibrio entre las formas aniónica o desprotonada y neutra de la base de Schiff. Otro punto isobéptico a $\lambda=308$ nm aparece algo más difuso.

A partir de los espectros hemos obtenido los datos que aparecen en la Tabla 1.9., que nos han permitido hacer las representaciones A vs pH (Figs. 1.23, 1.24) y log R vs pH (Figs. 1.25 y 1.26). Los valores de pK_{OH} obtenidos aplicando los métodos de Pease y Williams (130) y Wilson y Lester (131) se dan en la Tabla 1.10. Si bien el pK_{OH} se ha determinado sin extrapolar a tiempo-cero los valores de absorbancia, el valor obtenido tiene fiabilidad suficiente puesto que la hidrólisis del compuesto es pequeña en estos medios. Creemos interesante resaltar que el alto valor de pK_{OH} , en definitiva la alta basicidad de grupo O-H, estaría justificada por el fuerte enlace de hidrógeno-intramolecular (132).

En la Fig. 1.27 se reúnen los espectros de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina a diversos valores de pH en la zona 7,55-2,85. Los cambios observados al aumentar la acidez del medio tienen su origen en la fuerte hidrólisis que sufre el compuesto. A pH= 4 desaparece la banda situada a $\lambda=355$ nm característica de la forma neutra de la base de Schiff (Ver pág. 97) y el espectro registrado corresponde al de una mezcla de o-aminofenol y 2-tiofen-carboxialdehído. Una idea, cualitativa al menos, de la velocidad de hidrólisis nos la da la rapidez de desaparición del color amarillo de la forma protonada

Tabla 1.9

pH	A	A
	$\lambda = 415 \text{ nm}$	$\lambda = 355 \text{ nm}$
13'80	0'555	0'320
13'70	0'553	0'320
13'15	0'545	0'330
12'80	0'510	0'365
12'22	0'430	0'490
12'15	0'385	0'530
12'10	0'370	0'550
12'02	0'350	0'585
11'95	0'325	0'605
11'60	0'250	0'710
11'40	0'225	0'790
11'18	0'175	0'825
10'88	0'135	0'875
10'05	0'100	0'915
9'35	0'080	0'925
7'80	0'070	0'925
7'55	0'070	

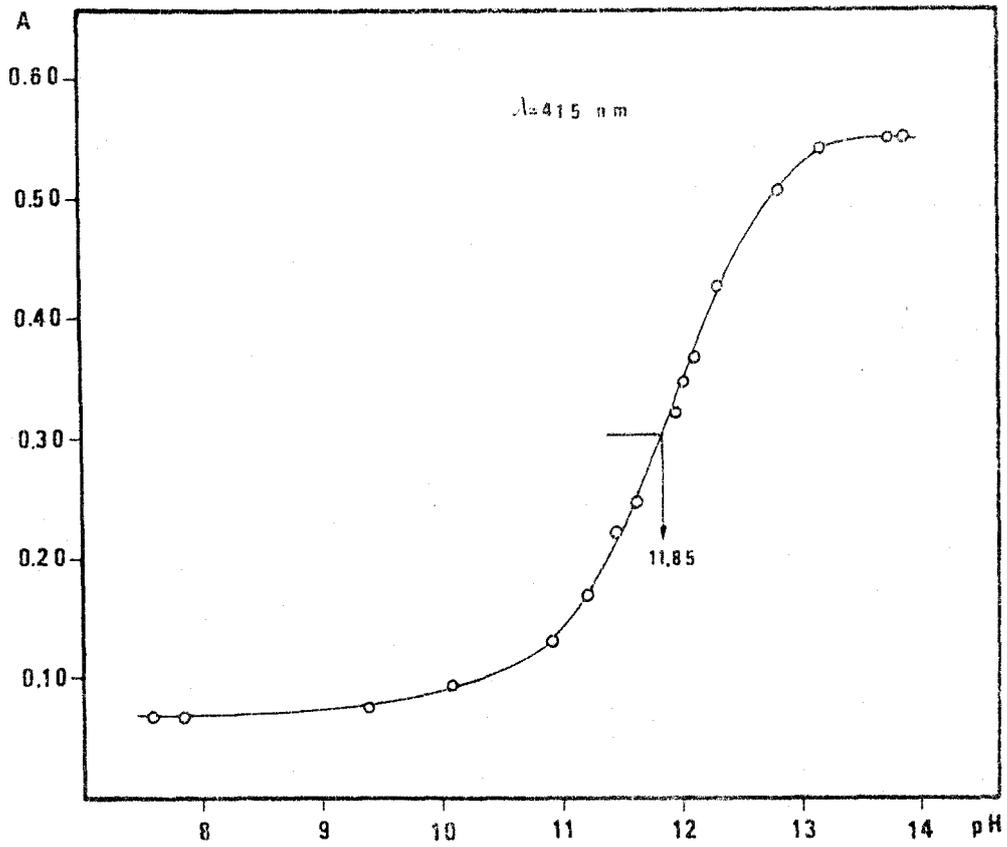


Fig. 1.23

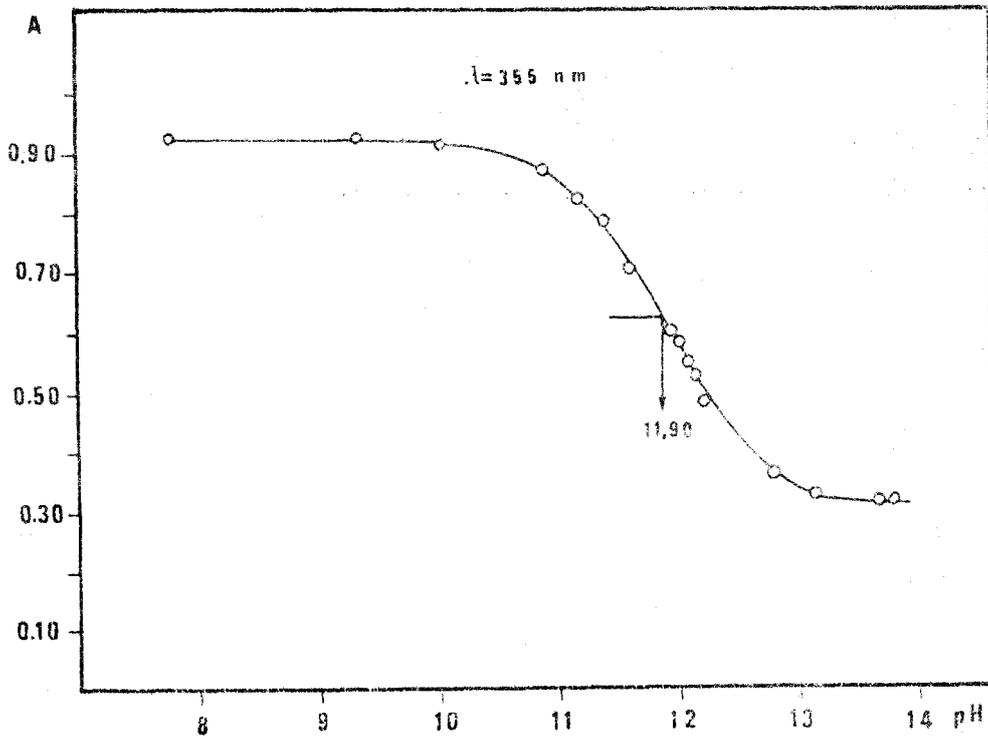


Fig. 1.24

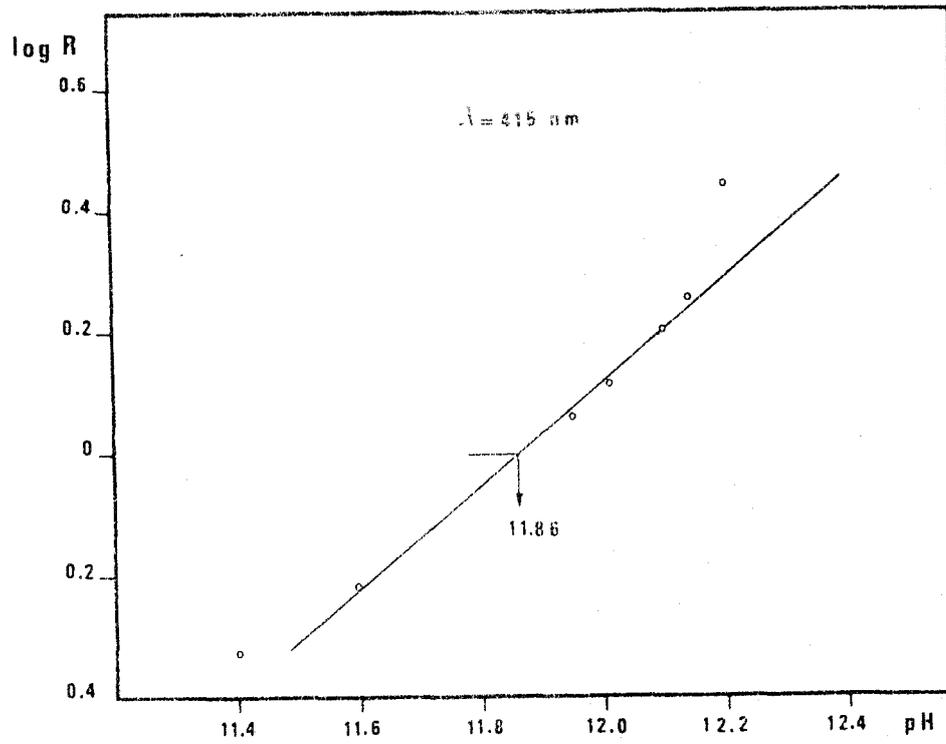


Fig. 1.25

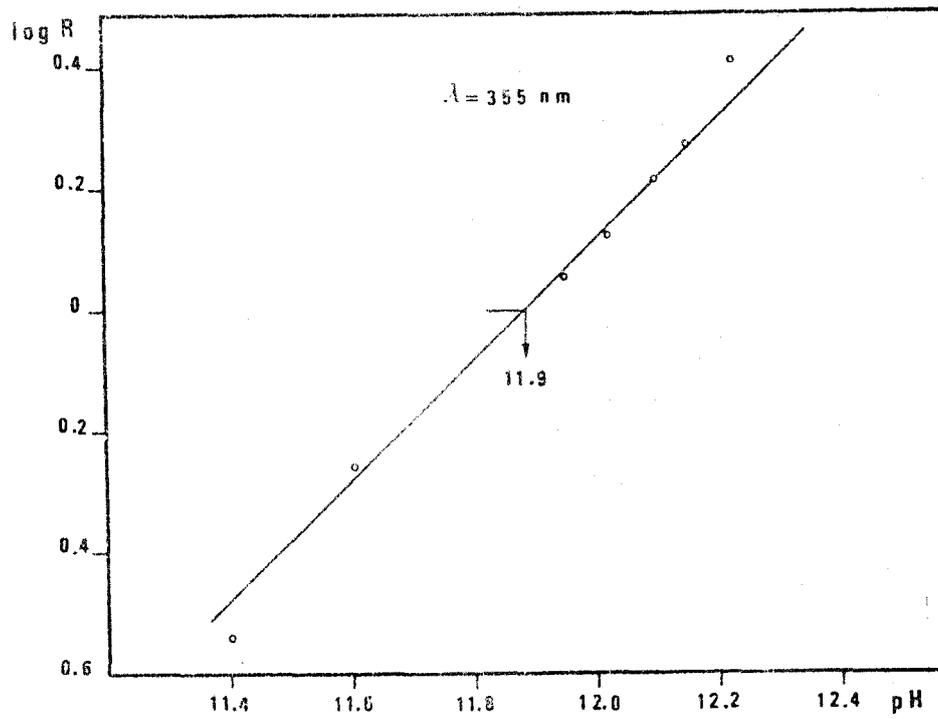


Fig. 1.26

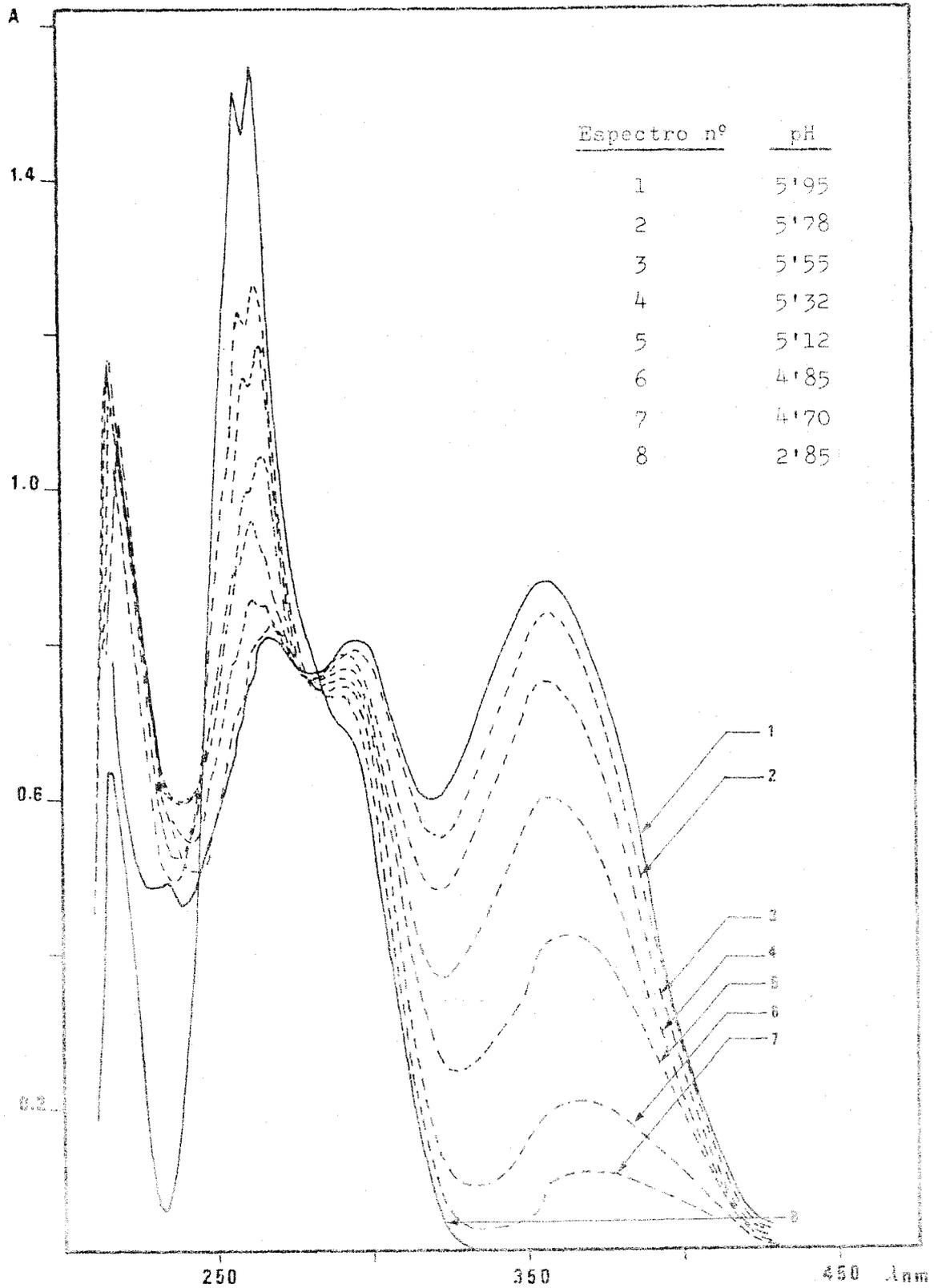


Fig. 1.27 .- Espectros de absorción de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en función del pH (Medio Dioxano - Agua 1:1 v/v)

de la base de Schiff cuyo espectro se muestra en la Fig. 1.20. (Este es un aspecto que ya habian comentado Chattarjee y Douglas (133). Al no conseguir el equilibrio entre las formas protonada y neutra de la base de Schiff no se pudo determinar el pK de disociación correspondiente.

Tabla 1.10

Metodo	pK_{OH}	
	$\lambda = 355 \text{ nm}$	$\lambda = 415 \text{ nm}$
Pease - Williams	11'90	11'85
Wilson - Lester	11'89	11'86

1.2.3.3. ESPECTROS EN FUNCION DEL pH EN ETANOL-AGUA AL 50% v/v

Parte experimentalDisoluciones empleadas

- Disolución $4,08 \cdot 10^{-4}$ M de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en etanol
- Disoluciones reguladoras de HCl y de HOOC-CH_3 cuyas composiciones y concentraciones hemos especificado en el apartado anterior.

Método operatorio

El método operatorio que se ha seguido es el que hemos descrito en el apartado precedente.

Resultados y discusión

En las Figs. 1.28 y 1.29 y en la Tabla 1.10, dado que estos resultados son similares a los encontrados en mezclas dioxano-agua al 50% v/v, creemos innecesario cualquier comentario.

En las Figs. 1.28 y 1.29 hemos agrupado los espectros que hemos considerado más característicos y en la Tabla 1.11 hemos reunido las principales características de estos espectros. Dado que los resultados encontrados son similares a los obtenidos en dioxano-agua (1:1, v/v) creemos que resulta innecesario cualquier otro comentario. En la Tabla 1.12 hemos reunido los datos de pK_{OH} encontrados por aplicación de los métodos de Pease y Williams, y Wilson y Lester.

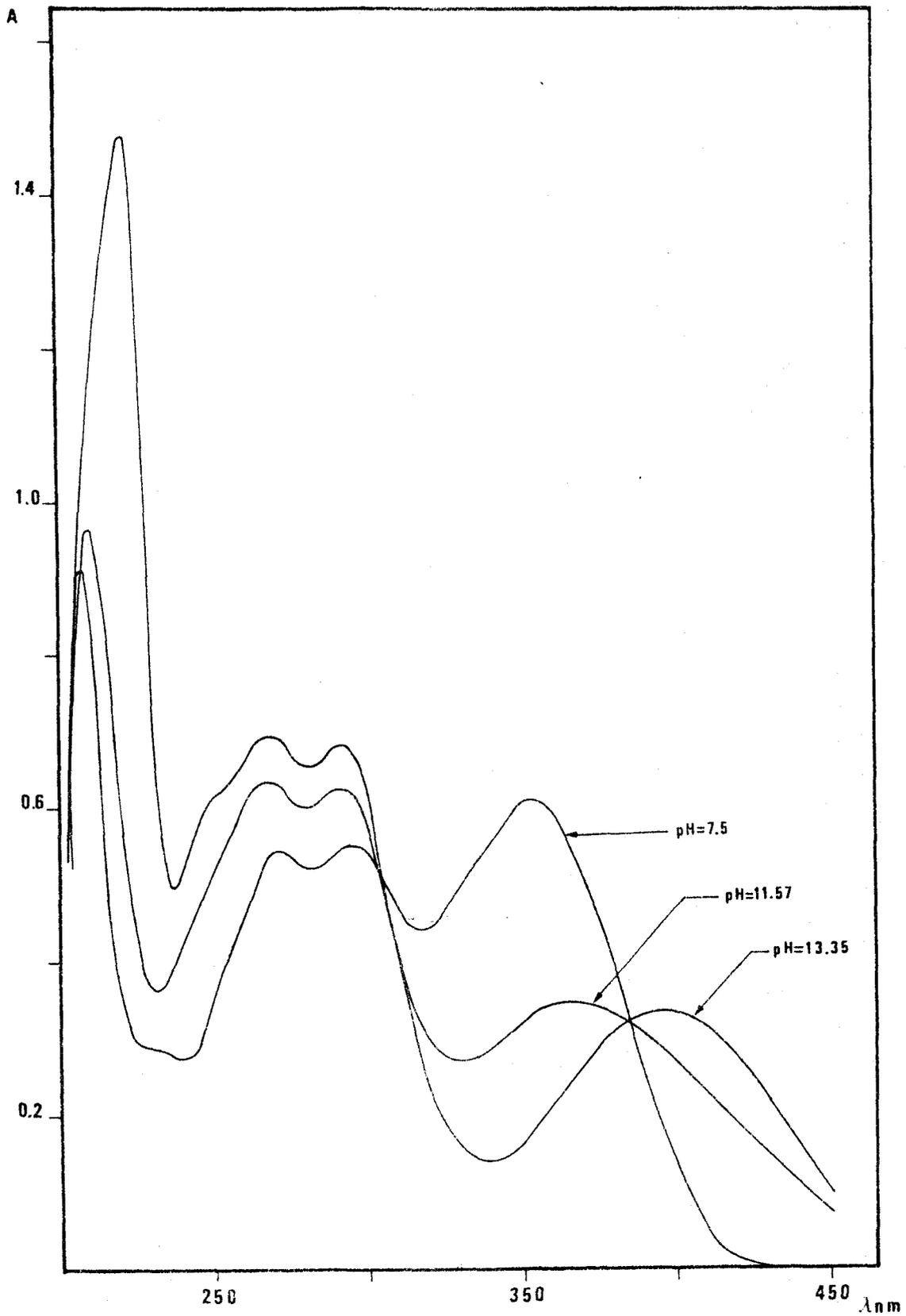


Fig. 1.28 .- Espectros de absorción de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetenimina en función del pH (Medio Etanol - Agua 1:1 v/v)

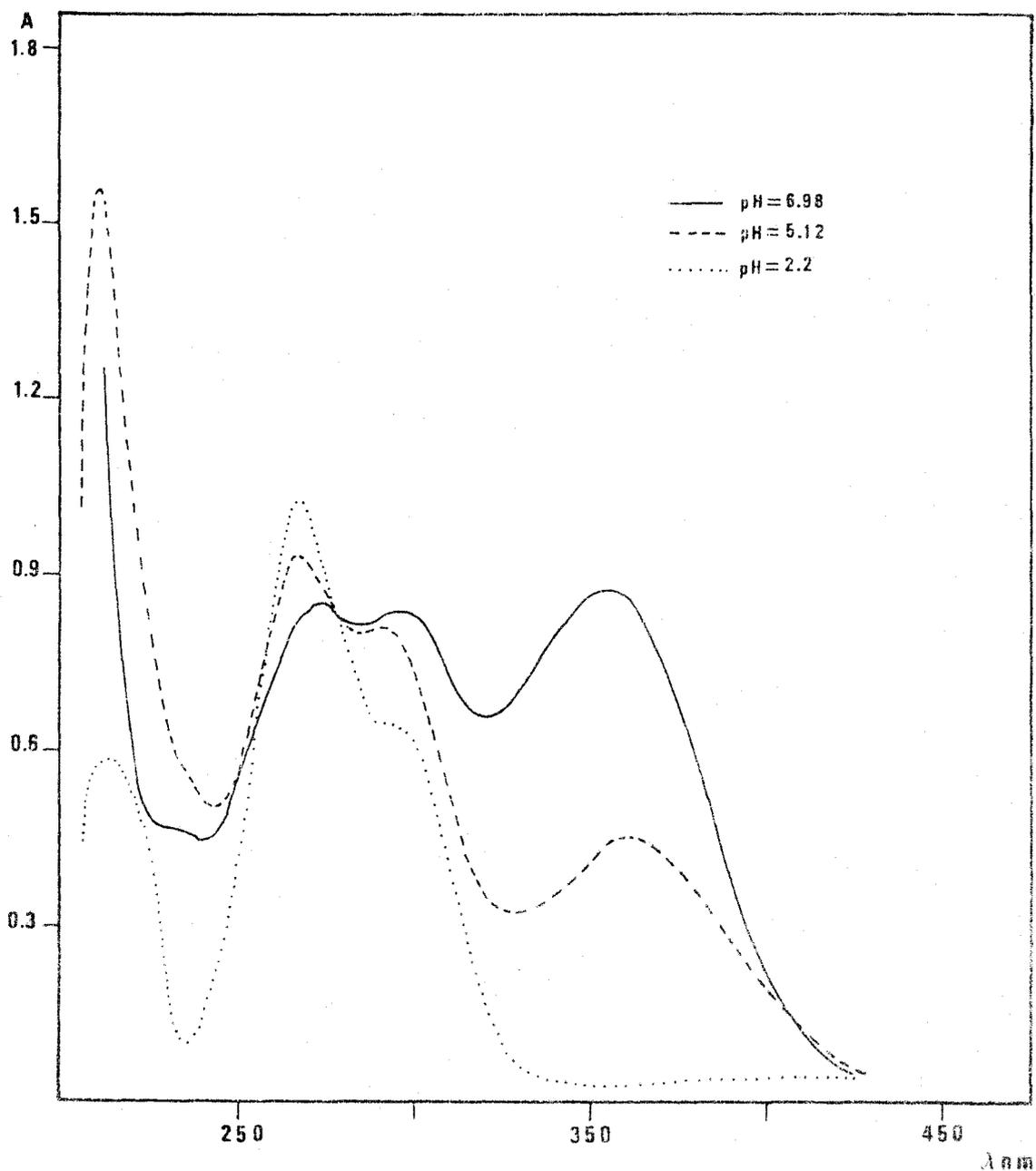


Fig. 1.29 .- Espectros de absorción de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en función del pH (Medio Etanol - Agua 1:1 v/v)

Tabla 1.11

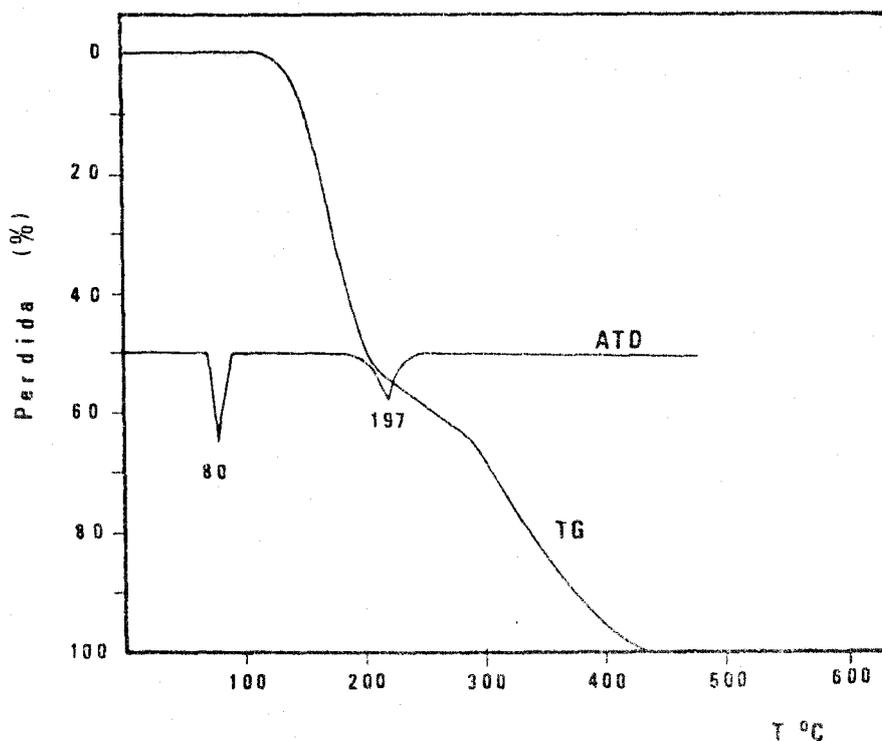
pH	Banda I		Banda II		Banda III		Banda IV		Banda V	
	λ (nm)	ϵ l/molcm	λ (nm)	ϵ l/mol.cm						
13'35	398	6250	292	12500	268	12868	Inf 250	11177	222	27206
11'57	365	6471	292	11507	268	11765	-	-	209	17721
7'5	352	11324	295	10074	271	10110	231	5294	207	16801
Puntos isobesticos a $\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon = 5919 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ $\lambda = 305 \text{ nm}$ $\epsilon = 9191 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$										
6'98	352	11029	295	10000	271	10200	231	5250	207	16750
5'12	353	5588	290	9927	265	11397	-	-	209	19117
2'2	-	-	291	7906	265	12574	-	-	210	7207
Puntos isobesticos a $\lambda = 277 \text{ nm}$ $\epsilon = 9743 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ $\lambda = 255 \text{ nm}$ $\epsilon = 9191 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$										

1.2.3.4. ANALISIS TERMICO

Parte experimental

Las condiciones operatorias son idénticas a las que establecimos para el análisis de la N-fenil-2-tiencilmtilenimina.

La cantidad de muestra pesada fue de 7,64 mg.



Resultados y discusión

La Fig. 1.30 muestra las curvas termogravimétrica y termodiferencial. Hasta 120°C el compuesto es estable, comenzando a partir de esta temperatura una rápida descomposición. Entre 70 y 90°C aproximadamente se observa en la

curva ATD un efecto endotérmico (máximo del efecto endotérmico 80°C) que corresponde a la fusión del compuesto, y entre 195 y 215°C se observa otro efecto endotérmico, menos intenso que el anterior (máximo del efecto endotérmico a 197°C), que va acompañado de una pérdida de masa del 64% aproximadamente. Este proceso de descomposición puede deberse a una rotura de la molécula y volatilizada del resto bencénico formado. (El proceso es similar al que sufre la N-fenil-2-tienilmetilenimina). A partir de 220°C tendría lugar la volatilización del resto formado anteriormente.

Finalmente, a una temperatura próxima a 450°C el compuesto se ha destruido totalmente sin dejar residuos carbonosos.



Capítulo 2

ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA DE LA
N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA Y DE LA
N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA
FRENTE A IONES INORGANICOS

REACCIONABILIDAD DE N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA Y N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA.

Disoluciones empleadas

- Disolución de N-fenil-2-tienilmetilenimina de 10g/l en etanol del 99,6%.
- Disoluciones de 2-tiofencarboxialdehido de 1g/l y 10 g/l en etanol del 99,6%.
- Disolución de anilina de 10 g/l en etanol del 99,6%.
- Disolución de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina de 1 g/l en etanol del 99,6%.
- Disolución de aminofenol de 1g/l en etanol del 99,6%.
- Disoluciones de ácidos clorhídrico, nítrico y acético, así como de hidróxido sódico y amónico de concentraciones 2, 0,2 y 0,02 M.
- Disoluciones de cationes de 1 g/l preparadas por disolución de las sales que se indican en la Tabla 2.1.

Técnica empleada en los ensayos realizados

Se utilizan tubos de ensayo de 1 cm de diámetro y 15,5 cm de longitud.

Se tomaron en todos los casos 10 gotas (~0,5 ml) de disolución del ión en estudio. Sobre él se agregaron 10 gotas (~0,5 ml) de la disolución etanólica de la base de Schiff. Se ajustó el pH adecuado para cada ensayo con HCl, HOOC-CH_3 , NO_3H , NH_4OH o NaOH, y se diluyó con una mezcla de etanol-agua destilada (1:1) hasta un volumen final de 2 ml. Por último se comprobaba el pH.

En cada ensayo se comparó la reacción con distintos blancos cuya composición detallamos a continuación: catión, base de Schiff, 2-tiofencarboxialdehido, 2-tiofencarboxialdehido y catión, amina, amina y catión. En todos los casos las condiciones operatorias fueron idénticas a las del tubo test.

La utilización de los "blancos" mencionados está indicada por la tendencia a la hidrólisis de las bases de Schiff (ver Capítulo 1). Dicha tendencia estaría reforzada si alguno de los productos de hidrólisis formase con los -

iones en estudio complejos más estables que los de la propia base de Schiff.

La reaccionabilidad se estudió en medios ácido fuerte y débil, neutro, y básico fuerte y débil.

La observación de los fenómenos que tenían lugar se realizó tanto visualmente como mediante la iluminación con luz ultravioleta (de 360 y 245 nm).

Se procedió asimismo a ensayar la extracción de los productos de reacción en cloroformo, observando los fenómenos que ocurrían en cada caso.

Las sensibilidades se determinaron de idéntica forma a partir de disoluciones del catión cada vez más diluídas, hasta alcanzar la máxima dilución para la cual la reacción era todavía claramente perceptible. Se confirmó por último el límite de dilución repitiendo el ensayo varias veces. Sólo en el caso de que todos los ensayos de esta serie resultasen positivos se tomó como definitivo el límite de dilución.

Tabla 2.1

Sales empleadas en las disoluciones de cationes

Catión	Sal empleada	Catión	Sal empleada
Ag(I)	AgNO ₃	V(V)	NH ₄ VO ₃
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	Be(II)	Be(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (x)	Co(II)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Tl(I)	TlNO ₃	Th(IV)	Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O (x)
Tl(III)	TlCl ₃	Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Hg(II)	HgCl ₂	Mn(II)	MnSO ₄ ·H ₂ O
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃ (x)	Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
W(VI)	Na ₂ WO ₄ ·5H ₂ O	Ca(II)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sr(II)	Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Pd(II)	PdCl ₂ (x)	Ba(II)	Ba(NO ₃) ₂
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Mg(II)	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
As(III)	As ₂ O ₃ (x)	Li(I)	LiNO ₃
As(V)	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	Rb(I)	RbNO ₃
Sb(III)	SbCl ₃ (x)	K(I)	KNO ₃
Sn(II)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (x)	Y(III)	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Mo(VI)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	In(III)	InCl ₃ (x)
Au(III)	AuCl ₃	Rh(III)	RhCl ₃
Fe(II)	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Os(VIII)	OsO ₄
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ce(IV)	Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O (x)
Al(III)	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sc(III)	Sc(NO ₃) ₃
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Se(IV)	Na ₂ SeO ₃
Ti(IV)	TiCl ₄ (x)	Pt(IV)	PtCl ₆ H ₄ ·6H ₂ O (x)
UC ₂ (II)	UO ₂ (CH ₃ -COO)	Ga(III)	Ga(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O
La(III)	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Cs(I)	CsNO ₃
Zr(IV)	ZrCl ₄ ·8H ₂ O	NH ₄ (I)	NH ₄ NO ₃
Na(I)	NaNO ₃	Ge(IV)	GeO ₂
Ce(III)	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		

(x) Disuelto en medio ácido

REACCIONABILIDAD DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA FRENTE A IONES INORGANICOS. Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla 2.2, figurando entre paréntesis la sensibilidad de la reacción expresada en concentración límite.

En ninguno de los medios ensayados se originan compuestos extraíbles en cloroformo ni compuestos fluorescentes.

Tabla 2.2

Reaccionabilidad de la N-fenil-2-tienilmetilenimina

Catión	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Tl(III)	—	—	Pardo amarillento (1:25.000)	Pardo amarillento (1:25.000)	Pardo amarillento (1:25.000)
Cu(II)	—	Amarillo pálido (1:10.000)	Amarillo pálido (1:10.000)	—	—
Rh(III)	—	Amarillo pálido (1:10.000)	Amarillo pálido (1:10.000)	Pardo amarillento (1:50.000)	Pardo amarillento (1:50.000)
Co(II)	—	—	Amarillo pálido (1:10.000)	Amarillo pálido (1:10.000)	—
Ni(II)	—	—	Amarillo pálido (1:10.000)	Amarillo pálido (1:10.000)	—
Pd(II)	—	—	Rosa salmón (1:10.000)	Rosa salmón (1:10.000)	—

De los resultados de la Tabla 2.2 se deduce la escasa reaccionabilidad de este compuesto, así como las bajas sensibilidades de los compuestos coloreados que se forman.

REACCIONABILIDAD DE LA N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA FRENTE A IONES INORGANICOS.

Se observa reacción con 13 de los iones ensayados. En todos los casos se originan productos solubles cuyas coloraciones así como las sensibilidades correspondientes, se reúnen en la Tabla 2.3.

De los resultados encontrados podemos destacar la relativamente escasa selectividad del reactivo, así como la escasa sensibilidad de las reacciones (sola

Tabla 2.3

Reaccionabilidad de la N-2-hidroxifenil-2-tienilmetilenimina

Catión	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Ag(I)	—	—	Amarillo intenso (1:500.000)	Amarillo intenso (1:250.000)	—
Pb(II)	—	—	Amarillo intenso (1:750.000)	Amarillo intenso (1:250.000)	—
Tl(I)	—	—	Amarillo intenso (1:66.000)	Amarillo intenso (1:66.000)	—
Tl(III)	—	Amarillo (1:66.000)	Amarillo (1:330.000)	Amarillo intenso (1:66.000)	Pardo amarillento (1:66.000)
Cu(II)	—	—	Pardo amarillento (1:500.000)	Pardo amarillento (1:750.000)	—
Cd(II)	—	—	Amarillo intenso (1:500.000)	Amarillo intenso (1:500.000)	—

Tabla 2.3 (Continuación)

Cati6n	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Au(III)	—	—	—	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:100.000)
Pt(IV)	—	—	—	Amarillo (1:33.000)	Amarillo (1:66.000)
Pd(II)	—	—	Amarillo p6lido (1:10 ⁶)	Amarillo p6lido (1:750.000)	—
Rh(III)	—	—	—	Pardo amarillento (1:330.000)	Pardo amarillento (1:66.000)
Co(II)	—	—	Amarillo intenso (1:750.000)	Amarillo intenso (1:750.000)	—
Ni(II)	—	—	Amarillo intenso (1:10 ⁶)	Amarillo intenso (1:10 ⁶)	—
Zn(II)	—	—	Amarillo intenso (1:10 ⁶)	Amarillo intenso (1:10 ⁶)	—

mente igual o superior a 1:750.000 en los casos de Pb²⁺, Pd²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺).

En ninguno de los medios ensayados se originan compuestos fluorescentes, ni extraíbles en cloroformo.

Comentario de algunas reacciones encontradas

PLATA (I). El color amarillo intenso que se observa al realizar el ensayo es claramente perceptible durante poco tiempo puesto que oscurece de forma relativamente rápida.

COBRE (II). Hay una evolución rápida desde los colores observados inicialmente a los colores de la reacción que da el o-aminofenol con el catión.

ORO (III). Las coloraciones amarillas obtenidas evolucionan lentamente a coloraciones pardas. El o-aminofenol reacciona con el catión dando una coloración parda.

PALADIO(II). El color amarillo débil que se observa en el momento de realizar el ensayo se intensifica con el tiempo, lo que explica que la sensibilidad - llegue a ser alta.

COBALTO (II). En medios amoniacaes el color amarillo intenso que se observa evoluciona de forma relativamente rápida a un color rojo. El o-aminofenol reacciona con el catión dando un color rojo oscuro.

Capítulo 3

ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA
N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA Y DE LA
N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA

3.1. INTRODUCCION

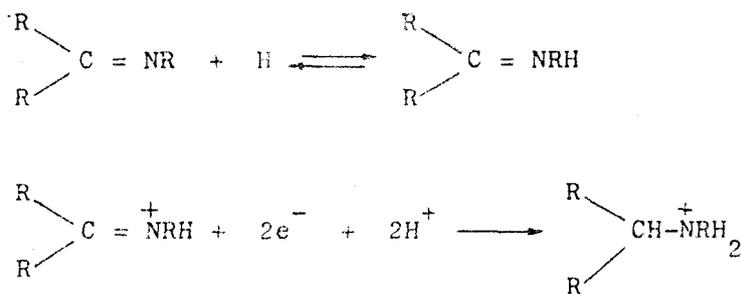
Los compuestos que contienen la agrupación azometina, $\text{>C} = \text{N-}$, empezaron a ser estudiados mediante técnicas polarográficas hace más de treinta años.

Inicialmente el interés de estos estudios, se centró en la posibilidad de determinar compuestos carbonílicos por conversión en la azometina adecuada. Así, las cetonas alifáticas no reducibles como tales, pueden ser determinadas como cetiminas (134,135) También han sido objeto de investigación otros derivados tales como semicarbazonas (136) y oximas (137-140) Posteriormente, en lo que se refiere a bases de Schiff, que son los compuestos en los que estamos interesados, la investigación se orientó hacia diversos aspectos tales como:

- a) estudios cinéticos de formación e hidrólisis de bases de Schiff (88, 141-143) algunas de ellas de importancia en el campo de la Bioquímica (144).
- b) estudios estructurales y conformacionales de bases de Schiff (145).
- c) estudios de formación de complejos con iones metálicos (146-150).

Los trabajos bibliográficos consultados arrojan cierta disparidad de criterios en cuanto al mecanismo por el que transcurre la reducción de las bases de Schiff, si bien existe una coincidencia casi general en cuanto al proceso global de reducción.

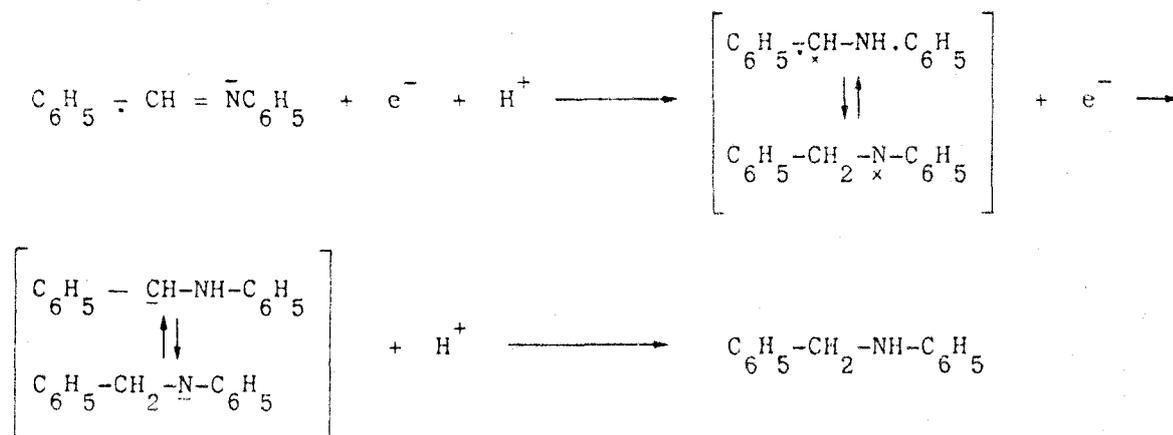
Zuman (135) propuso un mecanismo de reducción (Esquema 3.1) para bases de Schiff que incluía un equilibrio de protonación previo, ya que consideraba que era el ácido conjugado el que sufría la reducción.



ESQUEMA 3.1

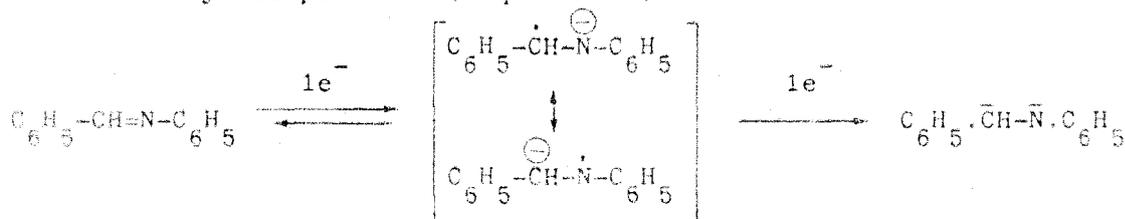
Holleck y Kastening (151) estudiando el comportamiento polarográfico de la bencilidenanilina, a valores de pH superiores a 7 y en medio etanol-agua al 30% v/v, encontraron dos ondas correspondientes a la reducción del grupo azometina. El valor del potencial de semionda correspondiente a la primera de estas ondas dependía del pH ($E_{1/2} = -0,350 - 0,075 \text{ pH}$) mientras que el potencial de semionda de la segunda era constante ($E_{1/2} = -1,30 \text{ V}$) es decir independiente de aquel. Ambas ondas correspondían a procesos de reducción en los que intervenía un electrón.

A partir de estos resultados los citados autores proponen el siguiente mecanismo (Esquema 3.2):



ESQUEMA 3.2

Posteriormente, Scott y Jura en 1967 (152) y Martinet y col en 1969 (153) propusieron un mecanismo algo diferente al de Holleck y Kastening (151) aunque coincidente en que en el proceso global de reducción están implicados dos electrones y dos protones (Esquema 3.3).



ESQUEMA 3.3

El dianión formado tomaría dos protones para dar finalmente el compuesto saturado (la bencilanilina).

La diferencia entre los mecanismos recogidos en los esquemas 3.2 y 3.3 estri-
baría por tanto en el momento en que se consumen los protones.

En un estudio más amplio sobre compuestos del tipo $RR'C=NYR''$, Lund (154) lle-
gó a la conclusión de que la reacción de reducción depende de la naturaleza -
de Y. Si Y es un átomo de Carbono (como es el caso de las bases de Schiff) -
son dos los electrones consumidos por molécula en el proceso de reducción, -
siendo el compuesto saturado el producto final. Este autor señaló también que
de las dos moléculas implicadas en el equilibrio (Esquema 3.4), la forma BSH^+
se reduce a un potencial menos negativo que la BS, y cuando BSH^+ se elimina -
de la mezcla de reacción por reducción el equilibrio se fuerza o se desplaza-
hacia la derecha.



ESQUEMA 3.4

La altura de la onda polarográfica está por tanto determinada, en una cierta-
región de pH, por la velocidad de la recombinación de las moléculas BS con -
los iones H^+ .

En la mayoría de los trabajos que hemos consultado, la base de Schiff utiliza-
da, bien como base de la investigación, bien como referencia, ha sido la ben-
cilidenanilina. Ello se debe a que la bencilidenanilina se suele tomar como -
un modelo para estudiar propiedades y comportamientos de otras bases de Schiff
aromáticas o heteroaromáticas. La conformación molecular, la hidrólisis, el -
efecto de sustituyentes en uno u otro anillo, etc. han sido objeto de estudios
polarográficos teniendo todos ellos como referencia las características pola-
rográficas de este compuesto.

Uehara (155) estudió el efecto que ejercían distintos factores sobre el potencial
de semionda de la bencilidenanilina. Uno de estos factores fue la presencia -
de sustituyentes. Comprobó que las sustituciones en la parte Ph_N de la molécu
la no causaban un desplazamiento apreciable de $E_{1/2}$.

Posteriormente, Hadjouis (145) trabajando con N-salicilidenanilinas sustituidas encontró que la presencia del grupo o-OH provoca desplazamientos de $E_{1/2}$ hacia valores de potencial más negativos (Tabla 3.1). Estos desplazamientos pueden atribuirse a un enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del grupo OH y el nitrógeno azometínico. Peover (156) había observado ya esta misma influencia en quinonas hidroxí-sustituidas.

Estas conclusiones han sido corroboradas por investigaciones posteriores. Así Mesli (157) observó que la introducción de un sustituyente en uno u otro anillo de la bencilidenanilina o la sustitución de estos anillos por un esqueleto metalocénico no cambia el proceso fundamental de la reacción y afecta solamente a la reducibilidad de la función amina. Si uno de los dos fenilos es portador de un sustituyente electrón atrayante (m-NO₂, p-NO₂, p-CN) o si el mismo fenilo es reemplazado por un anillo piridilo cuaternizado o no, la función amina es reducida a amina secundaria en una onda única de dos electrones sea cual fuere el pH.

En bases de Schiff aromáticas hidroxí-sustituidas, Issa y col (158) encuentran asimismo una sola onda de reducción en medios neutros y básicos, que es irreversible y está controlada por la difusión y por la velocidad de transferencia electrónica. Ellos llegan a la conclusión de que en medios básicos el proceso global de reducción consume dos electrones y dos protones, incluyendo una etapa determinante de la velocidad que implica la captura de un electrón y un protón. Por otra parte, al estudiar la influencia de los sustituyentes en uno u otro anillo de la molécula sobre el potencial de semionda, encuentran un mayor efecto si el sustituyente está en el anillo que contiene el grupo aldehídico. No obstante, grupos donores en el anillo de anilina provocan desplazamientos de $E_{1/2}$ hacia potenciales más negativos.

Deliberadamente hemos dejado para el final de nuestro comentario el referirnos al fenómeno de la hidrólisis de las bases de Schiff y su efecto sobre las ondas polarográficas. Creemos que con ello hemos facilitado la comprensión de lo tratado anteriormente.

Es conocido que las bases de Schiff sufren fenómenos de descomposición hidro-

Tabla 3.1

Relación entre $E_{1/2}$ y pH para Anilina y diversas
N-Salicilidenanilinas

X	Y	pH 4'62	- $E_{1/2}$ (V) E.C.S.		pH 12'45	Config. Estruct.
			pH 6'68	pH 9'18		
H	H	1'06	1'16	1'23	1'35	—
H	2-Cl	1'04	1'15	1'22	1'34	no plana
H	3-Cl	1'05	1'15	1'22	1'34	—
H	4-Cl	1'04	1'15	1'22	1'34	plana
5-Cl	H	1'01	1'04	1'19	1'29	plana
H	2-Br	1'05	1'15	1'22	1'34	—
H	3-Br	1'05	1'15	1'22	1'34	—
H	4-Br	1'05	1'15	1'22	1'3	no plana
H	2-I	1'04	1'06	1'22	1'25	—
H	3-I	1'05	1'15	1'21	1'32	—
H	4-I	1'05	—	1'22	1'33	—
H	2-F	1'05	1'15	1'22	1'34	—
H	3-F	1'05	1'14	1'22	1'34	—
H	4-F	1'05	1'14	1'22	1'34	—
	Anilina	0'92	1'04	1'12	1'25	—

lítica en medios total o parcialmente acuosos, mientras que estos fenómenos no se presentan en medios orgánicos. Como resultado de esta descomposición-hidrolítica se forman de nuevo el aldehído y la amina, cuya condensación origina la base de Schiff. De ambos compuestos sólo el aldehído es polarográficamente activo. Por tanto, siempre que se de el fenómeno de hidrólisis aparecerá en el polarograma de la base de Schiff una nueva onda correspondiente a la reducción del grupo aldehídico (141,159). En aquellos medios en los que la hidrólisis del compuesto sea muy rápida, generalmente medios-ácidos, sólo aparecerá la onda del aldehído.

Vainshtein y Davydovskaya (141) han encontrado una disminución (15-20%) en la intensidad de la onda del aldehído procedente de la hidrólisis de una disolución de base de Schiff respecto a la onda de una disolución del aldehído de igual concentración. Este hecho lo han atribuido a la formación de un aminoalcohol que es polarográficamente inactivo.

3.2. ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA Y DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA.

El presente estudio persigue fundamentalmente tres objetivos:

- 1) Determinar el tipo de proceso que tiene lugar
- 2) Obtener parámetros de interés analítico
- 3) Proponer un mecanismo de reducción

3.2.1. PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados

- pH-metro Crison mod. Digit 501
- Polarógrafo Amel mod. 471, operando con dumping de 10
- Electrodo de trabajo: electrodo de gotas de mercurio (EGM)
- Electrodo de referencia: Calomelanos saturado en KCl, Amel Ingold mod. 303-Ns
- Electrodo auxiliar: electrodo de platino Amel Ingold mod. Pt-805

Disoluciones empleadas

- Disoluciones de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en dioxano purificado, preparadas en el momento de su utilización.
- Disoluciones de N-fenil-2-tienilmetilenimina en dioxano purificado, preparadas en el momento de su utilización.
- Disoluciones de 2-tiofencarboxialdehído en dioxano purificado, preparadas en el momento de su utilización.
- Electrolito fondo: disoluciones $\text{HCH}_3\text{-COO}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ 1 M y KNO_3 1 M para medios ácidos, y $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ 1M y KNO_3 1M para medios básicos.

El dioxano utilizado se purificó por bidestilación sobre NaOH. Con objeto de retardar su descomposición se conservaba en refrigerador. El agua utilizada en todas las experiencias fue bidestilada sobre KMnO_4

Calibrado del capilar

La intensidad límite de la onda polarográfica de cualquier sustancia electroactiva depende de las características del capilar utilizado, en concreto del flu

jo de mercurio \underline{m} (mg/s) y del tiempo de goteo \underline{t} (s/gota), estando afectada por las variaciones de estos parámetros.

Para tener conocimiento de las características del capilar empleado, hemos estudiado la variación del flujo y del tiempo de goteo en función de la altura de la columna de mercurio y del potencial aplicado, en el electrolito soporte ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$) en medio dioxano-agua al 50% v/v (condiciones que serán utilizadas posteriormente en todas las experiencias).

Dependencia con la altura de la columna de mercurio

El valor de \underline{m} a 25°C en función del radio del capilar r_c , la longitud del capilar l_c y la altura efectiva h_{corr} de la columna de mercurio, viene dada por:

$$m = 4,69 \cdot 10^9 r_c^4 / l_c \left[h_{\text{Hg}} - \frac{h_{\text{sol}} \cdot d_{\text{sol}}}{13,5} - \frac{3,1}{(mt)^{1/3}} \right] \quad (3.1)$$

donde los términos incluidos entre corchetes constituyen la altura corregida o efectiva, h_{corr} , de la columna de mercurio, siendo $3,1/(mt)^{1/3}$ el término de la presión de retroceso, h_{ret} , debida a la tensión interfacial de las gotas de mercurio y $(h_{\text{sol}} \cdot d_{\text{sol}} / 13,5)$ la presión hidrostática de retroceso de la disolución (160). Este último término raramente es mayor de 1 ó 2 mm Hg y puede despreciarse.

Por tanto puede escribirse que:

$$m = 4,69 \cdot 10^9 \frac{r_c^4}{l_c} \cdot h_{\text{corr}} \quad (3.2)$$

$$\text{siendo } h_{\text{corr}} = h_{\text{Hg}} - h_{\text{ret}} \quad (3.3)$$

De las expresiones anteriores se deduce que \underline{m} es directamente proporcional a h_{corr} y que, en cambio \underline{t} es inversamente proporcional a ella.

La dependencia de \underline{m} y \underline{t} con la altura la hemos establecido en las siguientes condiciones:

En la célula polarográfica se introdujeron 5 ml de disolución tampón $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 1M (pH=9), se añadieron 20 ml de agua destilada y 25 ml de dioxano. El oxígeno disuelto se eliminó haciendo pasar una corriente de nitrógeno N_2 durante 5 min.

La diferencia de potencial entre el electrodo de gotas de mercurio (EGM) y el electrodo de referencia se fijó en 0,900 V (potencial próximo a la base de las ondas de los compuestos electroactivos que estudiamos después).

Para cada altura de la columna, el flujo de mercurio, \underline{m} , se determinó recogiendo un número de gotas representativo, midiendo el tiempo invertido en la recogida y pesándolas.

Los resultados obtenidos se agrupan en la Tabla 3.2 y en las Figs.3.1 y 3.2

Tabla 3.2

h (cm)	masa total (gs)	nº gotas	tiempo (s)	t (s/gota)	m (mg/s)	h _{ret} (cm)	h _{corr} (cm)
63	0'8703	92	242'40	2'64	3'59	1'5	61'5
58	0'7940	84	241'60	2'88	3'29	1'5	56'5
53	0'7561	80	253'10	3'16	2'99	1'5	51'5
48	0'9261	98	350'10	3'57	2'65	1'5	46'5
43	0'8130	86	350'90	4'08	2'32	1'5	41'5
38	0'8895	94	455'00	4'84	1'96	1'5	36'5
33	0'6426	68	380'70	5'60	1'69	1'5	31'5
28	0'5272	56	366'10	6'55	1'44	1'5	26'5

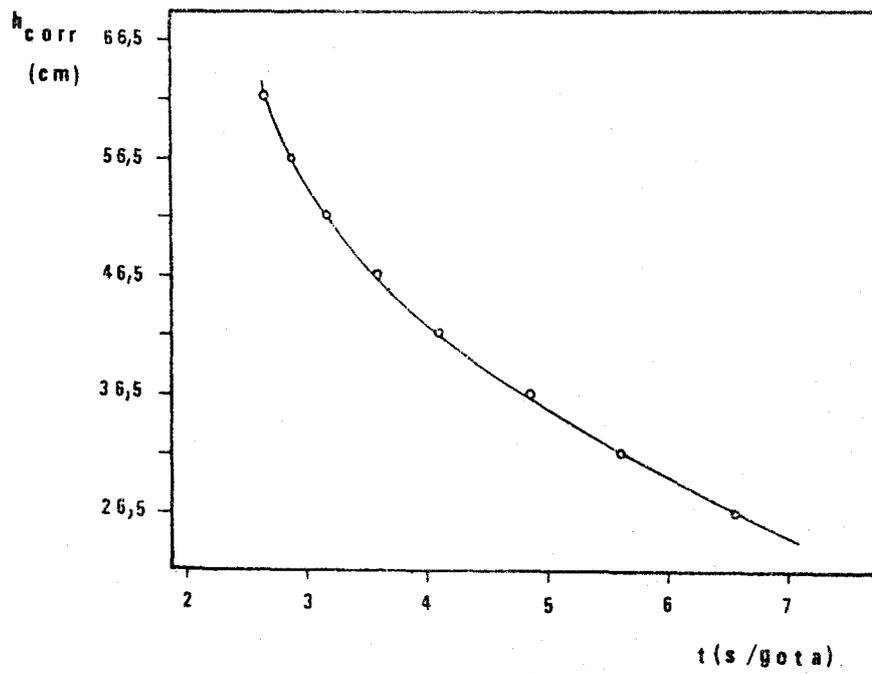


Fig. 3.1

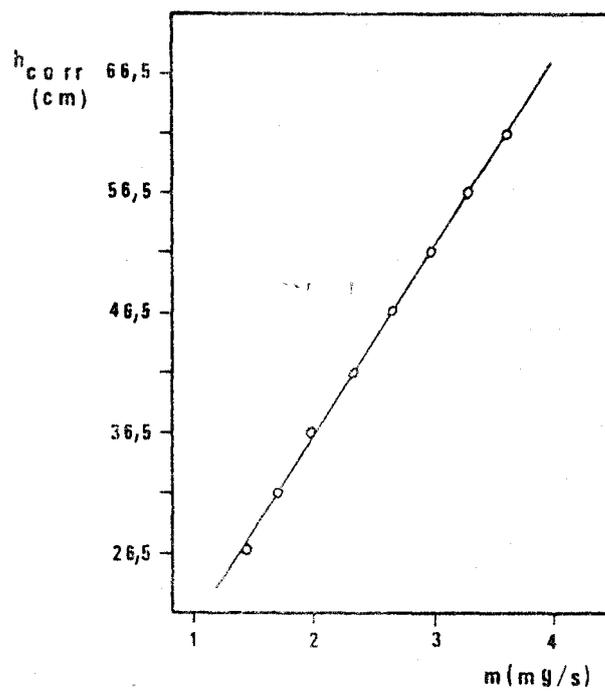


Fig. 3.2

Dependencia con el potencial. Curva electrocapilar

La relación entre la tensión superficial de la interfase mercurio-solución y el potencial del electrodo, se obtiene a partir de determinaciones electrocapilares. El método electrocapilar consiste en medir la tensión superficial de un electrodo metálico, mercurio, en función del potencial y de la concentración de la disolución. Las medidas de la tensión superficial se pueden realizar de dos formas: 1) mediante un capilar fino y ajustando la altura de la columna de mercurio, de modo que el mercurio del capilar quede estacionado. Se mide así el exceso de presión necesario para expulsar el mercurio del tubo capilar. Esta es la versión más simple del electrómetro capilar (161);- 2) por determinación del peso de las gotas de mercurio que caen de un tubo capilar. Este método, sin embargo, presenta un cierto grado de irreproducibilidad (162).

La representación gráfica de los valores de la tensión superficial en función del potencial del electrodo se denomina curva electrocapilar. Su forma es parabólica y depende de la naturaleza y composición de la disolución.

Fue Lippmann (163) quien por primera vez midió e interpretó la relación entre la tensión superficial, σ , y la diferencia de potencial en una interfase mercurio-disolución.

$$q^M = - \left(\frac{\delta \sigma}{\delta E} \right)_{\mu} \quad (3.4)$$

La relación anterior, conocida como ecuación de Lippmann, da la carga del metal (electrodo) por unidad de superficie, o densidad de carga, a T, P y μ (composición) constantes.

En el máximo de la curva electrocapilar, conocido como "máximo electrocapilar", "capilaridad cero" o "punto isoeléctrico", la carga del metal q^M es cero según la ecuación anterior. (En el caso del mercurio este máximo se presenta a -0,56 V vs ENC). A potenciales más positivos que el correspondiente al máximo electrocapilar (potencial de carga cero) el metal (mercurio) tiene una carga positiva y atraerá a los aniones, mientras que a potenciales más nega-

tivos que el potencial de carga cero, el metal tendrá carga negativa y atraerá a los cationes.

Puesto que existe una relación directa entre la tensión superficial del mercurio y el tiempo de goteo (164)

$$t = \frac{2r_0 \sigma}{mg}$$

t = tiempo de goteo

σ = tensión superficial

r_0 = radio máximo de la gota

cualquier factor que afecte a la tensión superficial, afectará también al tiempo de goteo. La representación del tiempo de goteo frente al potencial da una curva electrocapilar semejante a la de σ vs E. Por tanto, nosotros hemos elegido el tiempo de goteo como magnitud experimental para estudiar la dependencia con el potencial.

La dependencia del tiempo de goteo con el potencial la establecimos empleando la misma disolución de la experiencia anterior, fijando la altura de la columna de mercurio a 43 cm. A cada uno de los potenciales aplicados (entre 0,0 V y -1,1 V) se recogieron un número representativo de gotas de mercurio y se cronometró el tiempo empleado.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.3 y en la Fig. 3.3.

Obsérvese que tanto la forma de la curva como la posición del máximo (-0,50V) concuerdan con las predicciones teóricas.

Tabla 3.3

- E (V)	masa total (g)	nº gotas	tiempo (s)	t (s/gota)
0'0	0'8167	88	357'50	4'06
0'1	0'8321	86	353'50	4'11
0'2	0'7936	82	340'30	4'15
0'3	0'8485	87	363'20	4'17
0'4	0'8167	84	351'50	4'18
0'5	0'8057	83	347'80	4'19
0'6	0'9108	94	393'40	4'18
0'7	0'8011	84	348'40	4'15
0'8	0'8210	86	354'80	4'12
0'9	0'8130	86	350'90	4'08
1'1	0'7810	84	335'50	3'99

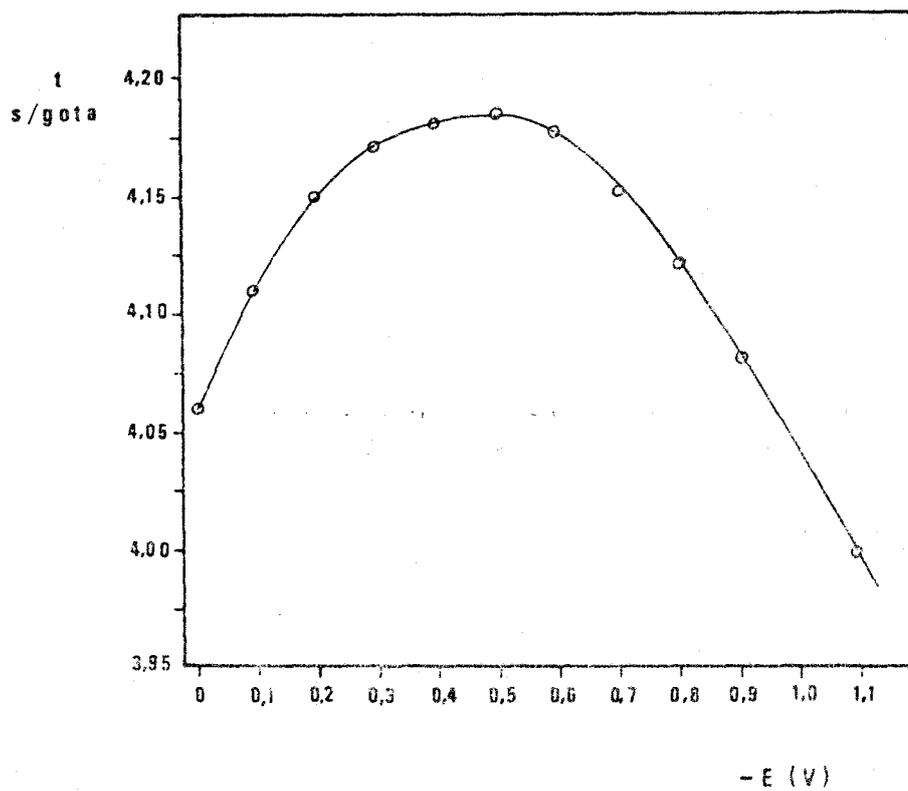


Fig. 3.3

3.3. ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LA N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA.

La N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina presenta dos ondas de reducción en medio dioxano-agua (50% v/v) a pH=8,9 (tampón $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 0,1M). La primera de ellas es una onda bien definida con un $E_{1/2} = 1,060$ V, mientras que la segunda con un $E_{1/2} = 1,405$ V está algo peor definida (Fig.3.10). Más adelante se demostrará que esta segunda onda corresponde a la reducción en el EGM del 2-tiofencarboxialdehído que se origina como consecuencia de la hidrólisis de la base de Schiff.

3.3.1. INFLUENCIA DEL pH

3.3.1.1. ESTUDIO DE LOS POLAROGRAMAS

Se ha estudiado el comportamiento del sistema a diversos valores de pH utilizando como electrolito soporte disoluciones reguladoras $\text{HOOC}-\text{CH}_3 - \text{NaOOC}-\text{CH}_3$ 1M en medios ácidos y $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 1M en medios básicos con las cantidades necesarias de KNO_3 1M para que todas las disoluciones tuviesen una fuerza iónica de 0,1.

Método operatorio

En la célula polarográfica se introdujeron 5 ml del tampón de pH adecuado, volúmenes variables de KNO_3 1M y agua bidestilada hasta 25 ml, y 20 ml. de dioxano. A esta mezcla se le pasó nitrógeno durante 5 min con objeto de expulsar el oxígeno disuelto. A continuación se añadieron 5 ml de disolución 10^{-2} M de base de Schiff en dioxano y se continuó pasando nitrógeno durante 30 s más. Finalmente se registró el polarograma.

Determinación de las intensidades límite y de los potenciales de semionda

Las intensidades límite, i_1 , se han determinado en todos los polarogramas registrados mediante los métodos gráficos conocidos (165).

Los potenciales de semionda se han determinado haciendo uso de la representación gráfica de Tomes de E vs $\log i/i_1 - i$ (166).

Según la ecuación

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n\alpha} \log \frac{i}{i_1 - i} \quad (3.6)$$

el valor de la ordenada en el origen de la representación E vs $\log i/i_1 - i$ nos dará el potencial de semionda $E_{1/2}$.

No obstante, los valores de $E_{1/2}$ que nosotros hemos determinado no lo han sido de forma gráfica, sino mediante el ajuste de los puntos experimentales por mínimos cuadrados.

Resultados y discusión

Hasta $\text{pH}=3,80$ los polarogramas de la base de Schiff presentan una sola onda (Fig. 3.4) que es dependiente del pH . La posición (potencial de semionda) e intensidad de esta onda indican que corresponde a la reducción del 2-tiofen-carboxialdehído originado en la hidrólisis (que es total en estos medios tan-ácidos) de la base de Schiff. En la Fig. 3.5 se muestra el polarograma del 2-tiofencarboxialdehído registrado en idénticas condiciones (concentración, composición del medio, pH , etc.) que el de la base de Schiff (Fig. 3.4) que sirve de base para nuestras afirmaciones.

A partir de $\text{pH}=4,80$ los polarogramas de la base de Schiff presentan dos ondas ambas dependientes del pH . A medida que se eleva el pH se observa un aumento de la intensidad límite de la primera onda y un descenso en la intensidad límite de la segunda. Estos cambios en las intensidades límite están acompañados de desplazamientos de los $E_{1/2}$ de ambas ondas hacia potenciales más negativos (Figs. 3.6-3.10 y Tabla 3.4).

En base a la bibliografía consultada hemos atribuido la primera onda a la reducción de la agrupación C=N (158).

La comparación de los polarogramas de la base de Schiff con los del aldehído registrados en las mismas condiciones operatorias (Figs. A.1-A.4 del Apéndice del Capítulo) nos ha llevado a pensar que la segunda onda se debe a la reducción del 2-tiofencarboxialdehído procedente de la hidrólisis. Esto último está firmemente apoyado por las modificaciones que sufren los polarogramas de la base

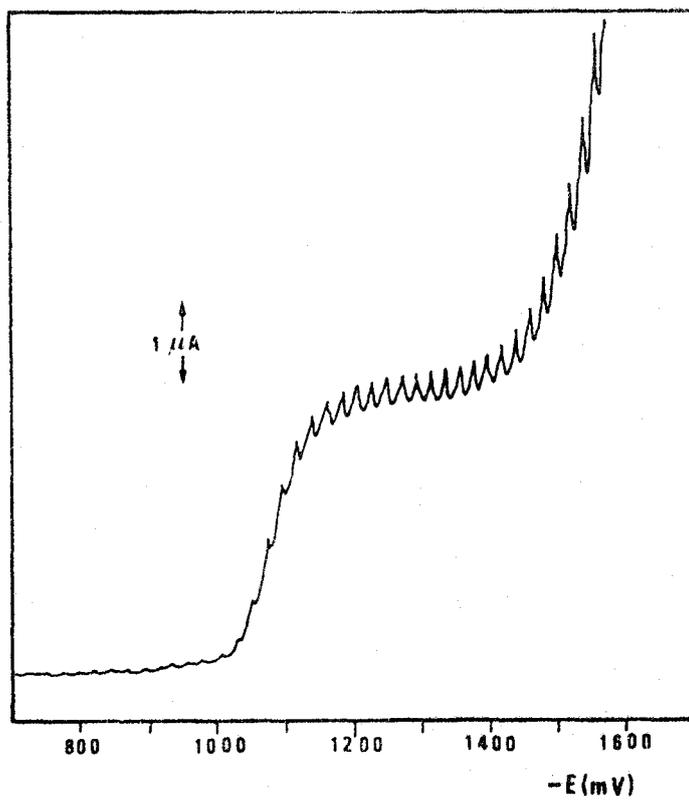


Fig. 3.4

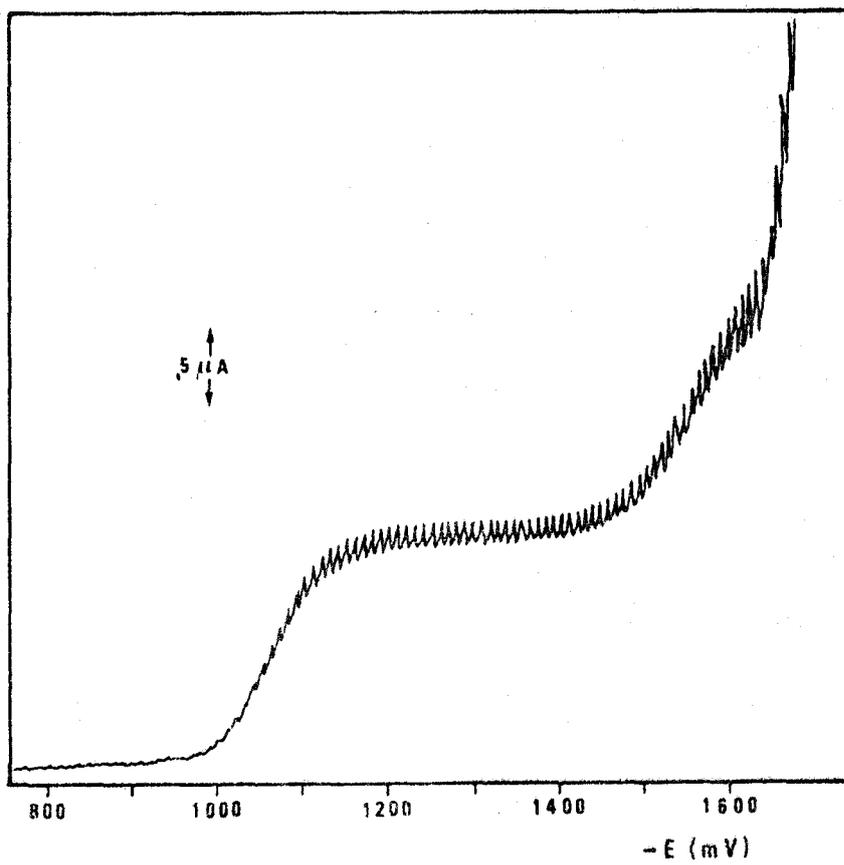


Fig. 3.5

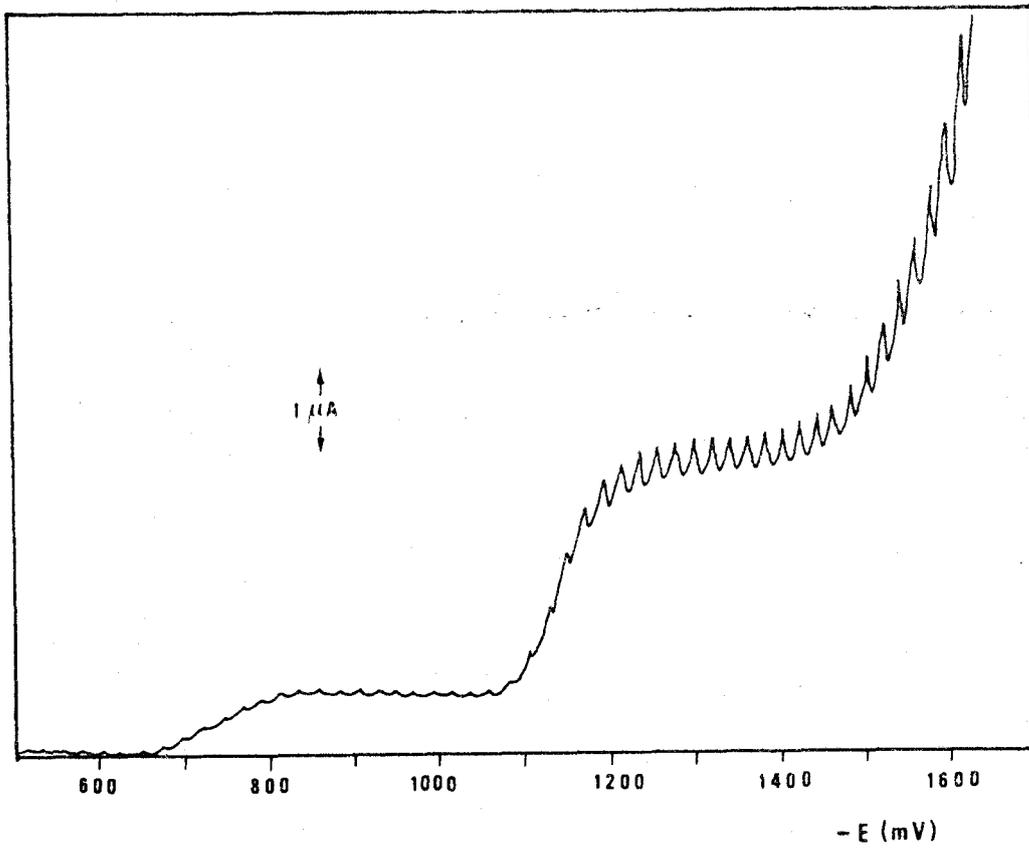


Fig. 3.6

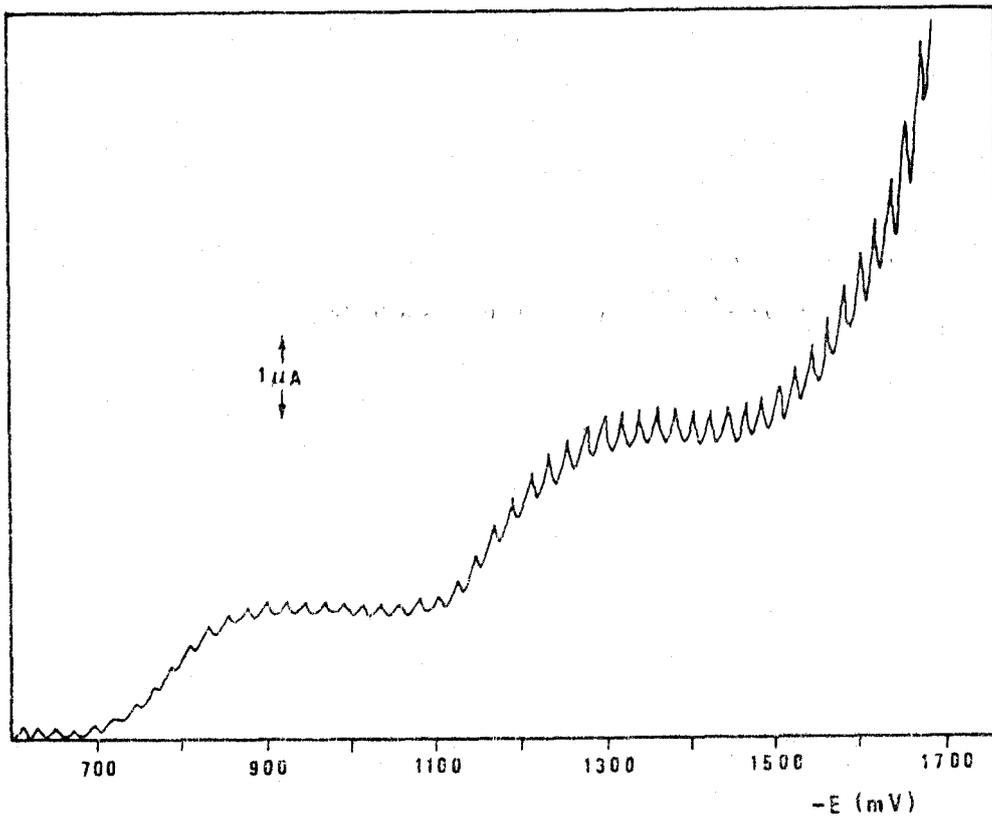


Fig. 3.7

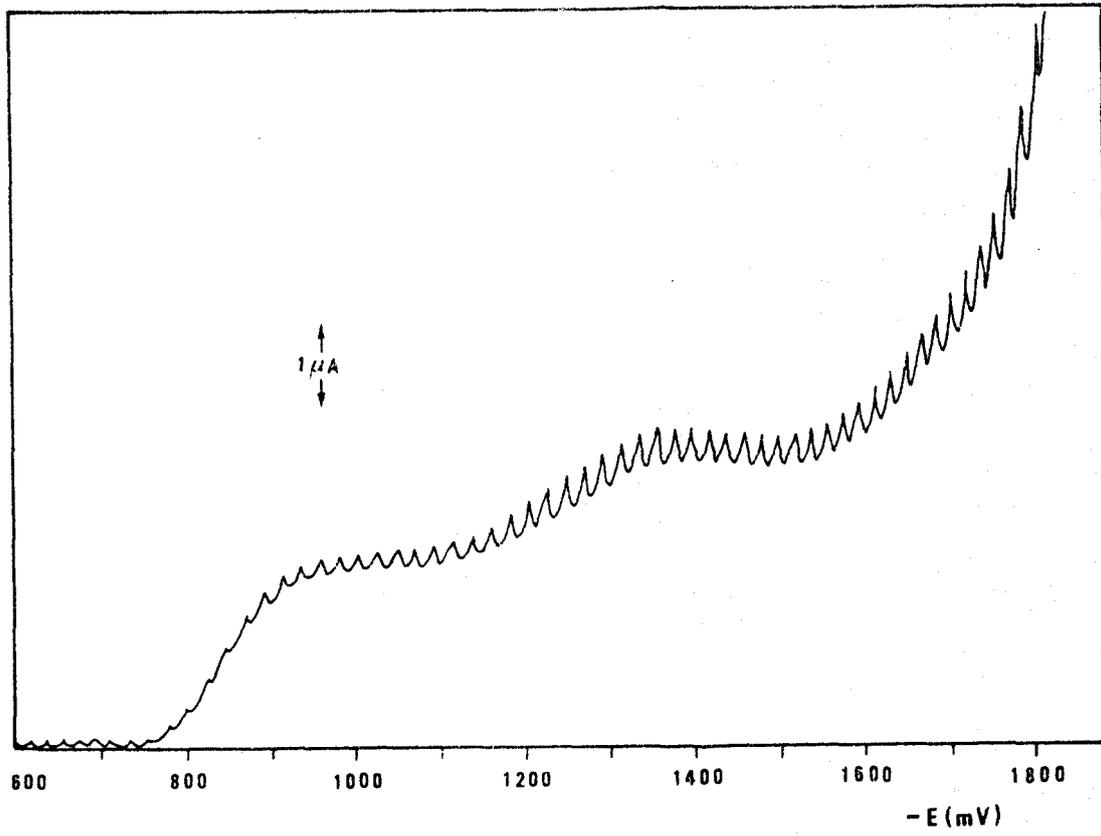


Fig. 3.8

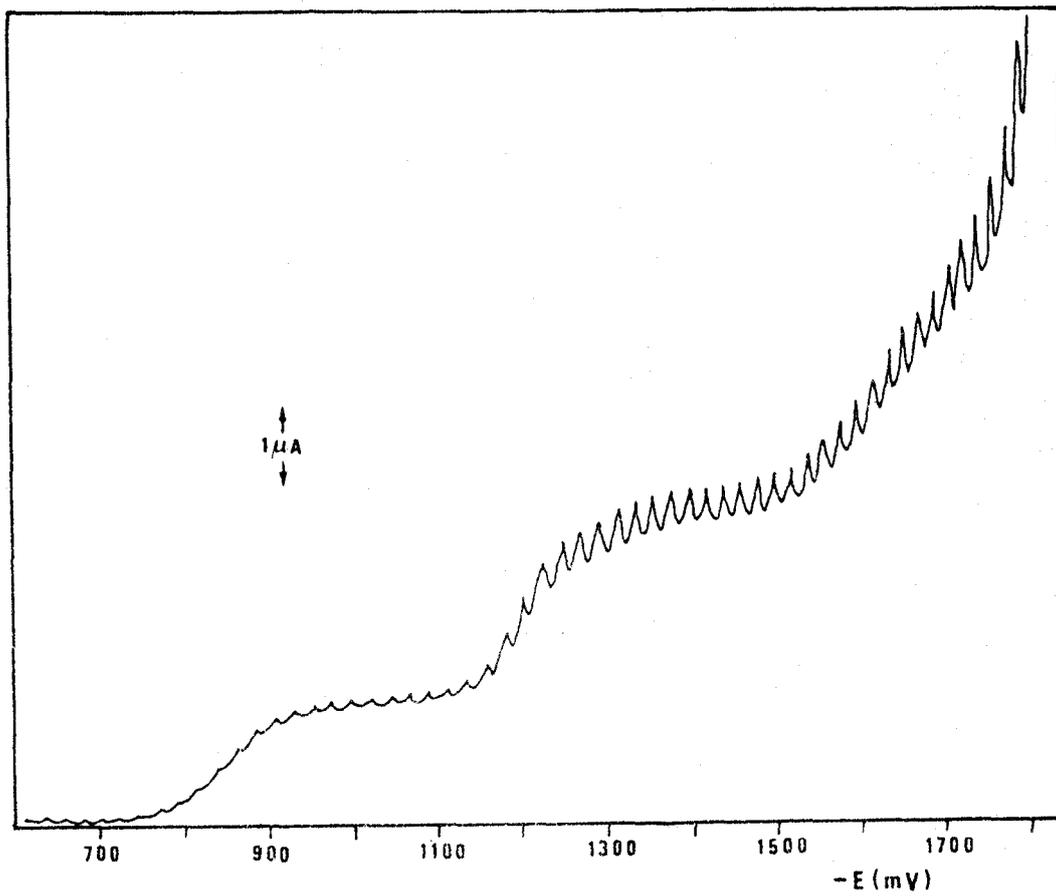


Fig. 3.11

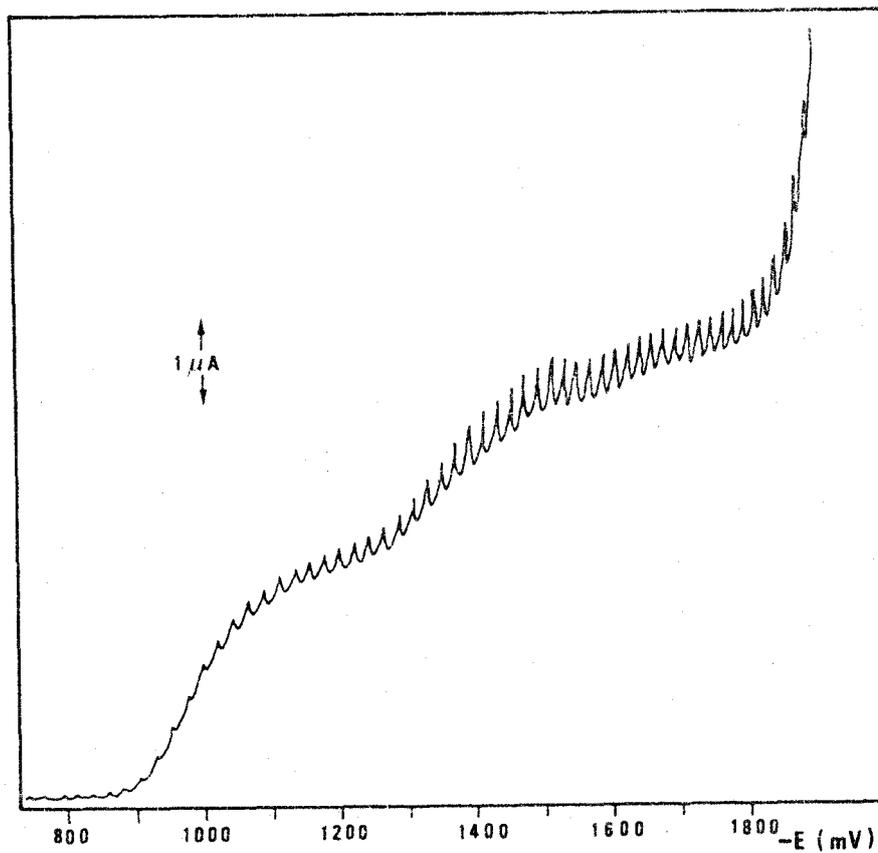


Fig. 3.9

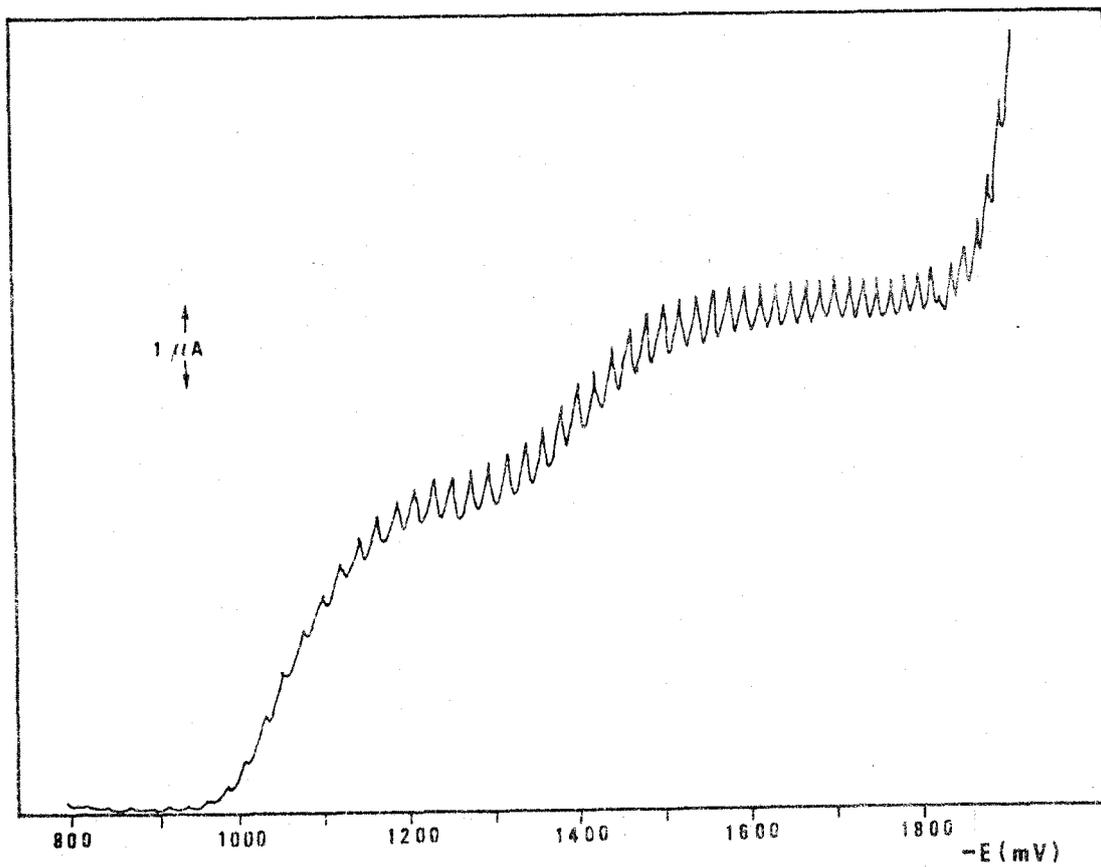


Fig. 3.10

de Schiff a pH=6,04. Las intensidades límite de la primera y segunda ondas son 2,06 y 1,16 μ A respectivamente. En la Fig. 3.11 se presenta el polarograma de la misma disolución una vez transcurridos 10 min. Las intensidades de la primera y segunda ondas son ahora 1,28 y 1,96 μ A respectivamente. Se observa que estos cambios se acentúan cuanto más ácido es el medio. Así, a pH=5,1 la primera onda desaparece en 10 min, mientras que la intensidad de la segunda aumenta. - En la Fig. 3.12 hemos representado la intensidad límite la primera onda frente al tiempo a pH=6,04 y pH=8,00, con objeto de mostrar claramente lo que estamos comentando. Se observa cómo a pH ácido la caída de la intensidad límite es más brusca.

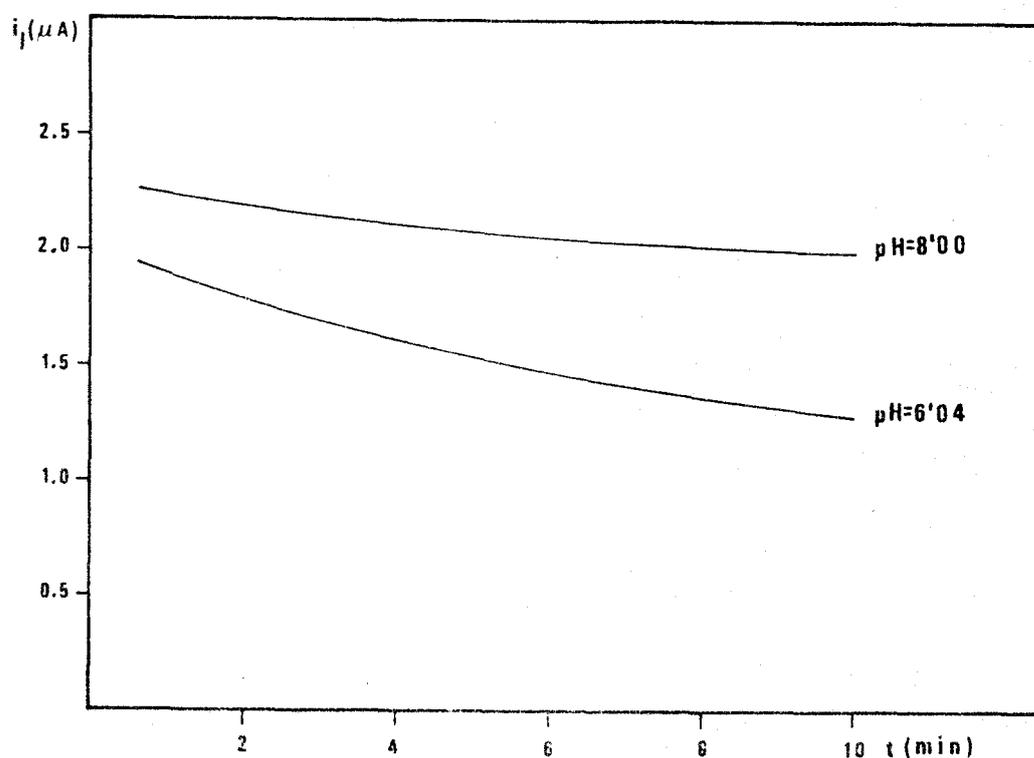


FIGURA 3.12

Estos resultados se explican por la progresiva hidrólisis que sufre la base de Schiff en dioxano-agua, hidrólisis que se acentúa cuanto más ácido es el medio. Otros autores que han investigado el comportamiento polarográfico de bases de Schiff hidrolizables en medios total o parcialmente acuosos, han obtenido re -

sultados plenamente concordantes con los nuestros (141,151,154,159).

En adelante limitaremos por tanto nuestro estudio a la primera de las ondas observadas, que hemos asignado a la reducción de la agrupación imina, C=N.

3.3.1.2. ESTUDIO DE LA RELACION $E_{1/2} - \text{pH}$

La Tabla 3.4 y la Fig. 3.13 muestran las variaciones que experimenta el potencial de semionda al variar el pH del medio.

El desplazamiento de $E_{1/2}$ hacia potenciales más negativos al aumentar el pH indica un consumo de iones H en la reacción de electrodo. La pendiente de la representación $E_{1/2} - \text{pH}$ (Ec.3.7) permite calcular el número de protones consumidos en la etapa determinante de velocidad en la reducción del grupo C=N una vez conocido el valor de $n\alpha$.

$$\frac{E_{1/2}}{\text{pH}} = \frac{0,05915}{n\alpha} \cdot Z_{\text{H}^+} \quad (3.7)$$

El estudio de la influencia de la concentración permite conocer $n\alpha$, que en nuestro caso (Apartado 3.2.3.) resulta ser de 0,72. Este valor junto con el de la pendiente, indican el consumo de un protón ($Z_{\text{H}^+} = 0,91$) en la etapa determinante de velocidad.

Tabla 3.4

pH	$- E_{1/2}$ (V)
4'75	0'736
5'16	0'792
6'04	0'841
8'00	0'975
8'16	1'006
8'85	1'060

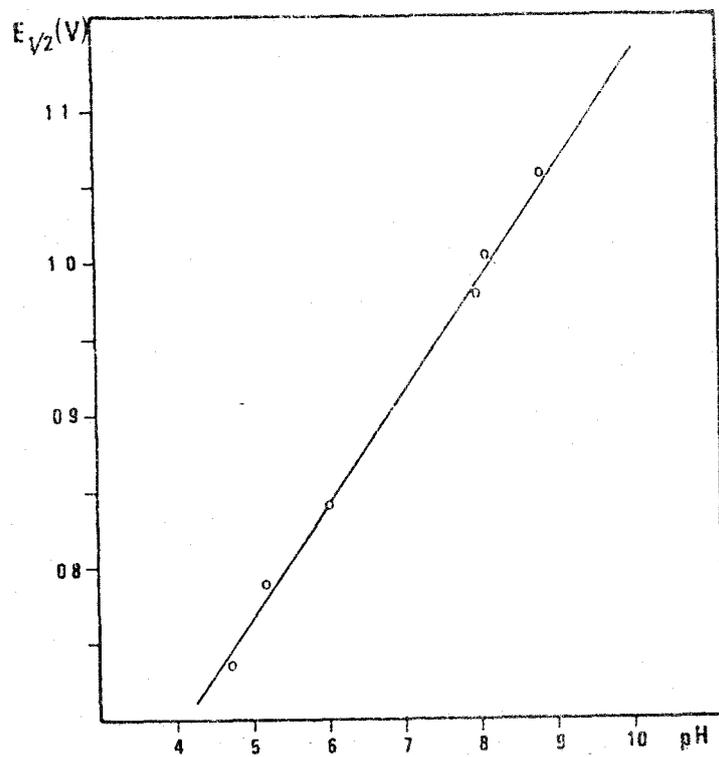


Fig. 3.13

3.3.2. INFLUENCIA DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO SOBRE LA INTENSIDAD

LIMITE

La ecuación teórica para la corriente de difusión obtenida con un electrodo - de gotas de mercurio que fue deducida por primera vez por Ilkovic es:

$$i_d = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \quad (3.8)$$

En ella se ha despreciado la curvatura de la superficie del electrodo y por - ello no puede esperarse que sea rigurosamente válida. Lingane y Loveridge - (167) y Strehlow y von Stackelberg (168) derivaron una ecuación más completa - en la que se tiene en cuenta la curvatura de la superficie del electrodo (tér - mino entre paréntesis).

$$i_d = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \left(1 + AD^{1/2} t^{1/6} / m^{2/3} \right) \quad (3.9)$$

Hemos visto ya (Ec. 3.2) que, $m = K' \cdot h_{\text{corr}}$, y $t = K''/h_{\text{corr}}$.

Por tanto:

$$m^{2/3} \cdot t^{1/6} = (K' \cdot h_{\text{corr}})^{2/3} \cdot (K''/h_{\text{corr}})^{1/6} = K''' \cdot h_{\text{corr}}^{1/2} \quad (3.10)$$

A partir de (3.8) y (3.10) podemos escribir:

$$i_d = 607 n D^{1/2} C K''' h_{\text{corr}}^{1/2} = \text{cte.} \cdot h_{\text{corr}}^{1/2} \quad (3.11)$$

Sin embargo la relación lineal entre i_d y $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ es sólo una buena aproxi - mación (+2% con tiempos de gota mayores de 1,5 s) y es evidente que la ecua - ción (3.8) no es muy exacta.

A partir de (3.9) y (3.10) se llega a una relación más correcta entre i_d y h :

$$i_d = K m^{2/3} t^{1/6} \left(1 + \frac{at^{1/6}}{m^{1/3}} \right) = h_{\text{corr}}^{1/2} \left(1 + \frac{\beta}{h_{\text{corr}}^{1/2}} \right) \quad (3.12a)$$

y, por tanto,

$$\frac{i_d}{h_{\text{corr}}^{1/2}} = \alpha + \frac{\beta}{h_{\text{corr}}^{1/2}} \quad (3.12b)$$

donde α y β son constantes para una capilaridad dada en una solución. Generalmente

el término $k/h_{\text{corr}}^{1/2}$ es mucho más pequeño que a .

La ecuación (3.12b) conocida como ecuación de Koutecky, predice que $i_d/h_{\text{corr}}^{1/2}$ no será estrictamente constante, sino que disminuirá ligeramente al aumentar el valor de h . Esta es la base de una técnica simple y ampliamente utilizada para saber si la altura de una onda está controlada por la difusión.

Con objeto de determinar la influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la intensidad límite, y de esta forma determinar el tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo, se operó de la siguiente forma:

En la célula polarográfica se introdujeron 5 ml de tampon $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 1M (pH=8,16), 20 ml de agua bidestilada y 22,5 ml de dioxano. Se pasó nitrógeno durante 5 min con objeto de eliminar el oxígeno disuelto. A continuación se añadieron 2,5 ml de disolución $3 \cdot 10^{-2}$ M de base de Schiff en dioxano y se continuó el paso de nitrógeno durante 30 s más. Por último se registró el polarograma a la altura seleccionada. Este fue el método seguido para cada una de las diferentes alturas de la columna de mercurio que se agrupan en la Tabla 3.5.

Los polarogramas registrados los hemos reunido en las Figs. A.5-A.12 del Apéndice del capítulo.

En la Fig. 3.14. se ha representado i_d frente a h_{corr} resultando una curva de carácter parabólico.

La representación de i_d frente a $h_{\text{corr}}^{1/2}$ (Fig. 3.15) resulta ser una línea recta, que ajustada por mínimos cuadrados tiene un valor de $r^2=0,999$. La proporcionalidad que existe entre i_d y $h_{\text{corr}}^{1/2}$ nos lleva a predecir que el proceso electroquímico está controlado por la difusión del reactivo desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo de gotas de mercurio.

No obstante, con objeto de seguir criterios diagnósticos más exactos, propuestos por Meites (165) y Lingane (164), hemos realizado las representaciones $i_d/h_{\text{corr}}^{1/2}$ vs $h_{\text{corr}}^{1/2}$ (Fig.3.16) y $i_d/h_{\text{corr}}^{1/2}$ vs $1/h_{\text{corr}}^{1/2}$ (Fig. 3.17). El ligero descenso de $i_d/h_{\text{corr}}^{1/2}$ al aumentar la altura (Fig. 3.16 y Tabla 3.5) y la proporcionalidad existente entre $i_d/h_{\text{corr}}^{1/2}$ y $1/h_{\text{corr}}^{1/2}$ (Fig. 3.17) permite que afir-

memos que el proceso estudiado está controlado por la difusión.

Tabla 3.5

h	h_{corr}	$(h_{\text{corr}})^{1/2}$	$1/(h_{\text{corr}})^{1/2}$	$i_1 (\mu\text{A})$	$i_1/(h_{\text{corr}})^{1/2}$	$- E_{1/2}$
63	61'5	7'84	0'128	5'84	0'745	1'020
58	56'5	7'52	0'133	5'62	0'748	1'022
53	51'5	7'18	0'139	5'40	0'752	1'018
48	46'5	6'82	0'147	5'15	0'755	1'020
45	43'5	6'60	0'152	5'00	0'758	1'018
43	41'5	6'44	0'155	4'89	0'760	1'021
38	36'5	6'04	0'166	4'62	0'765	1'020
33	31'5	5'61	0'178	4'32	0'770	1'017

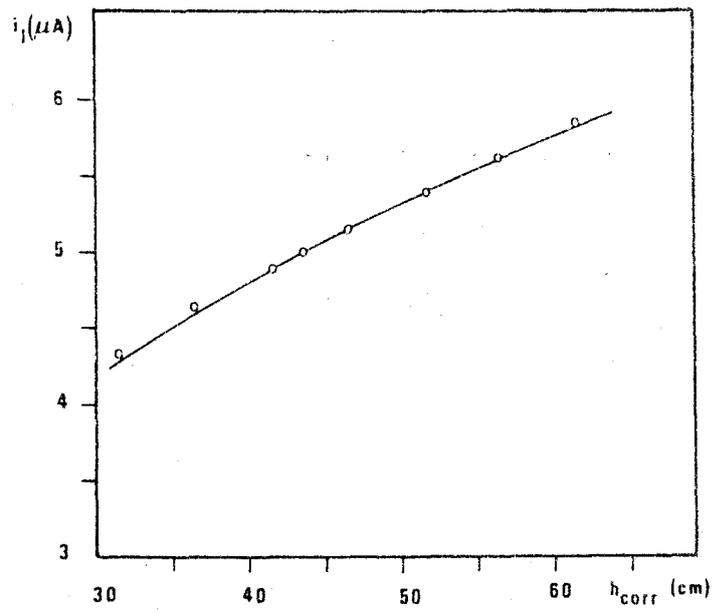


Fig. 3.14

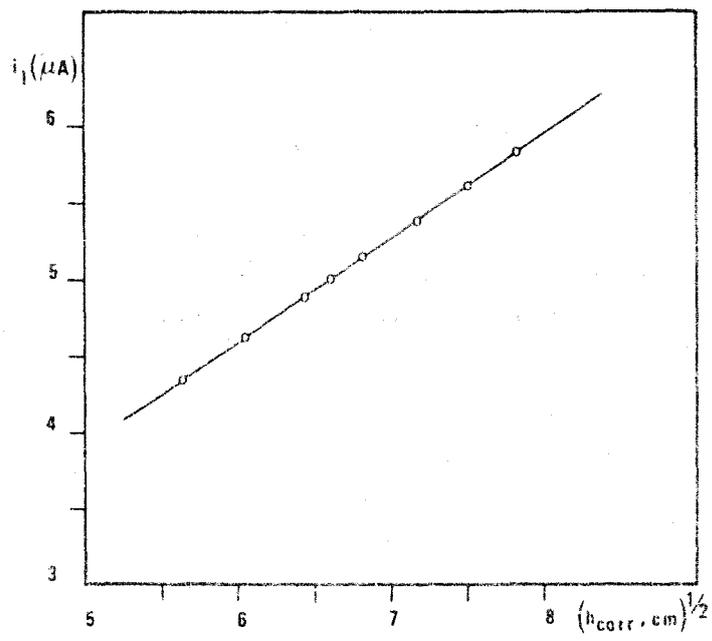


Fig. 3.15

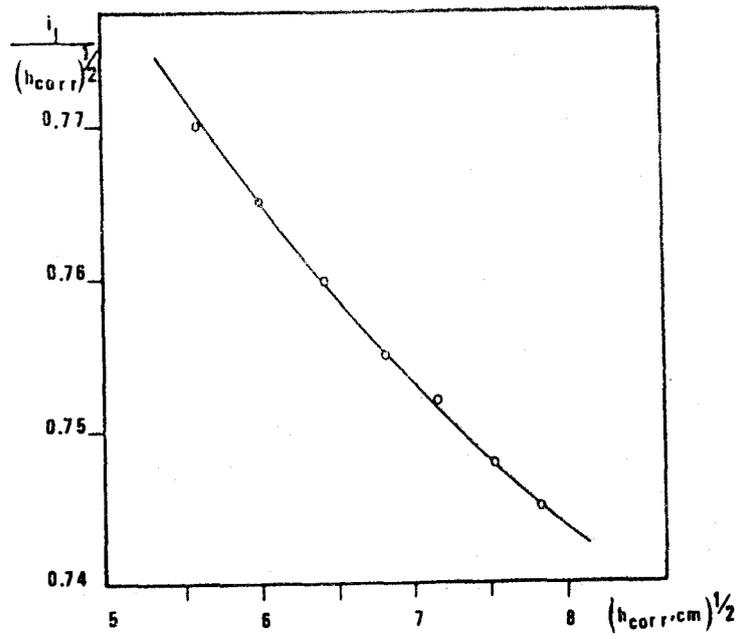


Fig. 3.16

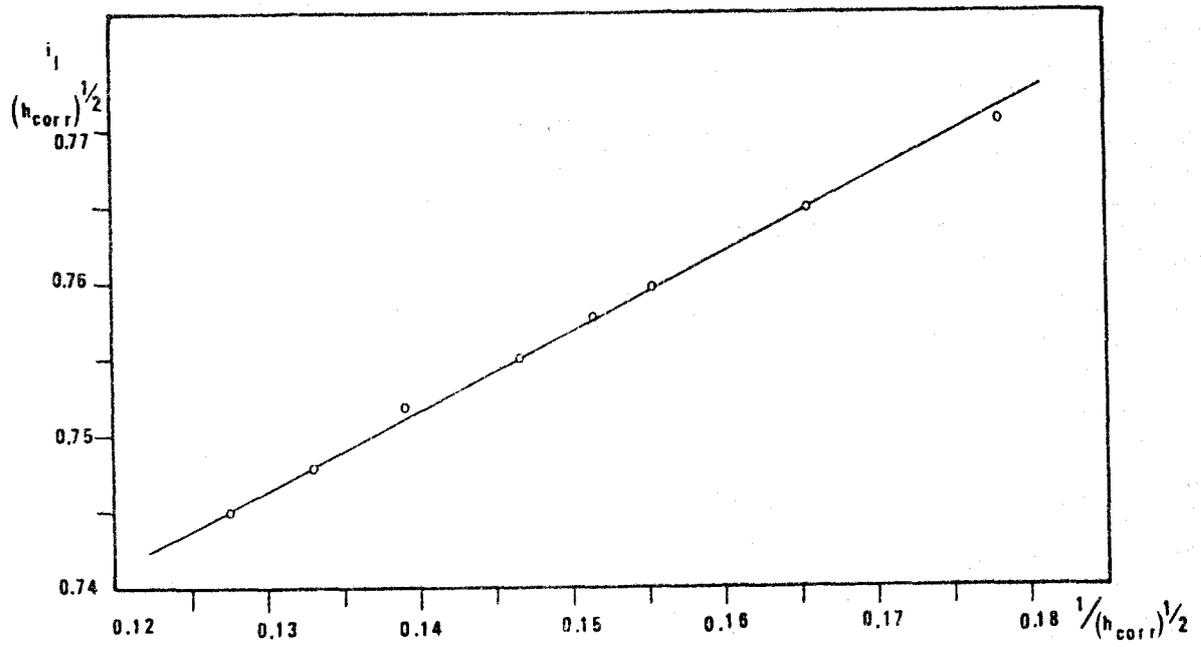


Fig. 3.17

3.3.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE REACTIVO

De acuerdo con la ecuación de Ilkovic, y siempre que los demás factores permanezcan constantes, se puede escribir que:

$$i_d = K \cdot C \quad (3.13)$$

La velocidad a la que la sustancia electroactiva llega al electrodo, y consecuentemente la corriente resultante de la reducción tan pronto como llega, es proporcional a la concentración en el seno de la disolución. Esto es así, independientemente de la forma, de la constancia o no del área del electrodo, y de si la transferencia de sustancia electroactiva tiene lugar por difusión, flujo laminar o convección (165).

El que la corriente de difusión polarográfica es proporcional a la concentración de sustancia electroactiva, ha sido verificado repetidamente por numerosos investigadores. No obstante, es algo que debe probarse, sobre todo si tratamos de desarrollar cualquier método analítico.

Maas (169) demostró que la relación lineal entre i_d y C puede fallar para tiempos de gota muy pequeños y recomendó tiempos de gota entre 4 y 6 s. Lingane y Loveridge (170) y Buckley y Taylor (171) recomendaron que el tiempo de gota no debía ser mucho más pequeño que 2 s, puesto que velocidades de goteo altas agitarían la disolución perturbando la capa de difusión y produciendo corrientes anormalmente grandes. El rango óptimo de tiempo de goteo que proponen es de 3 a 6 s.

Método operatorio

En la célula polarográfica se introdujeron 5 ml de disolución tampón $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 1M (que también actuó como electrolito soporte), 20ml de agua bidestilada y el volumen adecuado, distinto de un caso a otro, de dioxano. A esta mezcla se le pasó nitrógeno durante 5 min. A continuación se añadió el volumen necesario de una disolución $2,5 \cdot 10^{-2}$ M de la base de Schiff en dioxano, para lograr la concentración deseada, y se continuó el paso de nitrógeno durante 30 s más. Por último se registraron los polarogramas, que hemos recogido en las

Figs. A.13-A.21.

En todos los casos el medio fue dioxano-agua al 50 v/v, el pH de 8,16 y la altura de la columna de mercurio, $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$ ($h_{\text{corr}} = 43,5 \text{ cm}$, $t_{\text{goteo}} = 4,3 \text{ s}$).

Resultados y discusión

Los valores de i_d y $E_{1/2}$ obtenidos a partir de los polarogramas registrados se reúnen en la Tabla 6.

La representación de i_d (μA) frente a C (mol/l) (Fig.3.18) da como resultado una línea recta de pendiente positiva con un $r^2 = 0,998$, lo que pone de manifiesto la existencia de una proporcionalidad entre i_d y C en el rango de concentraciones estudiado.

Este resultado, unido al encontrado en la experiencia descrita en el apartado anterior, permite asegurar la naturaleza difusiva de la onda analizada.

Tabla 3.6

C (mol/l)	i_1 (μA)	$-E_{1/2}$ (V)
$5 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	1'38	1'013
$6 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	1'76	1'018
$7 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	1'92	1'019
$8 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	2'22	1'017
$9 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	2'58	1'013
$1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	5'00	1'012
$3 \cdot 0 \cdot 10^{-3}$	8'80	1'015
$4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	12'60	1'017
$6 \cdot 0 \cdot 10^{-3}$	16'60	1'018

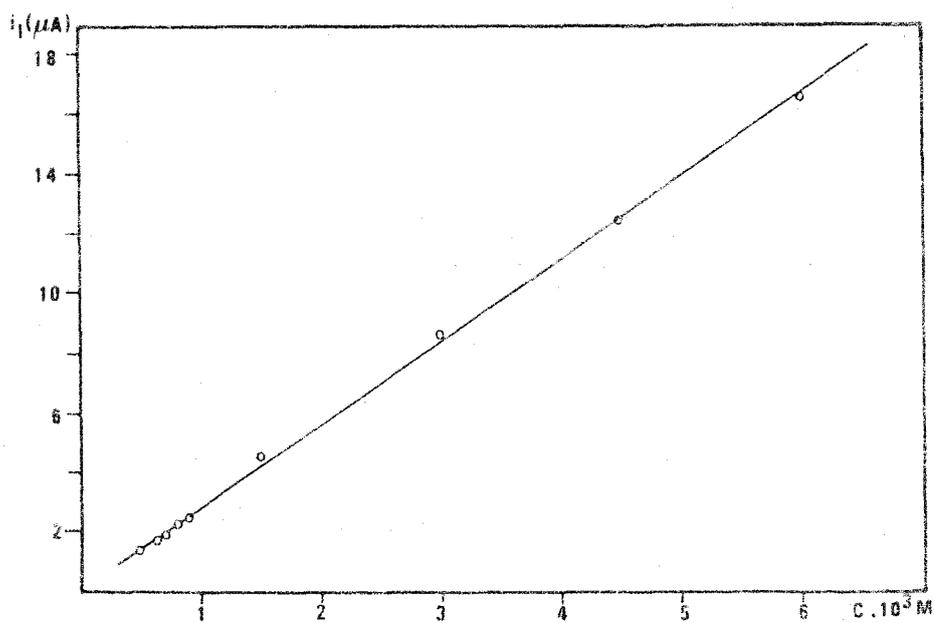


Fig. 3.18

3.3.4. CALCULO DE LA CONSTANTE DE LA INTENSIDAD DE DIFUSION Y DEL COEFICIENTE DE DIFUSION.

La constante de la intensidad de difusión I está definida por la ecuación:

$$I = \frac{i_d}{C m^{2/3} t^{1/6}} \quad (3.14)$$

y según la ecuación de Ilkovic (3.8) podemos escribir:

$$I = 607 n D^{1/2} \quad (3.15)$$

Una vez demostrada la naturaleza difusiva de la onda, el cálculo de I y D (coeficiente de difusión) resulta inmediato.

En nuestro caso:

$$\begin{aligned} n &= 2 & m^{2/3} &= 1,82 \text{ (mg/s)}^{2/3} \\ m &= 2,45 \text{ mg/s} & t^{1/6} &= 1,256 \text{ (s/gota)}^{1/6} \\ t &= 3,94 \text{ s/gota} \\ h_{\text{corr}} &= 43,5 \text{ cm} \end{aligned}$$

La pendiente de la representación de i_d vs C (Fig. 3.19) resulta ser:

$$\frac{i_d}{C} = 2,77 \text{ A/mmol/l}$$

Sustituyendo en las ecuaciones (3.14) y (3.15) obtenemos:

$$I = 1,22 \quad \text{y} \quad D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

El valor obtenido para el coeficiente de difusión D es del mismo orden de magnitud que los encontrados en la bibliografía (158) para bases de Schiff similares a la que estamos estudiando (Tabla 3A.1, Apéndice).

3.3.5. CALCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA ELECTRONICA

En la representación del potencial E (sobrepotencial) frente a log i (Fig. 3.19) puede observarse la existencia de un tramo lineal que cumple la ley de Tafel (161).

$$E = E_{eq} - \frac{0,05915}{n\alpha} \log i \quad (3.16)$$

En el intervalo de sobrepotenciales en el cual se cumple la ley de Tafel, la cinética global del proceso no está influenciada por la etapa de difusión, pudiéndose estudiar por tanto las etapas de transferencia electrónica.

De la pendiente de la recta correspondiente al tramo lineal podemos calcular el coeficiente de transferencia electrónica, α , que no debe confundirse con el factor de simetría, ya que incluye parámetros de reacción.

En las Tablas 3.8-3.12, se recogen los valores de i - E relativos a los polarogramas A.13-A.16, así como log i. En la Fig. 3.20 se han representado log i vs E para cada una de las concentraciones escogidas. En las tablas citadas anteriormente se ha incluido una columna con los valores de $\log i/i_d^{-1}$. La representación de E vs $\log i/i_d^{-1}$ (Figs. A.22-A.26) nos ha permitido determinar el valor de $E_{1/2}$ en cada caso.

En la Tabla 3.7 se recogen los valores de $n\alpha$ obtenidos, y al pie de dicha Tabla figura el valor medio de $n\alpha$ que resultó ser de 0,72 (para $n=1$).

Tabla 3.7

C(mol/l)	r^2	$n\alpha$
$5 \cdot 10^{-4}$	0,999	0,722
$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,999	0,720
$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,999	0,722
$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,999	0,719
$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,999	0,722
Si $n = 1$	$\alpha = 0,721 \pm 0,002$	

Tabla 3.8

Concentración de reactivo 5.10^{-4} M

$$i = 1.38 \mu\text{A}$$

- E (V)	i (μA)	log i	log $\frac{i}{i_1 - i}$
0'932	0'054	- 1'267	- 1'390
0'940	0'090	- 1'045	- 1'160
0'948	0'120	- 0'920	- 1'020
0'956	0'185	- 0'732	- 0'810
0'964	0'232	- 0'634	- 0'694
0'972	0'291	- 0'536	- 0'573
0'980	0'364	- 0'439	- 0'446
0'988	0'456	- 0'341	- 0'307
0'996	0'547	- 0'262	- 0'182
1'004	0'610	- 0'215	- 0'101
1'012	0'690	- 0'161	0'000
1'020	0'750	- 0'125	0'076
1'028	0'820	- 0'086	0'166
1'036	0'892	- 0'050	0'262
1'044	0'960	- 0'018	0'359
1'052	1'010	0'004	0'436
1'060	1'060	0'025	0'520

Tabla 3.9

Concentración de reactivo $6.5 \cdot 10^{-4}$ M

$$i = 1.76 \mu\text{A}$$

- E (V)	i (μA)	log i	log $\frac{i}{i_1 - i}$
0'932	0'080	- 1'097	- 1'322
0'940	0'120	- 0'920	- 1'136
0'948	0'170	- 0'770	- 0'971
0'956	0'220	- 0'658	- 0'845
0'964	0'275	- 0'560	- 0'732
0'972	0'344	- 0'463	- 0'615
0'980	0'432	- 0'365	- 0'488
0'988	0'539	- 0'268	- 0'355
0'996	0'631	- 0'200	- 0'253
1'004	0'714	- 0'146	- 0'166
1'012	0'814	- 0'089	- 0'065
1'020	0'910	- 0'043	0'030
1'028	1'004	0'002	0'123
1'036	1'086	0'036	0'207
1'044	1'180	0'072	0'308
1'052	1'260	0'100	0'400
1'060	1'360	0'134	0'530

Tabla 3.10

Concentración de reactivo $7 \cdot 10^{-4}$ M

$$i_1 = 1.92 \mu\text{A}$$

- E (V)	i (μA)	log i	log $\frac{i}{i_1 - i}$
0'932	0'090	- 1'046	- 1'310
0'940	0'130	- 0'886	- 1'139
0'948	0'188	- 0'725	- 0'964
0'956	0'245	- 0'611	- 0'835
0'964	0'307	- 0'513	- 0'720
0'972	0'384	- 0'416	- 0'602
0'980	0'481	- 0'318	- 0'476
0'988	0'603	- 0'220	- 0'339
0'996	0'680	- 0'167	- 0'261
1'004	0'760	- 0'119	- 0'184
1'012	0'870	- 0'060	- 0'082
1'020	0'974	- 0'011	0'013
1'028	1'080	0'033	0'109
1'036	1'180	0'072	0'203
1'044	1'280	0'107	0'301
1'052	1'370	0'137	0'396
1'060	1'460	0'164	0'502

Tabla 3.11

Concentración de reactivo $8 \cdot 10^{-4}$ M

$$i_1 = 2'22 \mu\text{A}$$

- E (V)	i (μA)	log i	log $\frac{i}{i_1 - i}$
0'932	0'100	- 1'000	- 1'325
0'940	0'140	- 0'854	- 1'172
0'948	0'216	- 0'665	- 0'967
0'956	0'280	- 0'553	- 0'841
0'964	0'350	- 0'456	- 0'728
0'972	0'439	- 0'358	- 0'608
0'980	0'548	- 0'261	- 0'484
0'988	0'685	- 0'164	- 0'350
0'996	0'810	- 0'092	- 0'240
1'004	0'920	- 0'036	- 0'150
1'012	1'040	0'017	- 0'055
1'020	1'160	0'064	0'039
1'028	1'260	0'100	0'118
1'036	1'380	0'140	0'216
1'044	1'480	0'170	0'301
1'052	1'565	0'195	0'378
1'060	1'692	0'228	0'506

Tabla 3.12

Concentración de reactivo $9 \cdot 10^{-4}$ M

$$i_1 = 2'58 \mu\text{A}$$

- E (V)	i (μA)	log i	log $\frac{i}{i_1 - i}$
0'924	0'104	- 0'983	- 1'377
0'932	0'152	- 0'818	- 1'203
0'940	0'220	- 0'658	- 1'030
0'948	0'292	- 0'545	- 0'894
0'956	0'374	- 0'427	- 0'770
0'964	0'468	- 0'330	- 0'654
0'972	0'586	- 0'232	- 0'532
0'980	0'735	- 0'134	- 0'399
0'988	0'918	- 0'037	- 0'258
0'996	1'040	0'017	- 0'170
1'004	1'160	0'064	- 0'088
1'012	1'280	0'107	- 0'007
1'020	1'400	0'146	0'074
1'028	1'530	0'185	0'163
1'036	1'650	0'217	0'249
1'044	1'780	0'250	0'347
1'052	1'920	0'283	0'464
1'060	2'080	0'318	0'619

3.3.6. DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION ELECTRODICA

La determinación experimental del orden de reacción electroquímica puede hacerse bien a partir de la dependencia de la densidad de corriente con la concentración a un potencial constante (energía de activación constante) o a partir de la dependencia de la densidad de corriente de intercambio con la concentración.

En el primer caso, si se elige un potencial dentro del rango de validez de la ecuación de Tafel (Ec.3.16), es válida la expresión:

$$i = K C_A^a \exp(-FE/RT) \quad (3.17)$$

y

$$\left(\frac{\log i}{\log C_A} \right)_{E=\text{cte}} = a \quad (3.18)$$

siendo a el orden de reacción electroquímica respecto a la especie A.

Es decir, la variación de la concentración de la especie electroactiva manteniendo constante el resto de los factores, permite determinar el orden de reacción electroquímica referido a esa especie.

En nuestro caso hemos comprobado (Fig.3.20) que para valores de potencial comprendidos entre -0,956V y -0,988V existe un buen cumplimiento de la ley de Tafel para todos los valores de concentración ensayados. Tomando los valores de $\log i$ a un potencial constante, $E = -0,972$ V (Tabla 3.14), y representando $\log i$ frente a $\log C$ (Fig.3.20) hemos obtenido una línea recta de pendiente positiva cuyo valor -1,13- nos permite atribuir orden uno a la reacción electroquímica de reducción.

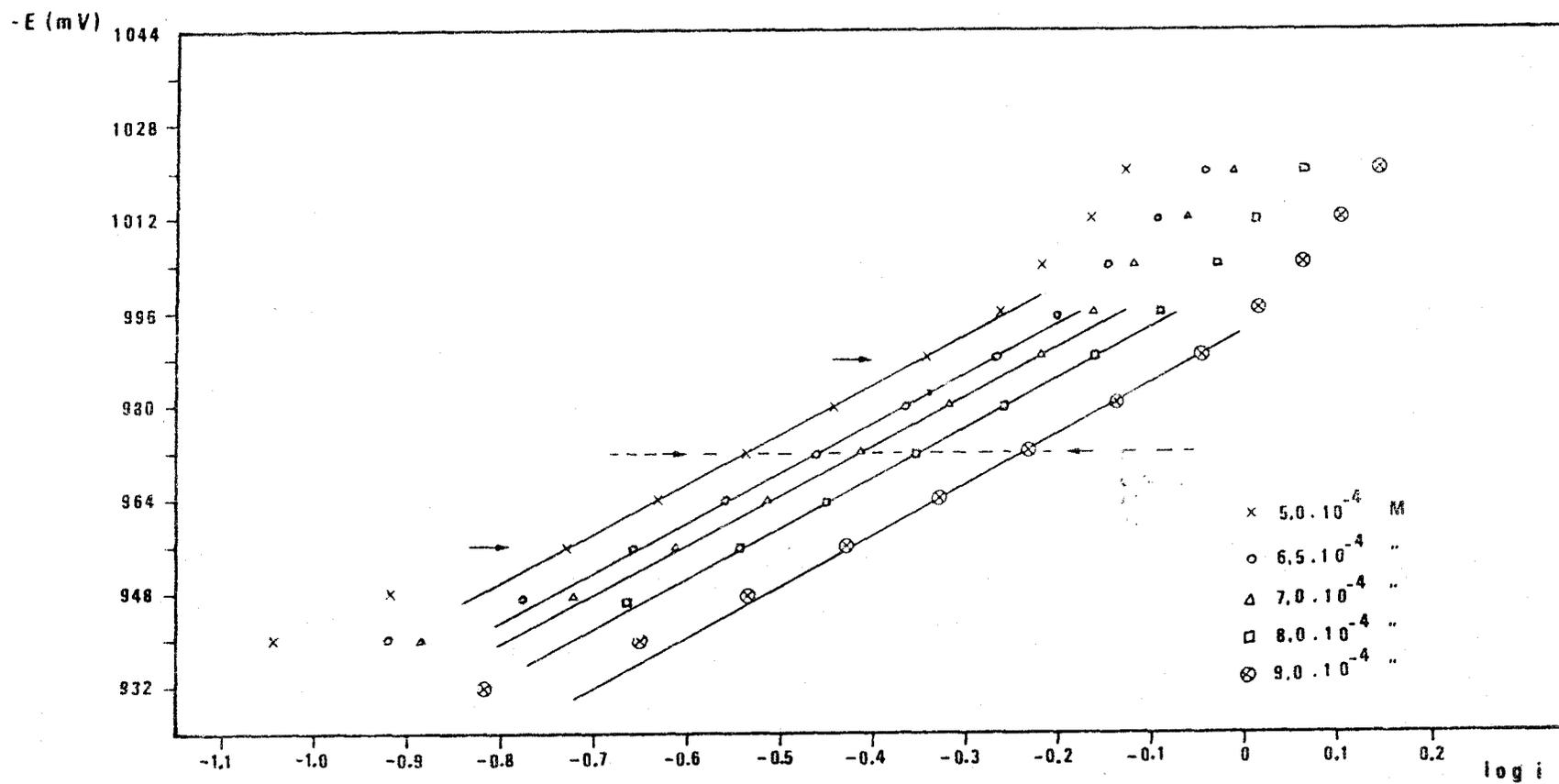


Fig. 3.19

Tabla 3.13

C (mol/l)	log C	$-E_{1/2}$ (V)	log i (E = - 0'972 V)
$5'0 \cdot 10^{-4}$	- 3'30	1'013	- 0'536
$6'5 \cdot 10^{-4}$	- 3'19	1'018	- 0'463
$7'0 \cdot 10^{-4}$	- 3'16	1'019	- 0'416
$8'0 \cdot 10^{-4}$	- 3'10	1'017	- 0'358
$9'0 \cdot 10^{-4}$	- 3'04	1'013	- 0'232

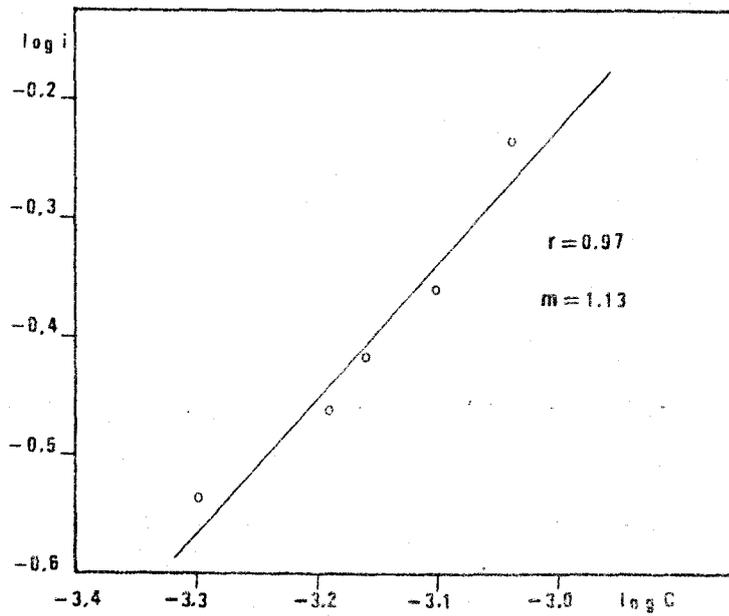


Fig. 3.20

3.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO POLAROGRAFICO DE LA N-FENIL-2-TIENILMETILENIMINA

La N-fenil-2-tienilmetilenimina presenta, al igual que su análoga o-hidroxi sustituida, dos ondas de reducción polarográfica bien definidas cuyos potenciales de semionda dependen del pH del medio. En la Fig. 3.21 se presenta un polarograma de la base de Schiff realizado en medio dioxano-agua al 50% v/v, pH=9,63 y $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ y KNO_3 como electrolito soporte. Los potenciales de semionda de la primera y segunda ondas son -1,90 V y -1,430 V respectivamente.

El objeto del breve estudio que ahora comenzamos es obtener los datos suficientes para establecer la influencia del grupo o-OH en la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina.

3.4.1. INFLUENCIA DEL pH

3.4.1.1. ESTUDIO DE LOS POLAROGRAMAS

Para conocer la influencia del pH se registraron polarogramas de disoluciones de la base de Schiff en dioxano-agua al 50% v/v, a distintos valores de pH, que se fijaron con disoluciones de $\text{HCH}_3\text{-COO}-\text{NaCH}_3\text{COO}$ 1 M en medios ácidos y $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 1 M en medios básicos. La fuerza iónica se mantuvo constante a 0,1 por adición del volumen necesario de una disolución 1 M de KNO_3 .

Método operatorio

El método operatorio seguido es el mismo que se ha descrito en el estudio polarográfico de la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina.

En la célula polarográfica se introdujeron 5 ml de la disolución tampon de pH adecuado, volúmenes variables de KNO_3 1 M y agua bidestilada hasta 25 ml, y se añadieron 20 ml de dioxano. A esta mezcla se le pasó nitrógeno durante 5 min con objeto de expulsar el oxígeno disuelto. A continuación se añadieron 5 ml de disolución 10^{-2} M de base de Schiff en dioxano y se continuó el paso de nitrógeno durante 30 s más. Finalmente se registraron los polarogramas. La altura de la columna de mercurio se mantuvo a 42 cm ($h_{\text{corr}}=40,5$ cm) durante toda la experiencia.

Determinación de las intensidades límite y de los potenciales de semionda

Las intensidades límite, i_1 , se han determinado por los métodos gráficos habituales (165) a partir de los polarogramas registrados.

Los potenciales de semionda los hemos determinado haciendo uso de la representación gráfica de Tomes (166) E vs $\log i/i_d - i$. No obstante los valores de $E_{1/2}$ hallados no lo han sido gráficamente sino que son los resultantes del ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales.

Resultados y discusión

Los polarogramas registrados se recogen en las Figs. 3.21 - 3.27.

A partir de dichos polarogramas puede deducirse que el comportamiento de la N-fenil-2-tienilmetilenimina es idéntico al de la N-2-hidroxifenil-2-tienilmetilenimina, como cabía esperar.

Hasta $\text{pH}=5,30$ el polarograma de la base de Schiff presenta una sola onda, que, basándonos en la bibliografía consultada y en los resultados encontrados en el estudio de su análoga o-OH sustituida, asignamos a la reducción del 2-tiofencarboxialdehído producido en la hidrólisis.

A valores de pH superiores a 5,30 el polarograma de la base de Schiff presenta dos ondas, la primera de las cuales asignamos a la reducción del grupo azometínico $>\text{C}=\text{N}$, mientras que la segunda es claramente asignable a la reducción del aldehído originado en la hidrólisis.

La evolución de los polarogramas con el tiempo es similar a la comentada en la o-hidroxi base de Schiff, mostrando una disminución progresiva de la i_1 de la primera onda y un aumento simultáneo de la i_1 de la segunda.

Por tanto, al igual que hiciéramos con la N-2-hidroxifenil-2-tienilmetilenimina, limitaremos nuestro estudio posterior a la primera de las ondas observadas, que hemos asignado a la reducción del grupo $>\text{C}=\text{N}$.

3.4.2. ESTUDIO DE LA RELACION $E_{1/2} - \text{pH}$

En la Tabla 3.15 hemos agrupado los valores de $E_{1/2}$ a los diferentes valo-

res de pH estudiados. El desplazamiento de $E_{1/2}$ hacia potenciales más negativos a medida que aumenta el pH, pone de manifiesto un consumo de protones en la reacción de electrodo.

La representación de $E_{1/2}$ vs pH resulta ser una línea recta de pendiente positiva (Fig. 3.28) como cabía esperar. A partir del valor de dicha pendiente (Ec. 3.7) podemos calcular el número de protones, Z_{H^+} , consumidos en la etapa determinante de velocidad de la reducción del grupo $>C=N-$, siempre que conozcamos el valor de n .

$$\frac{E_{1/2}}{pH} = \frac{0,05915}{n\alpha} \cdot Z_{H^+} \quad (3.7)$$

En la Tabla 3.15 hemos reunido los valores de $n\alpha$ obtenidos para disoluciones de base de Schiff de concentración 10^{-3} M todas ellas, pero a diferentes valores de pH. El valor medio de $n\alpha$ encontrado resulta ser de 0,86. Aunque esta no es la forma más adecuada de calcular $n\alpha$, creemos que el valor obtenido puede contemplarse como una aproximación aceptable del valor real.

Sustituyendo los valores de $n\alpha$ y de la pendiente de la representación $E_{1/2}$ vs pH en la Ec. 3.7, obtenemos para Z_{H^+} un valor de 0,94. Podemos afirmar por tanto, que la etapa determinante de velocidad transcurre con el consumo de un protón.

Tabla 3.15
Conc. de base de Schiff 10^{-3} M

pH	$-E_{1/2}$ (V)	$n\alpha$
5,60	0,790	0,84
5,97	0,807	0,86
6,34	0,851	0,85
7,94	0,940	0,85
8,90	1,013	0,89
9,63	1,053	0,88

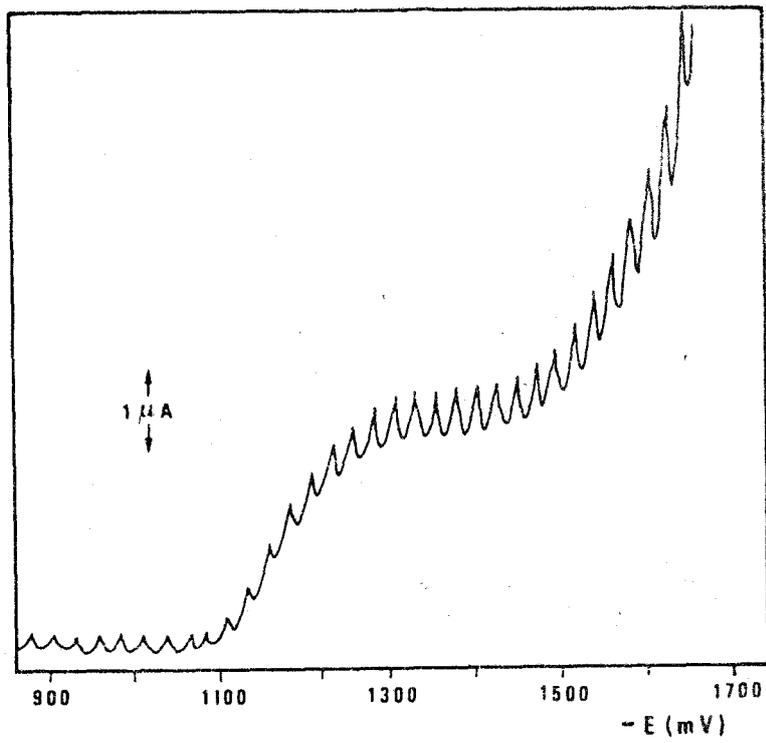


Fig. 3.21

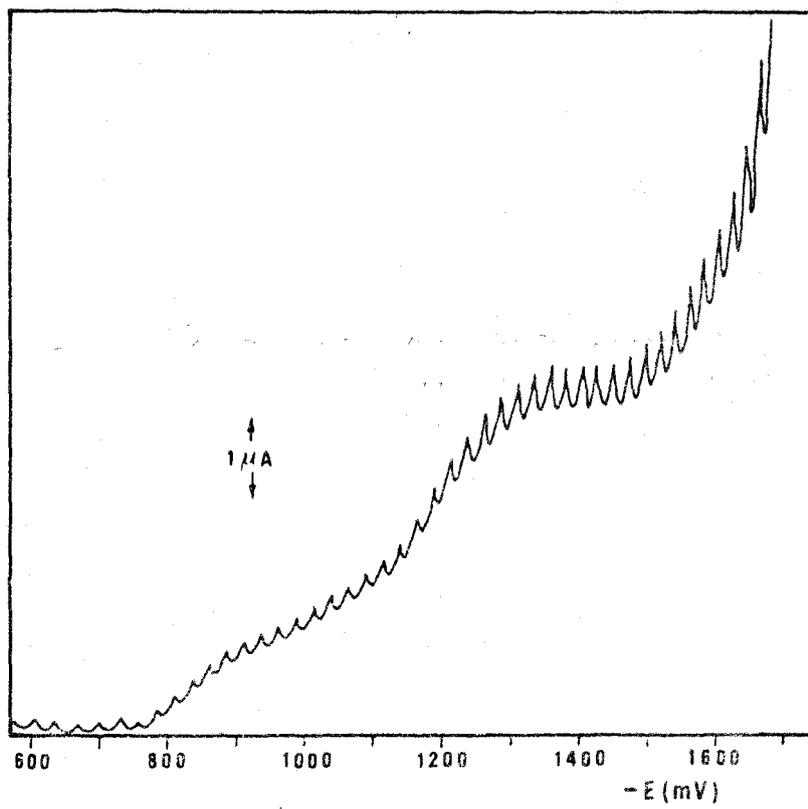


Fig. 3.22

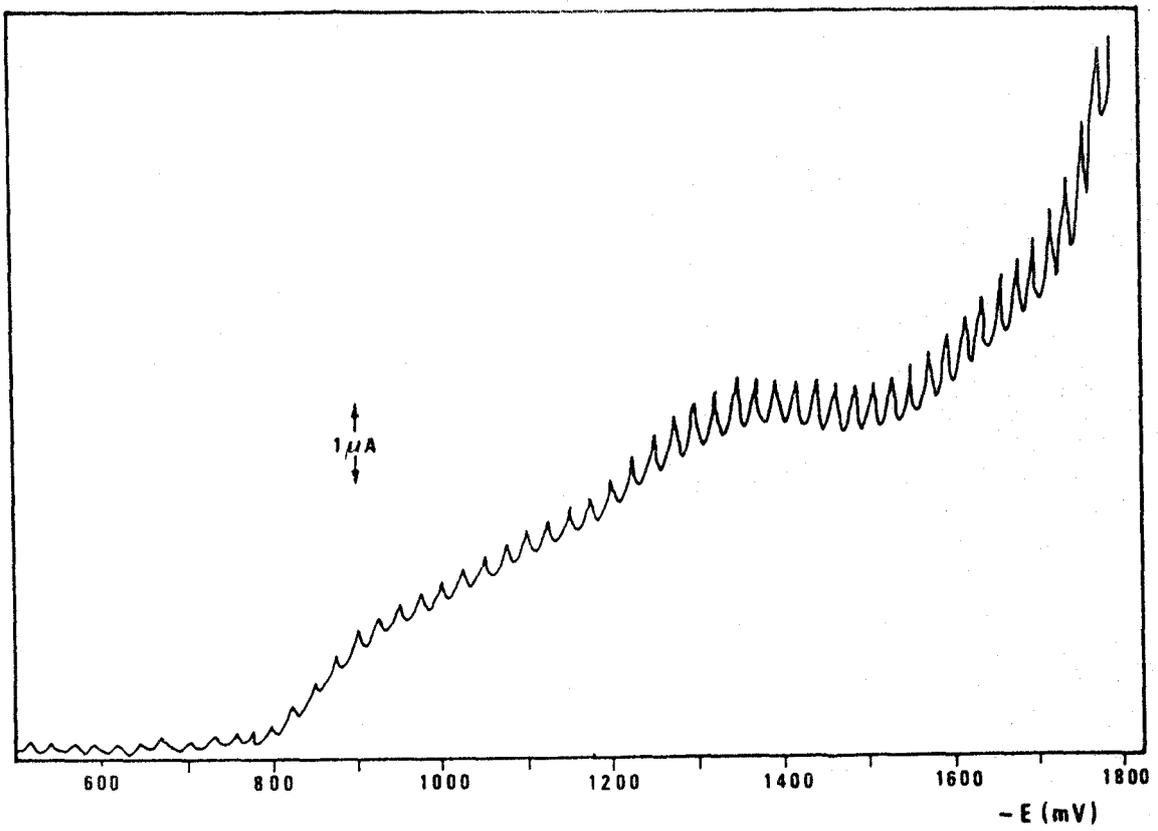


Fig. 3.23

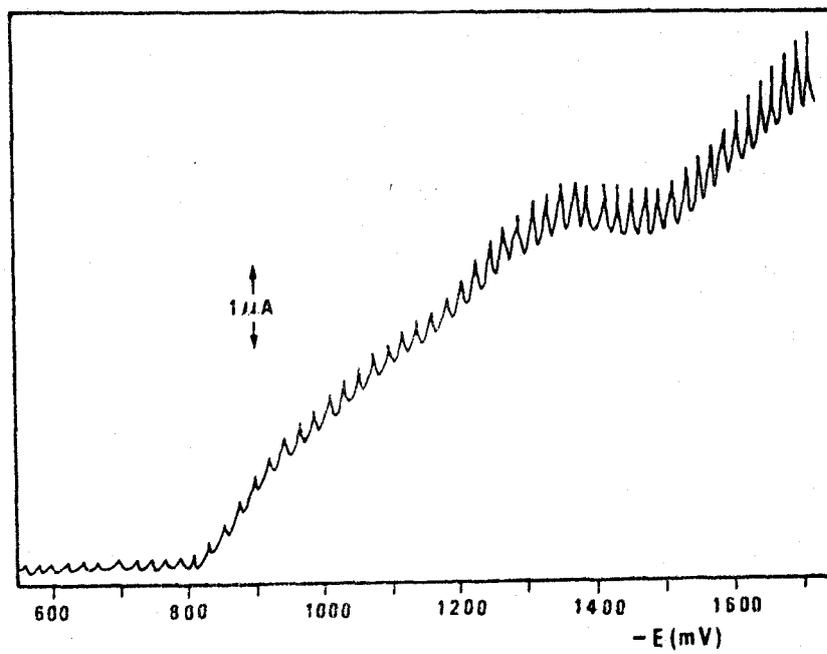


Fig. 3.24

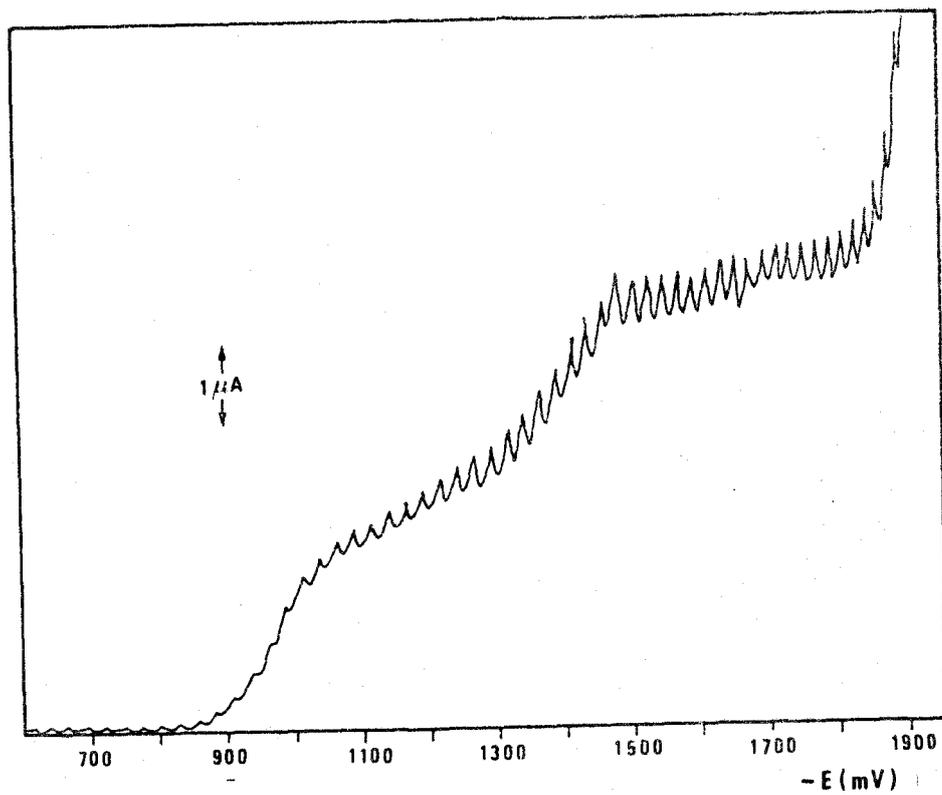


Fig. 3.25

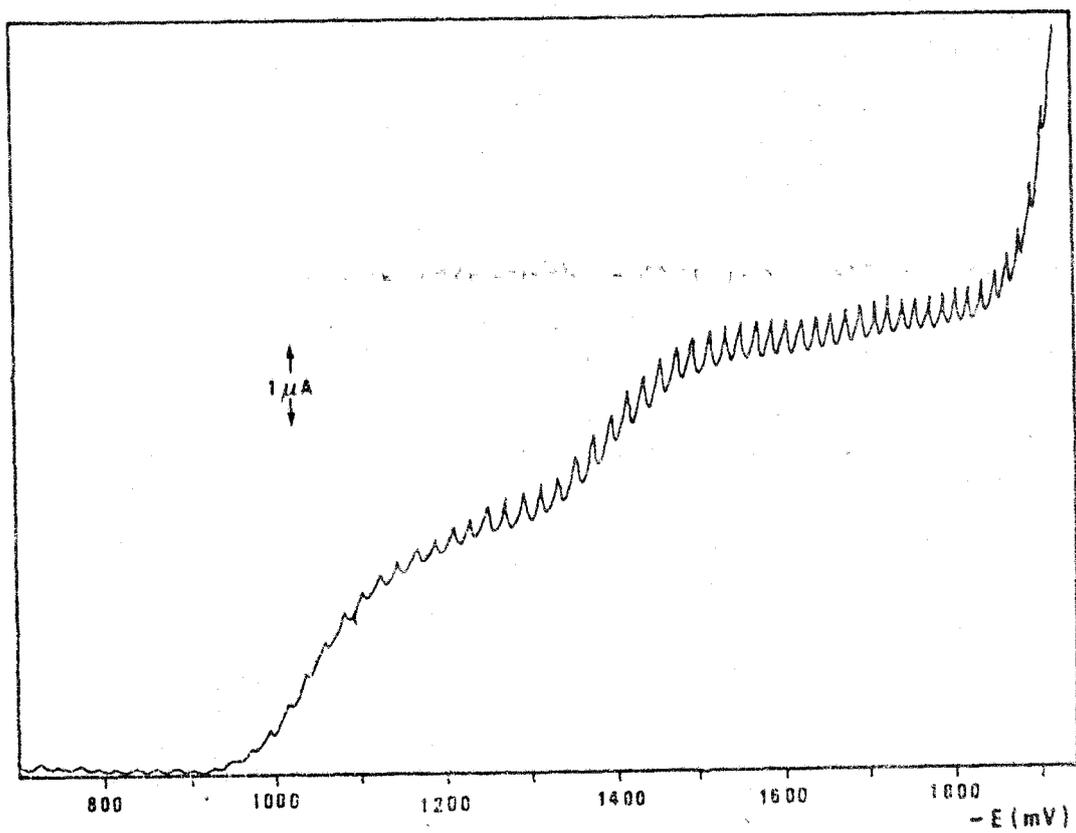


Fig. 3.26

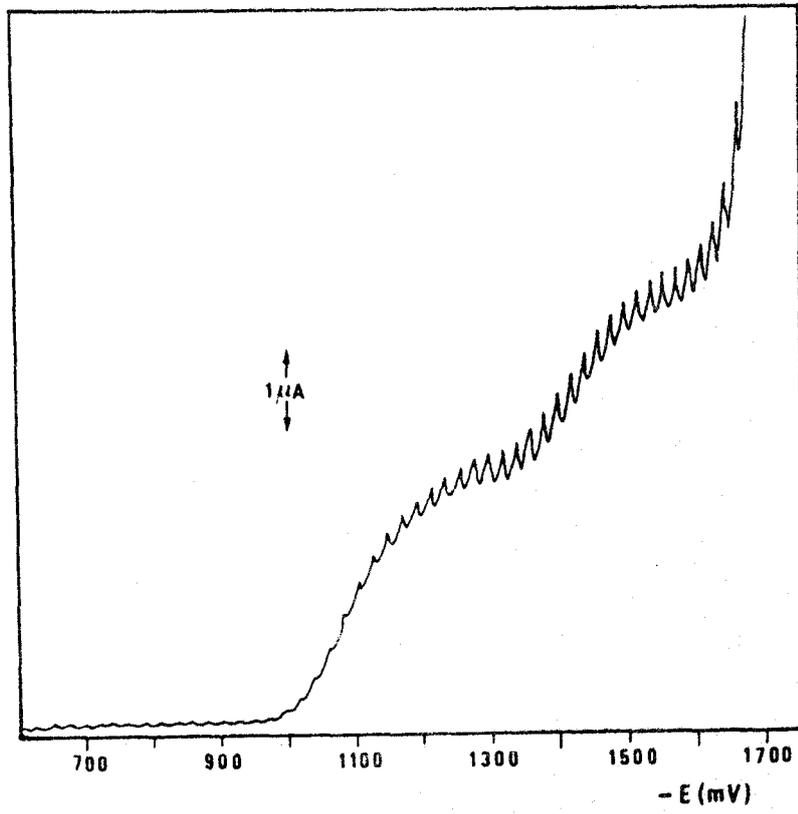


Fig. 3.27

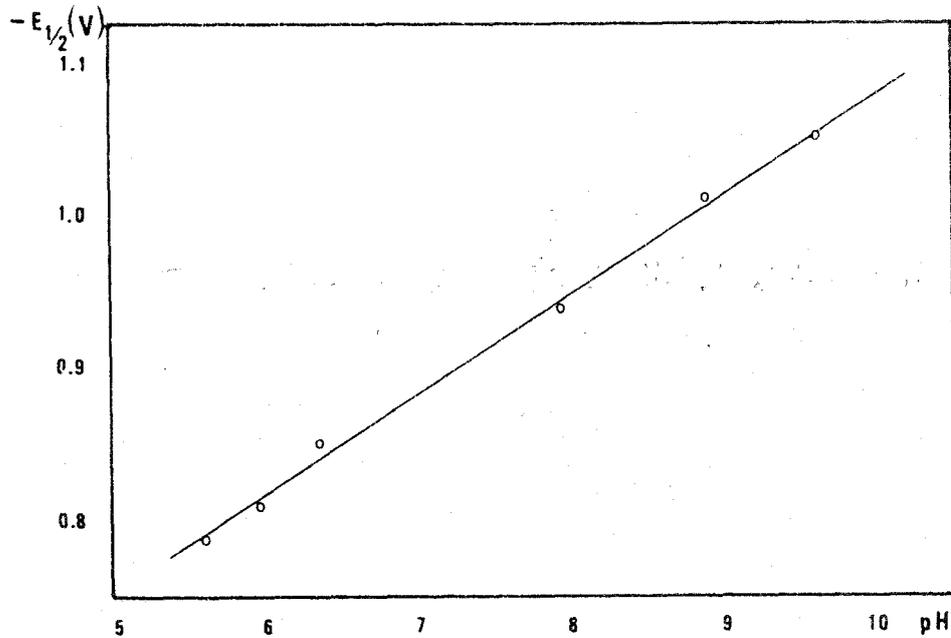


FIGURA 3.28

3.4.3. CARACTER DIFUSIVO DE LA ONDA

No hemos realizado en este caso el estudio de la influencia de la concentración de reactivo, ni el estudio de la influencia de la altura de la columna de mercurio, que nos hubiesen servido para poner de manifiesto el carácter difusivo de la onda analizada. Sin embargo, los resultados obtenidos en el estudio de la N-2-hidroxifenil-2^l-tienilmetilenimina, así como los que se han obtenido en el estudio de la N-2-fenil-2-pirrolilmetilenimina y de la N-2-hidroxifenil-2^l-pirrolilmetilenimina que constituyen parte de otra memoria realizada en este laboratorio (172), nos llevan a predecir el carácter difusivo de la onda que hemos estudiado.

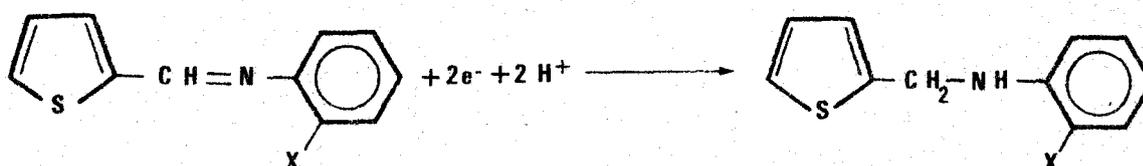
CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento polarográfico de la N-2-hidroxifenil-2¹-tienilmetilenimina y de la N-fenil-2-tienilmetilenimina en dioxano-agua al 50% v/v, nos ha permitido obtener una serie de resultados que nos han llevado a las siguientes conclusiones:

1. Los polarogramas de la N-2-hidroxifenil-2¹-tienilmetilenimina y de la N-fenil-2-tienilmetilenimina en medios ligeramente ácidos y básicos, constan de dos ondas de reducción cuyos potenciales de semionda dependen del pH del medio. La primera de las ondas observadas, cuyo carácter difusivo ha sido puesto de manifiesto en la N-2-hidroxifenil-2¹-tienilmetilenimina y supuesto por semejanza para la N-fenil-2-tienilmetilenimina, ha sido asignada a la reducción del grupo azometina. La segunda onda ha sido asignada a la reducción del 2-tiofencarboxialdehído originado en la hidrólisis del reactivo.
2. Se ha comprobado que la presencia del grupo o-OH en el anillo de anilina influye sobre la densidad electrónica del enlace C=N, causando un desplazamiento de $E_{1/2}$ hacia valores más negativos, de aproximadamente 30-40 mV, a los distintos valores de pH estudiados.
3. La reacción de electrodo parece ser la misma en ambas bases de Schiff. En efecto, las ondas de reducción de ambos productos, se desplazan hacia potenciales más negativos al aumentar el pH, poniendo de manifiesto un consumo de iones H^+ en el proceso de electrodo. Del estudio de la influencia del pH sobre $E_{1/2}$ se deduce que interviene un ión H^+ en la etapa determinante de velocidad. Por otra parte, los valores de n encontrados, 0,72 para la N-2-hidroxifenil-2¹-tienilmetilenimina y 0,86 para la N-fenil-2-tienilmetilenimina, indican el carácter irreversible de la onda y el consumo de un electrón en la etapa determinante de velocidad.

4. Se ha determinado el orden de reacción electródica, que resulta ser de uno.
5. Se han podido determinar los valores de la constante de la corriente de difusión y del coeficiente de difusión para la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina. Ambos valores, $I=1,22$ y $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, son del mismo orden que los encontrados en bibliografía para compuestos similares.

En base a la bibliografía consultada y a partir de los resultados experimentales encontrados, podríamos representar la reacción global de reducción por:



X = H, N-fenil-2'-tienilmetilenimina

X = OH, N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina

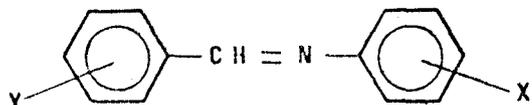
Esta reacción global implica la participación de dos protones en el proceso de reducción, incluyendo una etapa determinante de la velocidad en la que se consume un electrón y un protón, para dar finalmente el producto saturado.

No nos parece adecuado, sin embargo, proponer el mecanismo por el que transcurre dicho proceso en tanto que no dispongamos de la información suplementaria que nos suministrarían la voltamperometría cíclica y de pico, y la coulombimetría a potencial controlado. El estudio de dicho mecanismo será pues objeto de una investigación posterior.

APENDICE DEL CAPITULO

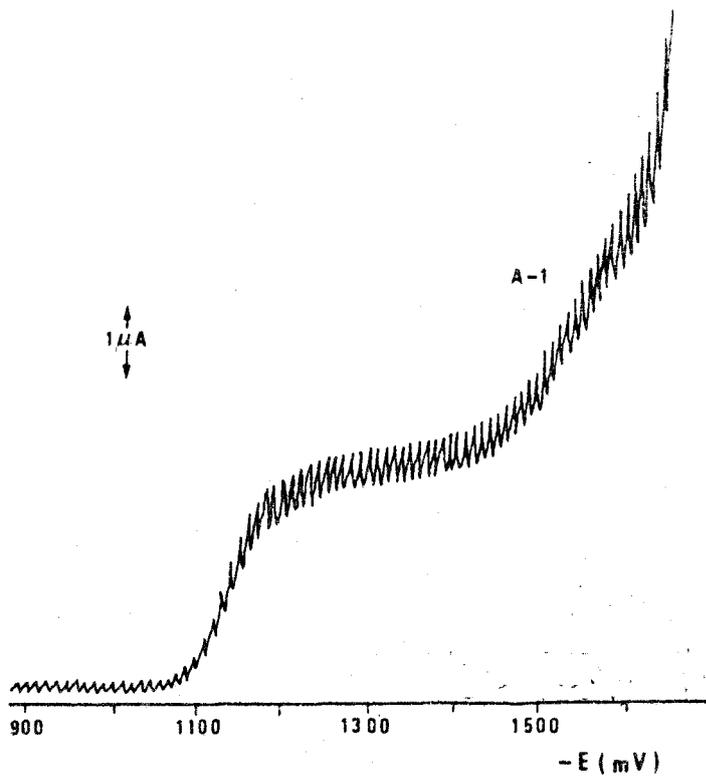
Tabla 3.A.1

Datos polarográficos de bases de Schiff



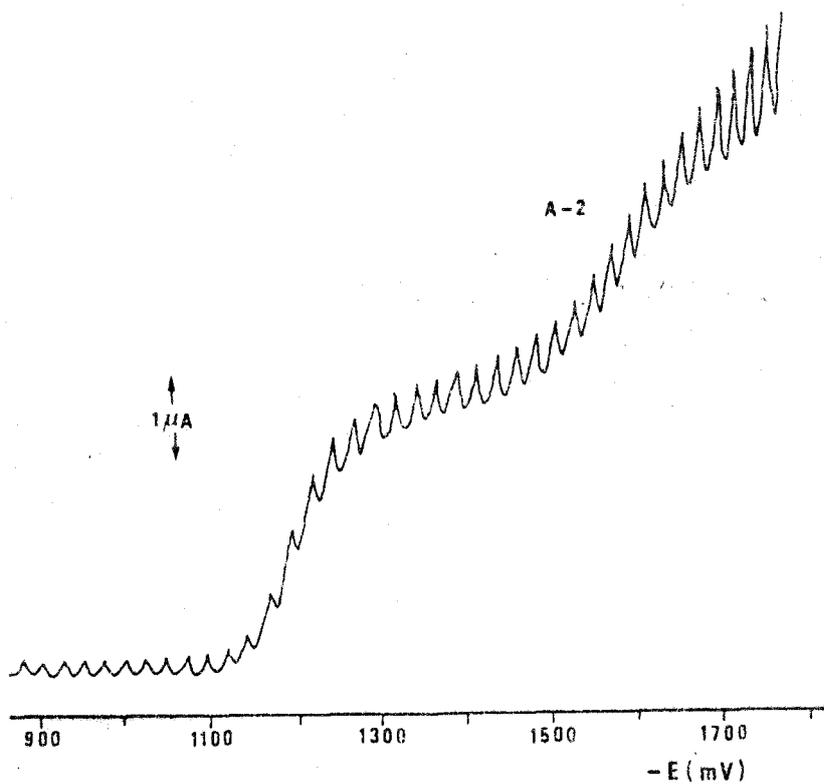
Compuesto		pH	$E_{1/2}$	$E_{1/2}^r$	D
X	Y				
o-OH	H	8'00	1'405	1'300	$6'17 \cdot 10^{-6}$
		11'95		1'580	$6'17 \cdot 10^{-6}$
H	o-OH	8'00	1'410	1'280	$8'90 \cdot 10^{-8}$
		11'92		1'380	$7'09 \cdot 10^{-6}$
o-OH	o-OH	9'10	1'450	1'360	$4'59 \cdot 10^{-6}$
o-OH	p-OH	7'05 ^a	1'435	1'255	$6'17 \cdot 10^{-6}$
		10'00 ^b		1'400	$6'22 \cdot 10^{-6}$
o-OH	p-OCH ₃	7'53	1'470	1'295	$2'86 \cdot 10^{-6}$
		11'50		1'560	$7'85 \cdot 10^{-6}$
H	p-OH	11'92	1'330	1'355	$4'61 \cdot 10^{-6}$
p-OCH ₃	o-OH	7'53	1'510	1'330	$9'48 \cdot 10^{-6}$
		11'92		1'510	$9'48 \cdot 10^{-6}$
o-NO ₂	o-OH	11'92		1'295	$4'29 \cdot 10^{-3}$
				1'240	$3'72 \cdot 10^{-2}$
o-CH=N-NH-o		11'92		1'655	$5'69 \cdot 10^{-6}$

a: Primera onda , b: Segunda onda



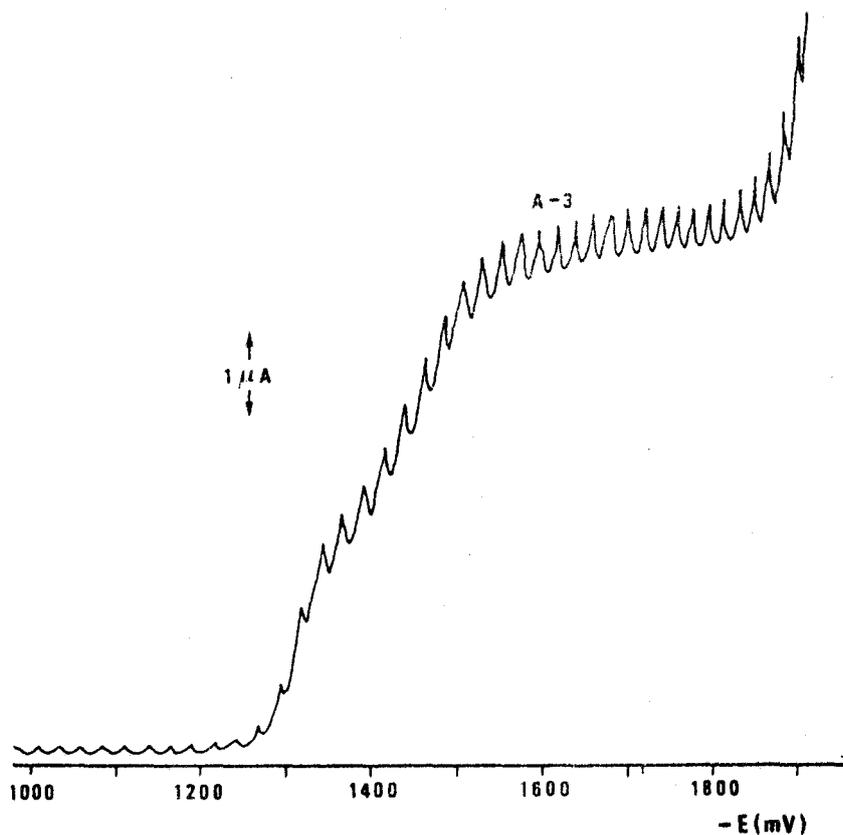
10 A/25 cm
 40 mV/cm
 2 mV/s
 T. Ald. = 10^{-3}
 pH = 5'33
 $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$

2-Tiofencarboxialdehido



10 A/25 cm
 40 mV/cm
 5 mV/s
 T. Ald. = 10^{-3}
 pH = 5'96
 $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$

2-Tiofencarboxialdehido



2-Tiofencarboxialdehido

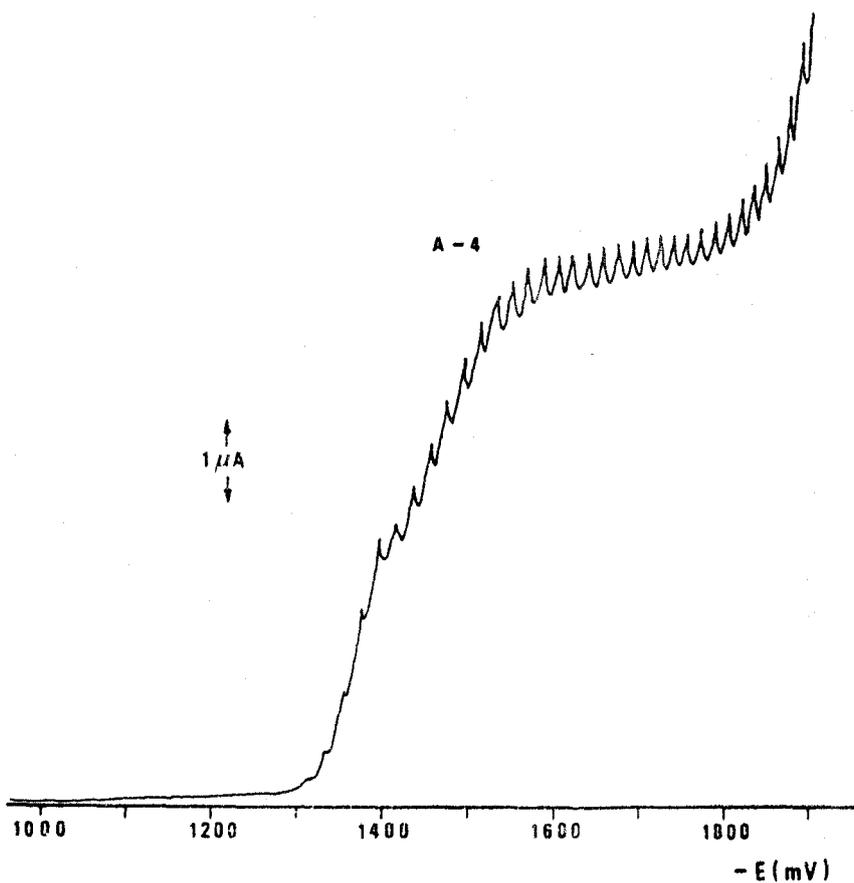
10 A/25 cm

40 mV/cm

5 mV/s

T.Ald. = 10^{-3}

pH = 8.46

 $h_{\text{Hg}} = 45$ cm

2-Tiofencarboxialdehido

10 A/25 cm

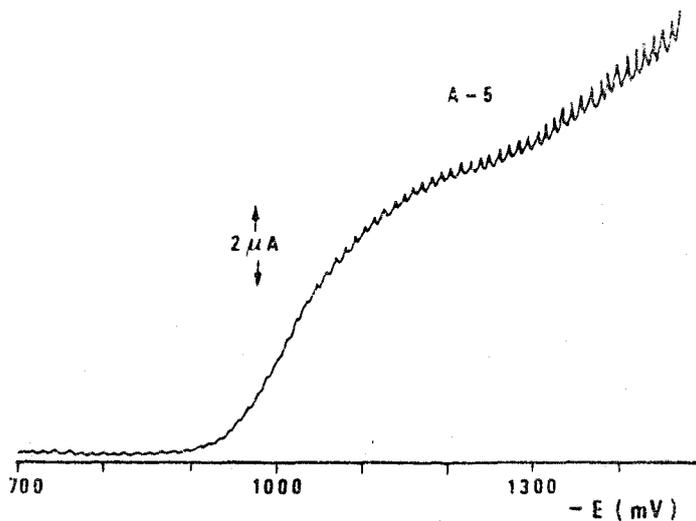
40 mV/cm

5 mV/s

T.Ald. = 10^{-3}

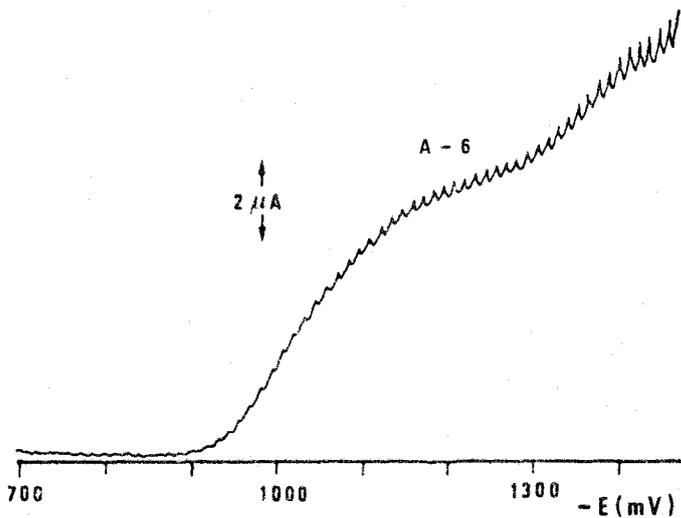
pH = 8.86

 $h_{\text{Hg}} = 45$ cm

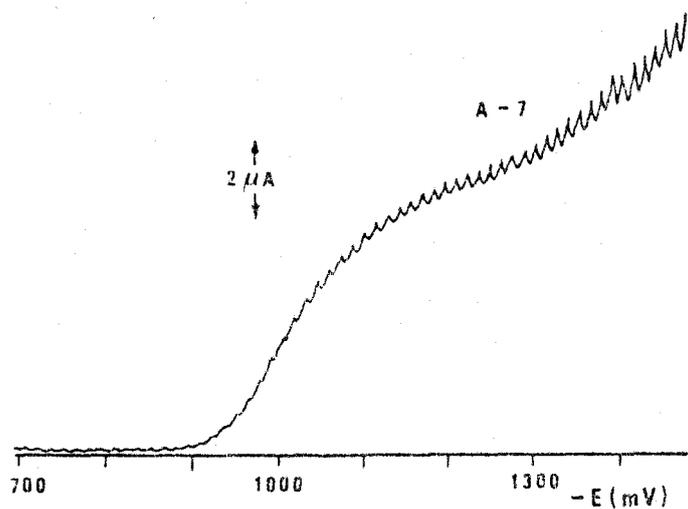


20 A/25 cm
 40 mV/cm
 5 mV/s
 $h_{Hg} = 63$ cm

20 A/25 cm
 40 mV/cm
 5 mV/s
 $h_{Hg} = 58$ cm

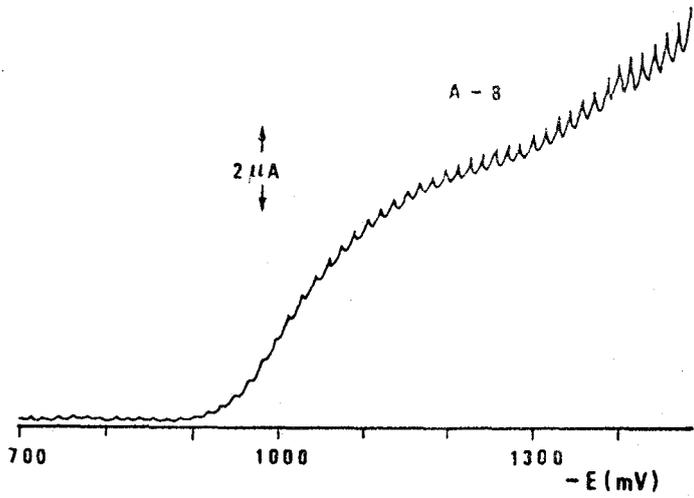


A-6

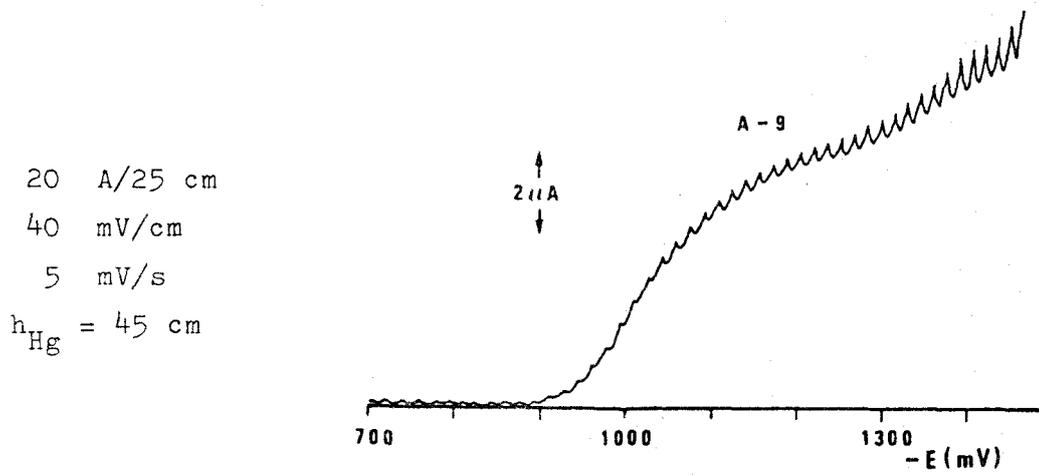


A-7

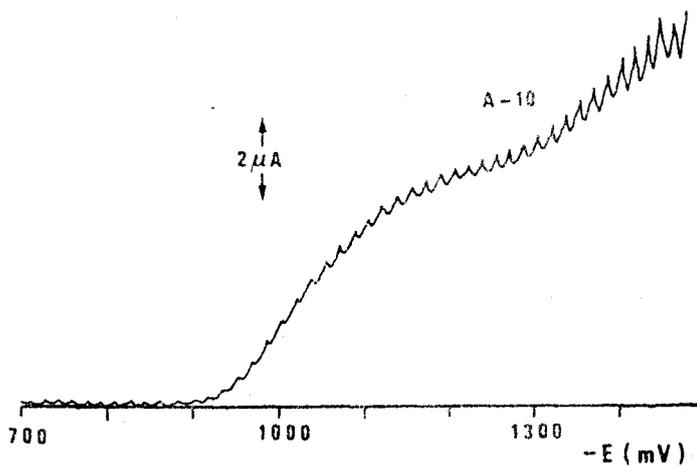
20 A/25 cm
 40 mV/cm
 5 mV/s
 $h_{Hg} = 53$ cm



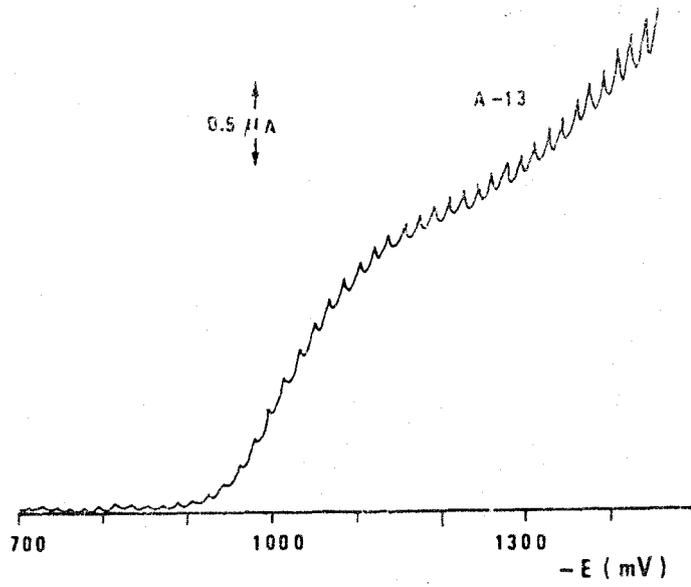
20 A/25 cm
40 mV/cm
5 mV/s
 $h_{\text{Hg}} = 48$ cm



20 A/25 cm
40 mV/cm
5 mV/s
 $h_{\text{Hg}} = 45$ cm

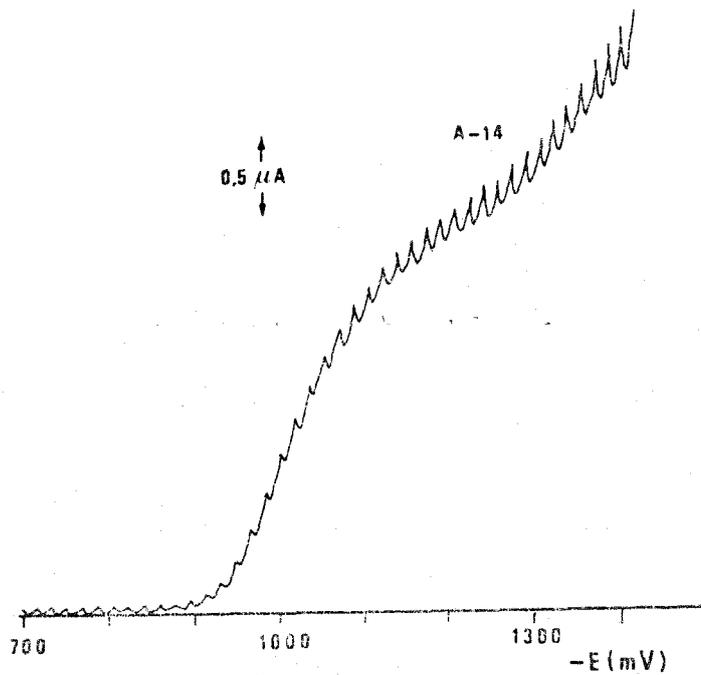


20 A/25 cm
40 mV/cm
5 mV/s
 $h_{\text{Hg}} = 43$ cm

10 μ A/25 cm

40 mV/cm

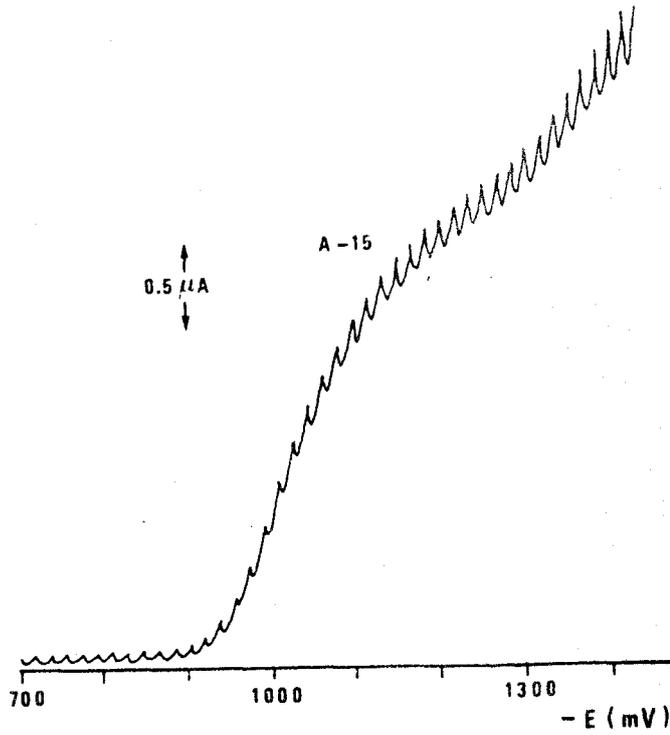
5 mV/s

 $h_{Hg} = 45$ cmB.S. = $8 \cdot 10^{-4}$ 5 μ A/25 cm

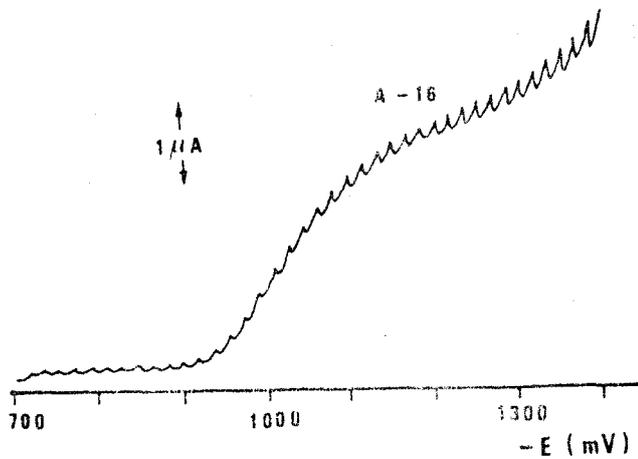
40 mV/cm

5 mV/s

 $h_{Hg} = 45$ cmB.S. = $7 \cdot 10^{-4}$

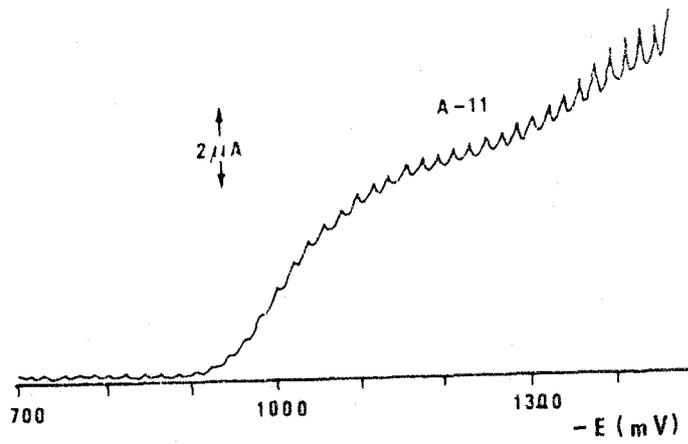


5 A/25 cm
 40 mV/cm
 5 mV/s
 $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$
 $E.S. = 6.5 \cdot 10^{-4}$



5 A/25 cm
 40 mV/cm
 5 mV/s
 $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$
 $B.S. = 5 \cdot 10^{-4}$



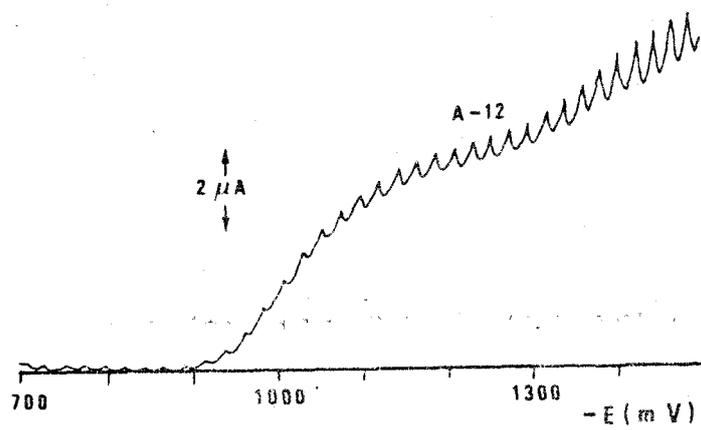


20 A/25 cm

40 mV/cm

5 mV/s

$h_{\text{Hg}} = 38$ cm

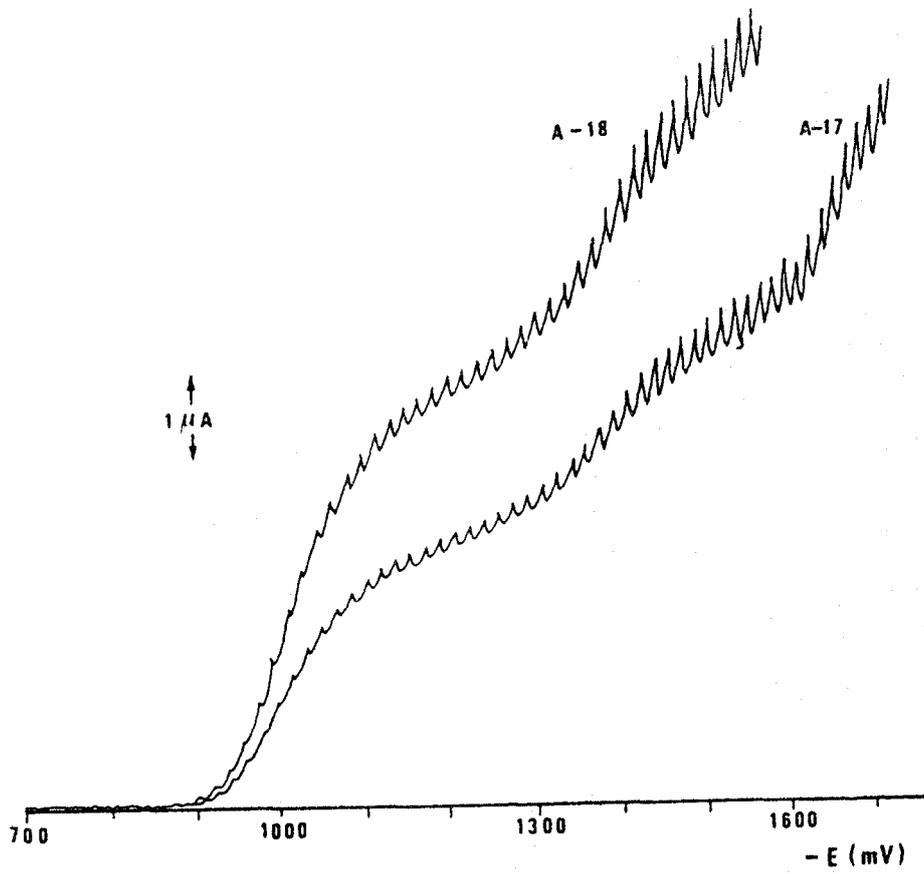


20 A/25 cm

40 mV/cm

5 mV/s

$h_{\text{Hg}} = 33$ cm

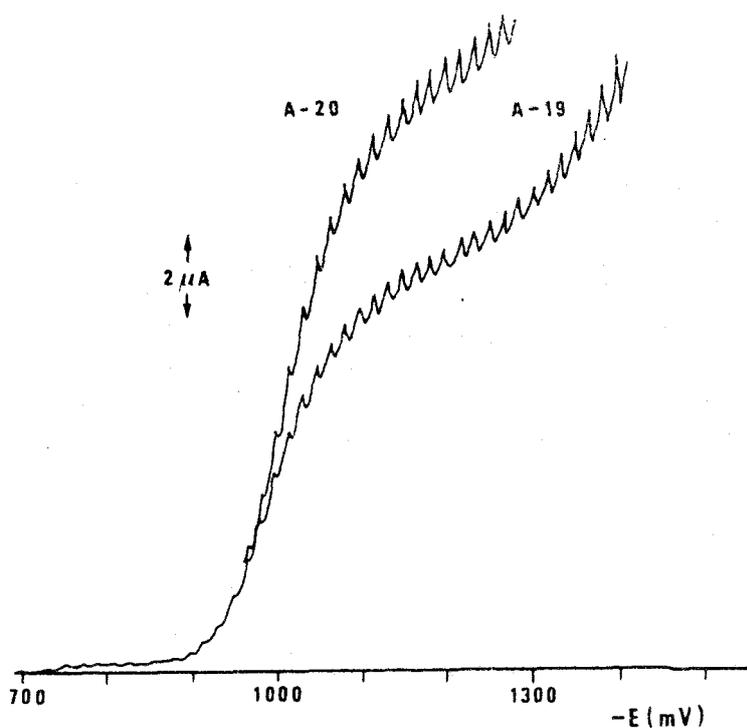


10 A/25 cm 40 mV/cm 5 mV/s

$h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$

A-17 : B.S. = $9 \cdot 10^{-4}$

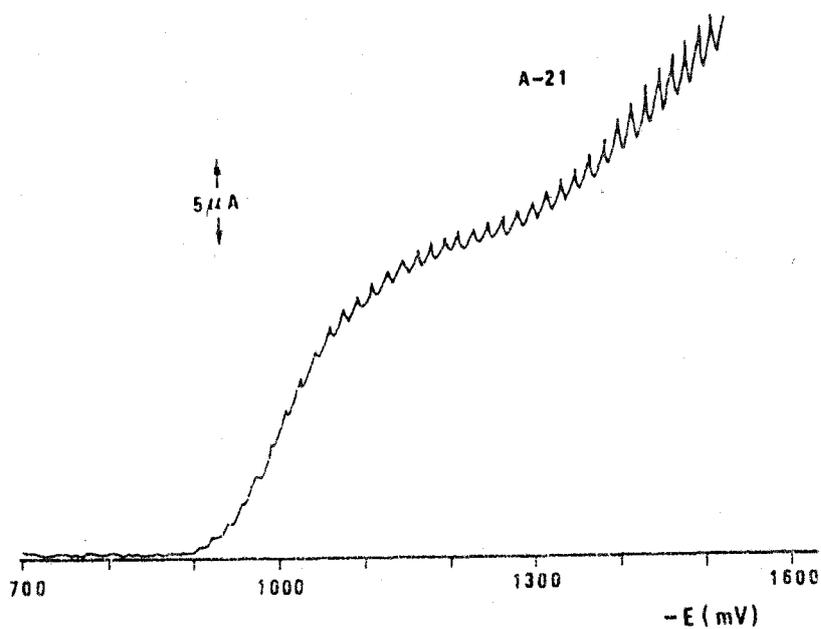
A-18 : B.S. = $1.5 \cdot 10^{-5}$



20 A/25 cm

40 mV/cm

5 mV/s

 $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$ A-19 : B.S. = $3 \cdot 10^{-3}$ A-20 : B.S. = $4.5 \cdot 10^{-3}$ 

50 A/25 cm

40 mV/cm

5 mV/s

 $h_{\text{Hg}} = 45 \text{ cm}$ A-21 : B.S. = $6 \cdot 10^{-3}$

FIG. A-23

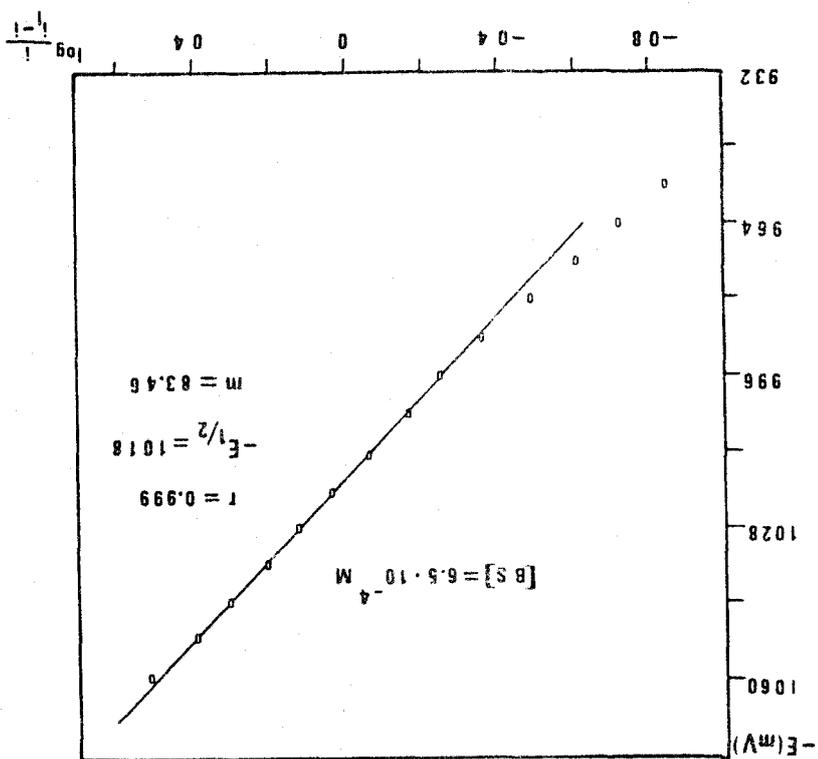
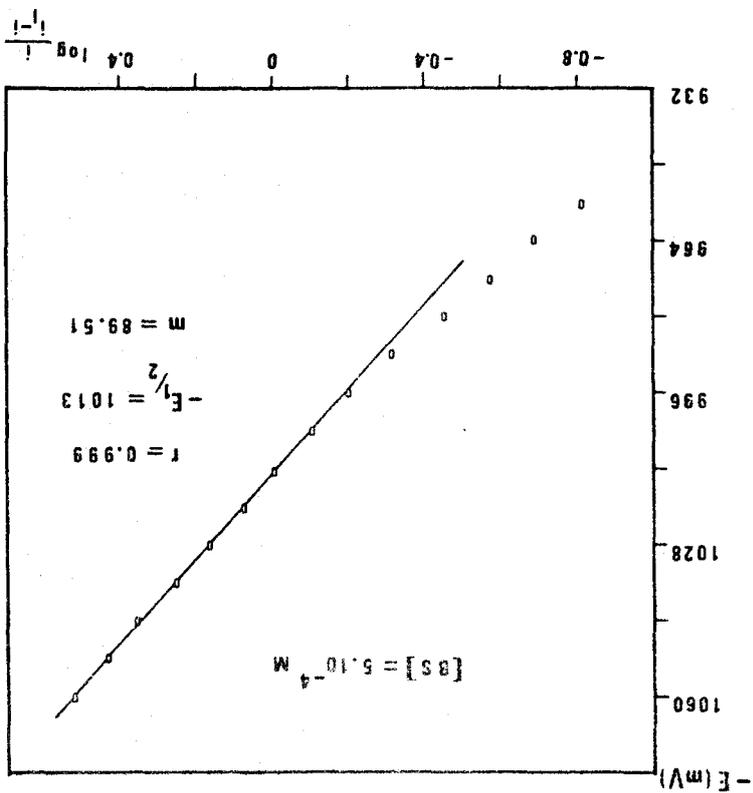


FIG. A-22



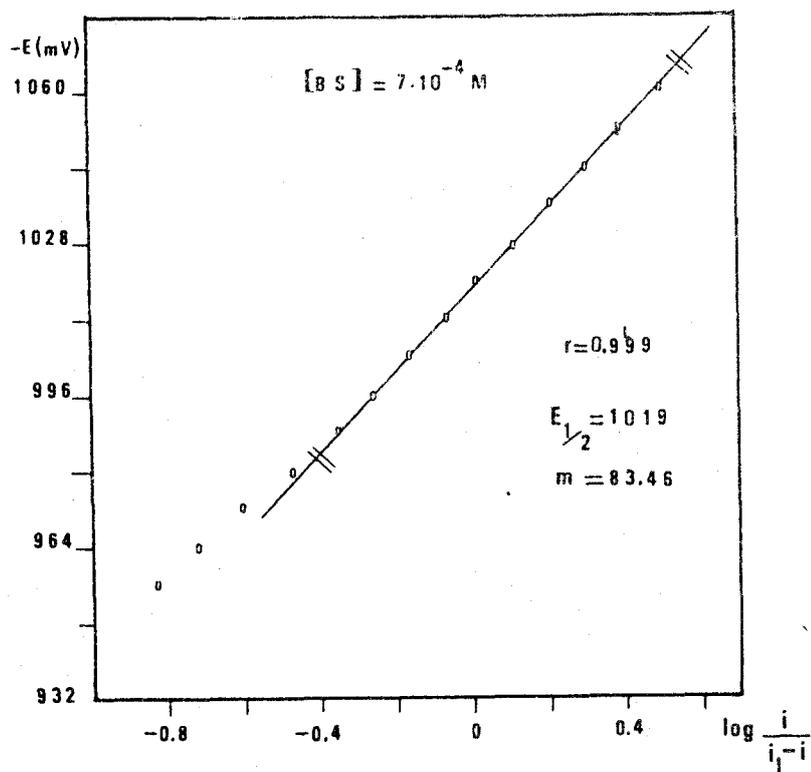


Fig. A-24

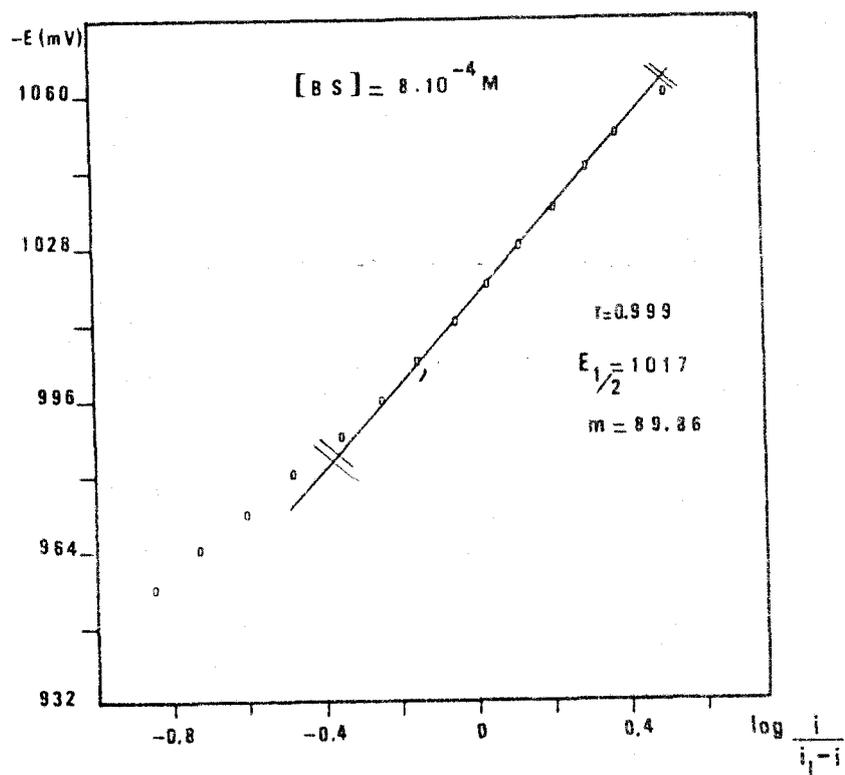


Fig. A-25

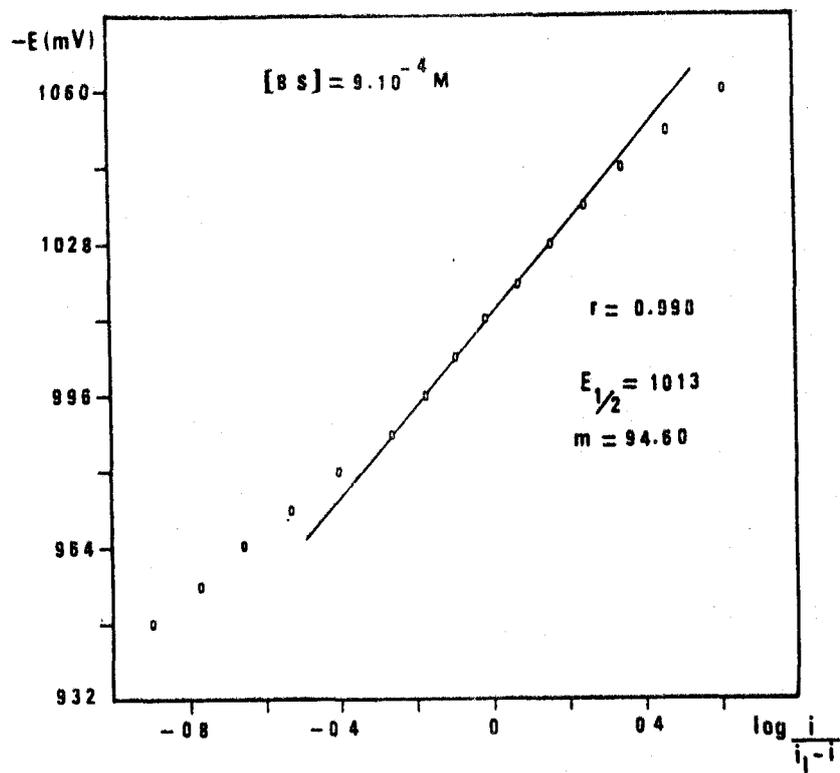


Fig. A-26

Capítulo 4

ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL SISTEMA

Pb(II)- N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA

El método polarográfico puede aplicarse ventajosamente al estudio de iones complejos metálicos, en virtud de las alteraciones que provoca la complejación sobre la onda polarográfica del ión metálico. Estas alteraciones son:

- a) desplazamiento del potencial de semionda hacia potenciales más negativos.
- b) disminución de la corriente de difusión.

Los métodos polarográficos de determinación de estequiometrías y/o estabildades de complejos, se basan por tanto en la medida de los desplazamientos del potencial de semionda o en la medida de las corrientes límite de los iones metálicos en presencia de cantidades crecientes de ligando complejante.

El desplazamiento del potencial de semionda al variar la concentración de ligando, puede atribuirse a que el ión complejo es más voluminoso que el ión hidratado, requiriendo por tanto más energía para sufrir el proceso de reducción en el electrodo de gotas de mercurio.

La disminución de la corriente de difusión con el aumento de la concentración de ligando se cree que es debida a que el aumento de volumen de los iones complejados respecto al de los iones hidratados provoca una disminución del coeficiente de difusión.

4.1. METODO DE LINGANE PARA LA DETERMINACION DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD Y NUMEROS DE COORDINACION DE COMPLEJOS METALICOS

La reducción al estado metálico (amalgama) de un ión complejo metálico que es soluble en mercurio puede representarse por:



donde $M(Hg)$ representa la amalgama formada en la superficie del electrodo de gotas y X^{m-} es el agente complejante.

El potencial de semionda de la onda de reducción del ión complejoado, $(E_{1/2})_c$, viene dado por la expresión:

$$(E_{1/2})_c = E_A^o - \frac{0,05915}{n} \log \beta_{MX_j} - j \frac{0,05915}{n} \log C_X \quad (4.1)$$

donde:

E_A^o = potencial estandar de la amalgama

β_{MX_j} = constante de estabilidad del complejo MX_j

j = número de coordinación

C_X = concentración analítica de ligando

Es evidente que la variación de $(E_{1/2})_c$ con la concentración de ligando puede expresarse por:

$$\frac{d (E_{1/2})_c}{d \log C_X} = - j \frac{0,05915}{n} \quad (4.2)$$

Así la representación de $(E_{1/2})_c$ frente a $\log C_X$ debe ser una línea recta de pendiente $-j(0,05915/n)$ a partir de la cual puede determinarse el número de coordinación j del complejo MX_j .

Una vez conocido j , puede determinarse la constante de estabilidad, β_{MX_j} , del complejo a partir de la Ec. 4.3 que da el desplazamiento del potencial de onda media del ión complejoado respecto al hidratado debido a la presencia de ligando X.

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,05915}{n} \log \beta_{MX_j} + j \frac{0,05915}{n} \log C_X \quad (4.3)$$

La constante de estabilidad β_{MX_j} puede determinarse también a partir de la Ec. 4.1, sin embargo, algunos autores (164) indican como procedimiento más adecuado la determinación a partir de la Ec. 4.3.

4.2. APLICACION DEL METODO DE LINGANE AL CALCULO DE LA ESTEQUIOMETRIA Y DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Pb(II) - N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA

Para la determinación de la estequiometría y de la constante de estabilidad del complejo se ha utilizado el método de Lingane (173) que, como hemos señalado en la Introducción, se basa en la medida de los desplazamientos del $E_{1/2}$ de la onda del ión complejado en función de la concentración de ligando.

Con este fin se han registrado polarogramas de disoluciones en las que se mantuvo constante la concentración de Pb(II) y se fue variando la concentración de base de Schiff.

4.2.1. PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas

- Disolución de $Pb(NO_3)_2$ Merck R.A. 10^{-2} M contrastada por los métodos convencionales ($f=1,001$)
- Disolución de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-3} M preparada por dilución a partir de la anterior.
- Disolución de KNO_3 1M
- Disolución de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en dioxano purificado de concentración 0,1 M.

El agua y el dioxano utilizados en este estudio se purificaron por bidestilación sobre $KMnO_4$ y NaOH respectivamente.

Aparatos

Los aparatos utilizados en este estudio son los que hemos citado en el estudio polarográfico de las bases de Schiff (Capítulo 3).

4.2.1.1 CALIBRADO DEL CAPILAR

Las experiencias de calibrado del capilar y los parámetros que de ellas se deducen se han tratado de manera pormenorizada en el estudio polarográfico de las bases de Schiff (Capítulo 3).

4.2.1.2. METODO OPERATORIO

En la célula polarográfica se introducían 5 ml de KNO_3 1M como electrolito soporte, 10 ml de agua bidestilada, 10 ml de disolución de Pb(II) de concentración 10^{-3} M y volúmenes variables entre 25 y 13 ml de dioxano purificado. A esta mezcla se le pasaba una corriente de nitrógeno durante 7 min con objeto de eliminar el oxígeno disuelto. A continuación se añadía el volumen adecuado (0 - 12 ml) de disolución 0,1 M de base de Schiff en dioxano y se continuaba el paso de nitrógeno durante 30 s más. Por último se registraba el polarograma entre -0,1 V y -0,5 V.

En todos los casos la altura de la columna de mercurio fue de 42 cm
($h_{\text{corr}} = 40,5$ cm).

4.2.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Los polarogramas registrados los hemos reunido en el Apéndice del Capítulo (Figs. A.1-A.15). A partir de ellos hemos determinado los potenciales de semionda y los valores de n (Tabla 4.1) haciendo uso de la representación gráfica de Tomes, si bien los valores obtenidos lo han sido ajustando por mínimos cuadrados los puntos experimentales, con excelentes coeficientes de correlación.

Puede observarse (Tabla 4.1) que un aumento de la concentración de ligando produce un desplazamiento del potencial de semionda hacia valores más negativos.

La representación de $(E_{1/2})_c$ frente a $\log C_{\text{BS}}$ resulta ser una línea recta,

Tabla 4.1

Polarograma	C_{Pb} (mol/l)	$C_{B.S.}$ (mol/l)	$\log C_{B.S.}$	$- E_{1/2}$ (mV)	n
A - 1	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—		
A - 2	"	$6 \cdot 10^{-3}$	- 2'222		1'81
A - 3	"	$7 \cdot 10^{-3}$	- 2'155	376'2	1'81
A - 4	"	$8 \cdot 10^{-3}$	- 2'097	377'0	1'81
A - 5	"	$9 \cdot 10^{-3}$	- 2'046	377'6	1'82
A - 6	"	$1'0 \cdot 10^{-2}$	- 2'000	379'2	1'82
A - 7	"	$1'1 \cdot 10^{-2}$	- 1'960	380'6	1'83
A - 8	"	$1'2 \cdot 10^{-2}$	- 1'920	381'3	1'84
A - 9	"	$1'3 \cdot 10^{-2}$	- 1'886	382'1	1'84
A -10	"	$1'4 \cdot 10^{-2}$	- 1'854	382'7	1'85
A -11	"	$1'5 \cdot 10^{-2}$	- 1'824	383'7	1'86
A -12	"	$1'6 \cdot 10^{-2}$	- 1'796	385'0	1'86
A -13	"	$1'8 \cdot 10^{-2}$	- 1'745	387'2	1'86
A -14	"	$2'0 \cdot 10^{-2}$	- 1'699	388'2	1'87
A -15	"	$2'4 \cdot 10^{-2}$	- 1'620	390'6	1'87

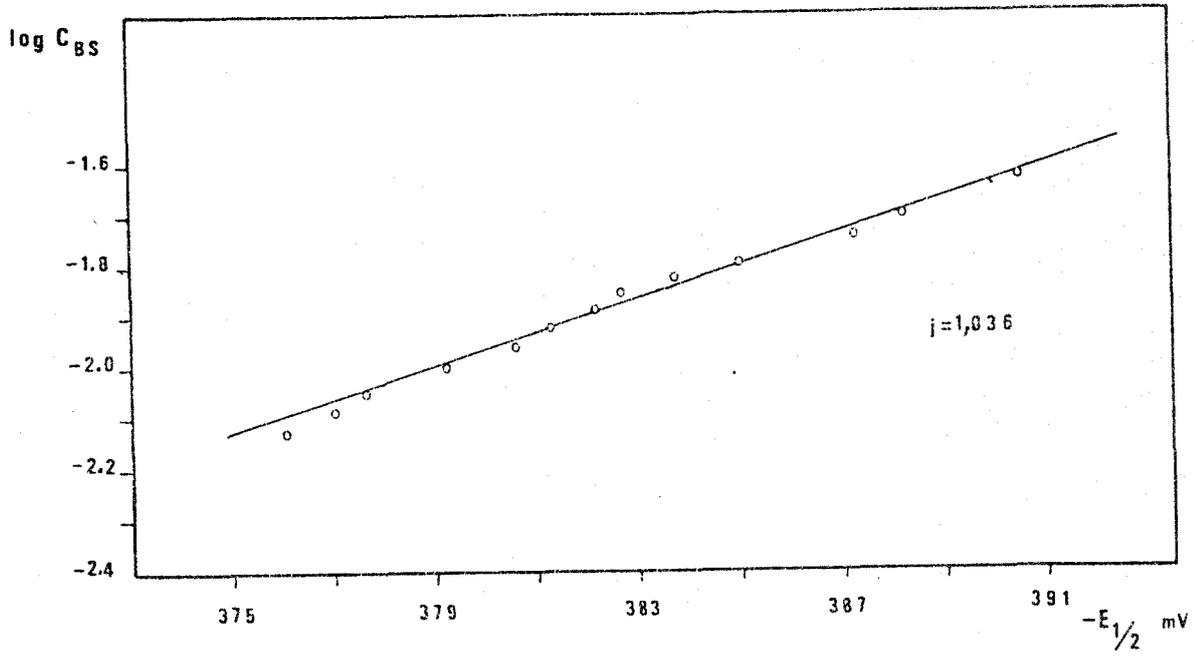


Fig. 4.1

Tabla 4.2

Polarograma	$\log C_{B.S.}$	$E_{1/2}$ (V)	$\log K$
A - 5	- 2'046	$2'0 \cdot 10^{-3}$	2'144
A - 6	- 2'000	$3'6 \cdot 10^{-3}$	2'126
A - 7	- 1'960	$5'0 \cdot 10^{-3}$	2'133
A - 8	- 1'920	$5'7 \cdot 10^{-3}$	2'117
A - 9	- 1'886	$6'6 \cdot 10^{-3}$	2'110
A - 10	- 1'854	$7'1 \cdot 10^{-3}$	2'100
A - 11	- 1'824	$8'1 \cdot 10^{-3}$	2'100
A - 12	- 1'796	$9'4 \cdot 10^{-3}$	2'115
A - 13	- 1'745	$11'6 \cdot 10^{-3}$	2'138
A - 14	- 1'699	$12'6 \cdot 10^{-3}$	2'106
A - 15	- 1'620	$15'0 \cdot 10^{-3}$	2'130

$$\overline{\log K} = 2,117$$

$$K = 1'31 \cdot 10^2$$

como cabia esperar, de pendiente $-0,0306$ (Fig. 4.1). Según la Ec.4.2

$$\frac{d(E_{1/2})_c}{d \log C_{BS}} = -j \frac{0,05915}{n}$$

podemos determinar j siempre que sea conocido el valor de n . En nuestro caso, a la vista de los valores encontrados (Tabla 4.1) podemos afirmar que el número de electrones intercambiados es $n=2$.

Sustituyendo en la expresión anterior resulta un valor para j de 1,04, lo que nos lleva a asignar una estequiometría 1:1 para el complejo formado.

Conocidos los valores de n y j podemos calcular los valores de $\log K$ a partir de la ecuación

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,05915}{n} \log K + j \frac{0,05915}{n} \log C_{BS} \quad (4.3)$$

Los valores encontrados para $\log K$ se recogen en la Tabla 4.2, al pie de la cual figura el valor medio ($\overline{\log K} = 2,117$). Por tanto $K = 1,31 \cdot 10^2$.

Influencia de la complejación sobre el polarograma del Pb(II)

Antes de finalizar este Capítulo dedicado al estudio polarográfico del complejo formado por la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina con el Pb(II) - creemos interesante resaltar la influencia que ejerce la complejación sobre el polarograma del Pb(II). Esta influencia se manifiesta a través de:

- 1º. Una mayor reversibilidad del sistema, lo que puede deducirse de la comparación de los valores de n , 1,65 para el catión "libre" y en torno a 1,85 para las disoluciones del catión en presencia de exceso de ligando.
- 2º. Un desplazamiento de $(E_{1/2})_c$ hacia potenciales más negativos al aumentar la concentración de ligando, efecto en el que nos hemos basado para el cálculo de la estequiometría y de la constante de estabilidad del complejo.
- 3º. Una disminución de la intensidad límite al aumentar la concentración de ligando. Así, la intensidad límite de la disolución de Pb(II) (Fig. A.1) es de $0,960 \mu A$ y la adición de ligando provoca una disminución progresiva de i_l desde $0,904 \mu A$ para una concentración $9 \cdot 10^{-3}$ M de base de Schiff, hasta $0,836 \mu A$ para una concentración $2,4 \cdot 10^{-2}$ M de base de Schiff.

Estos dos últimos resultados pueden explicarse por el mayor volumen del ión complejoado, según lo apuntado en la introducción de este Capítulo.

APENDICE DEL CAPITULO



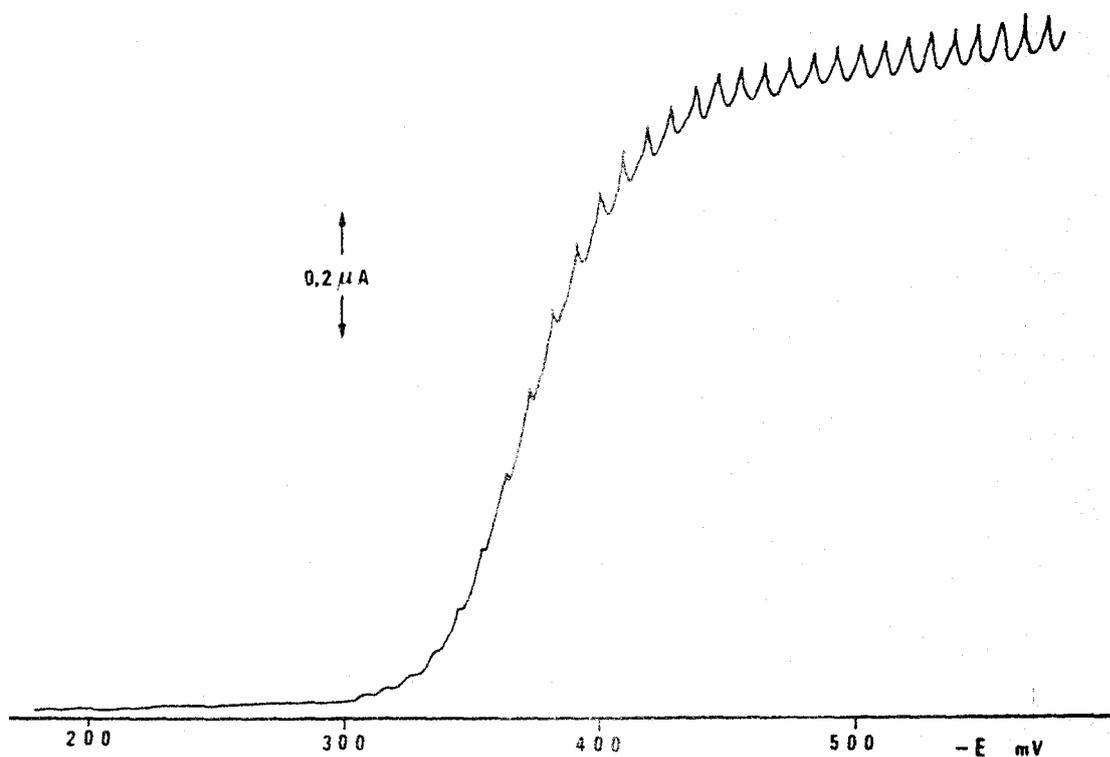


Fig. A - 1

$2 \mu\text{A}/25 \text{ cm}$, $20 \text{ mV}/\text{cm}$, $2 \text{ mV}/\text{s}$, $h_{\text{Hg}} = 42 \text{ cm}$

Estas condiciones de registro fueron las empleadas en todos los polarogramas recogidos en este Apéndice.

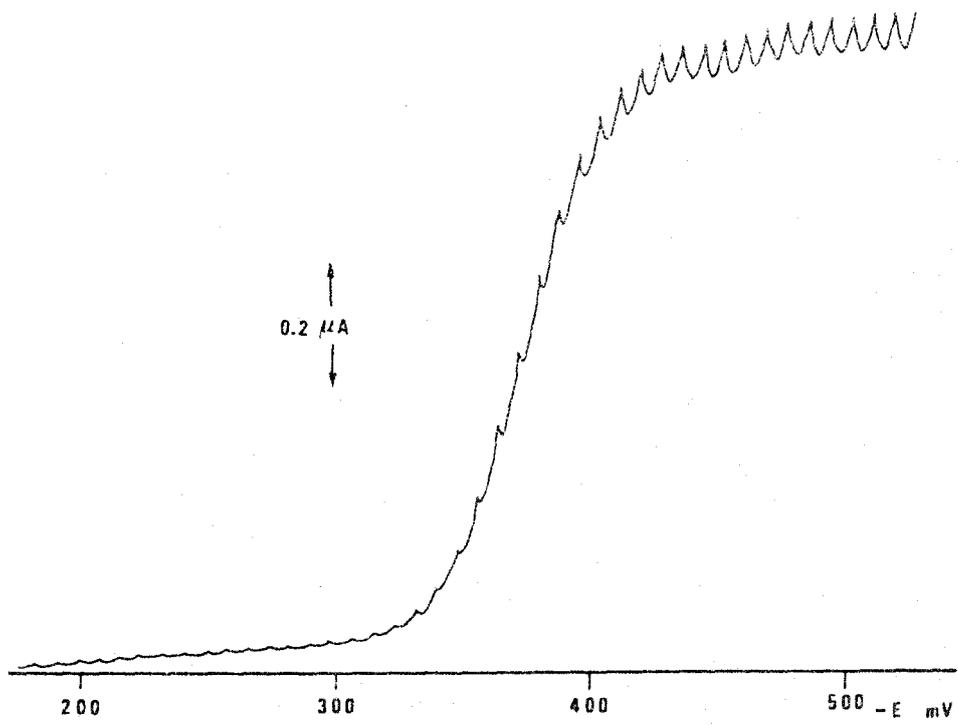


Fig. A - 2

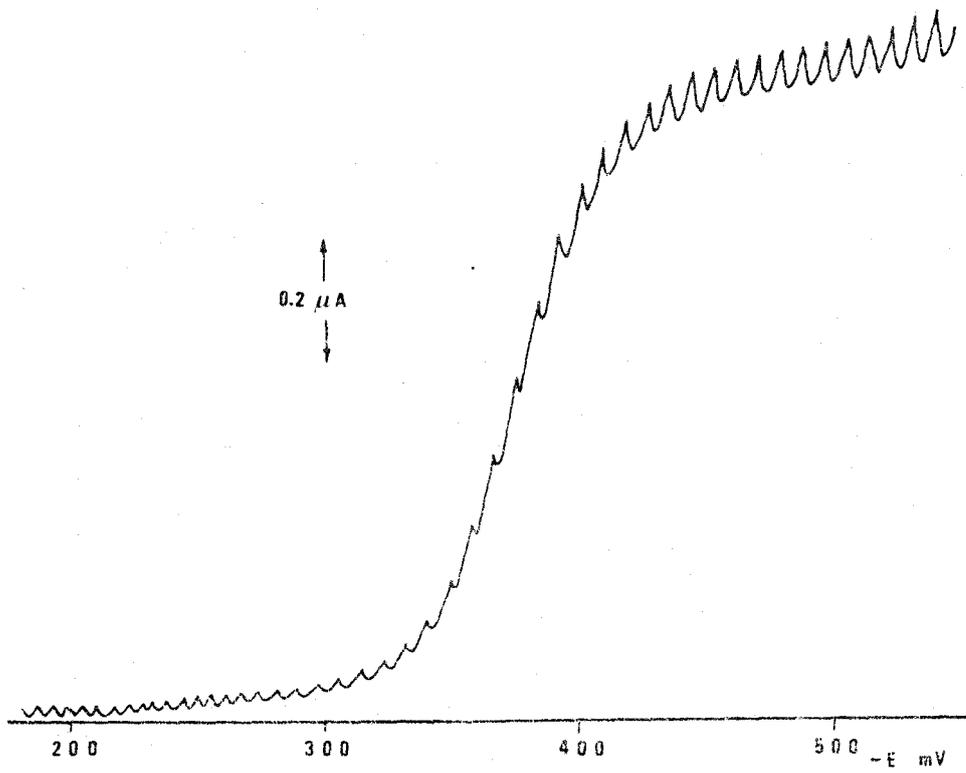


Fig. A - 3

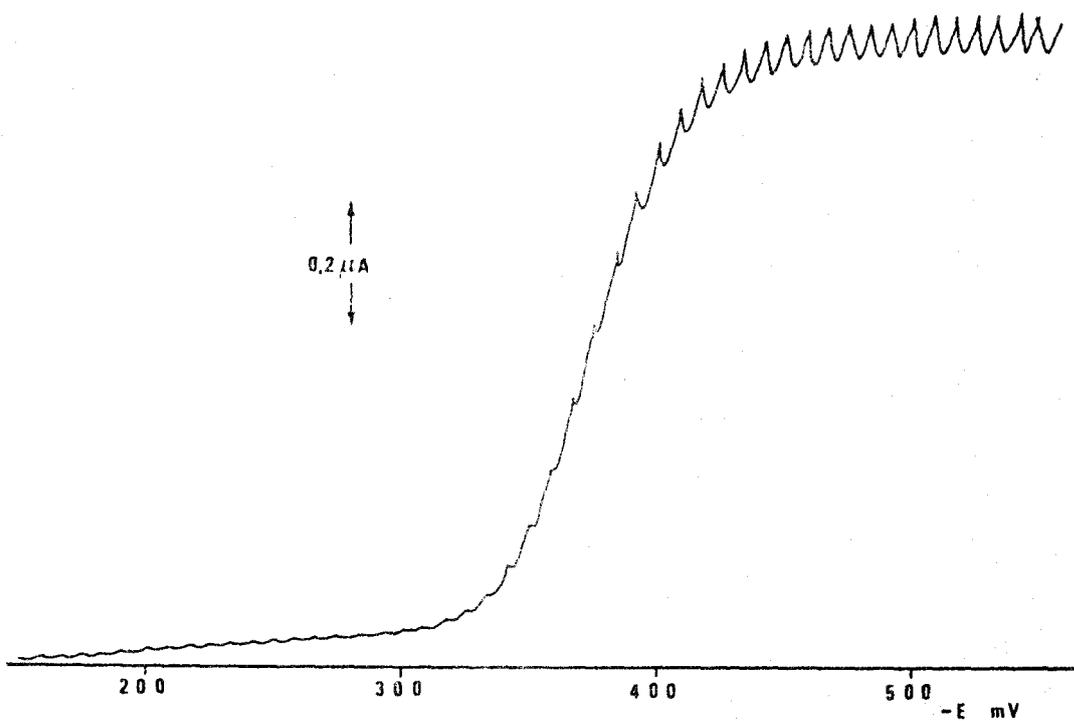


Fig. A - 4

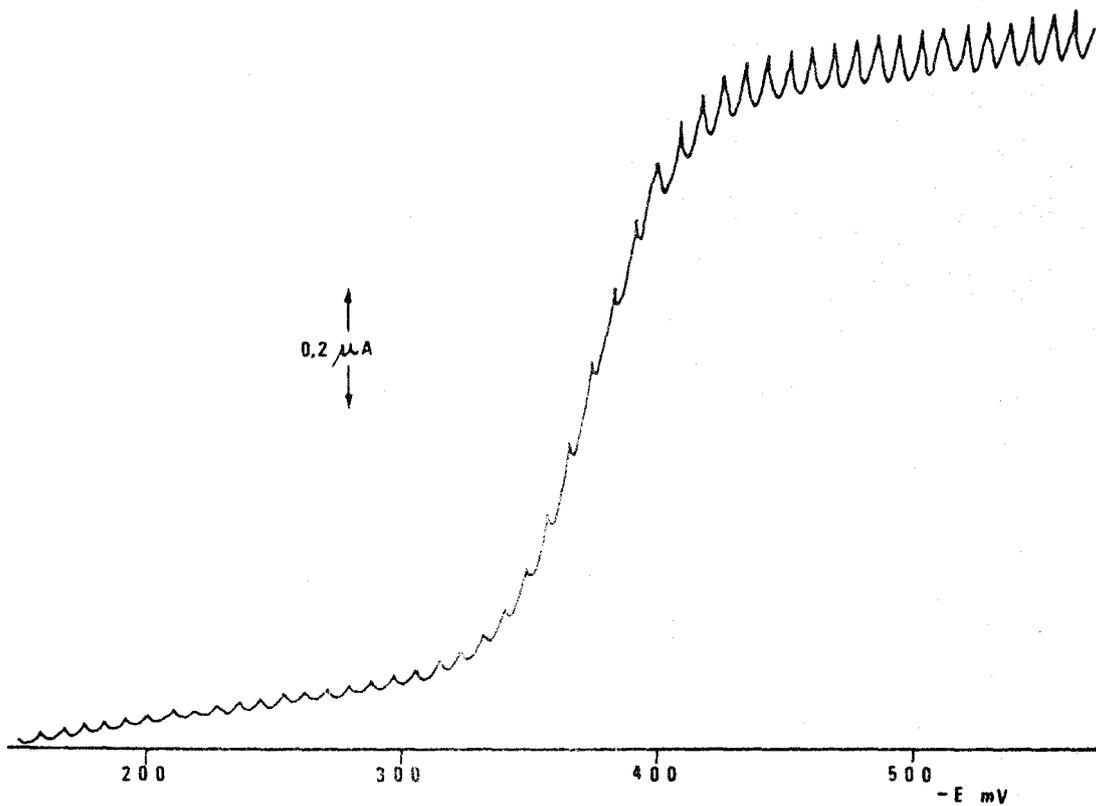


Fig. A - 5

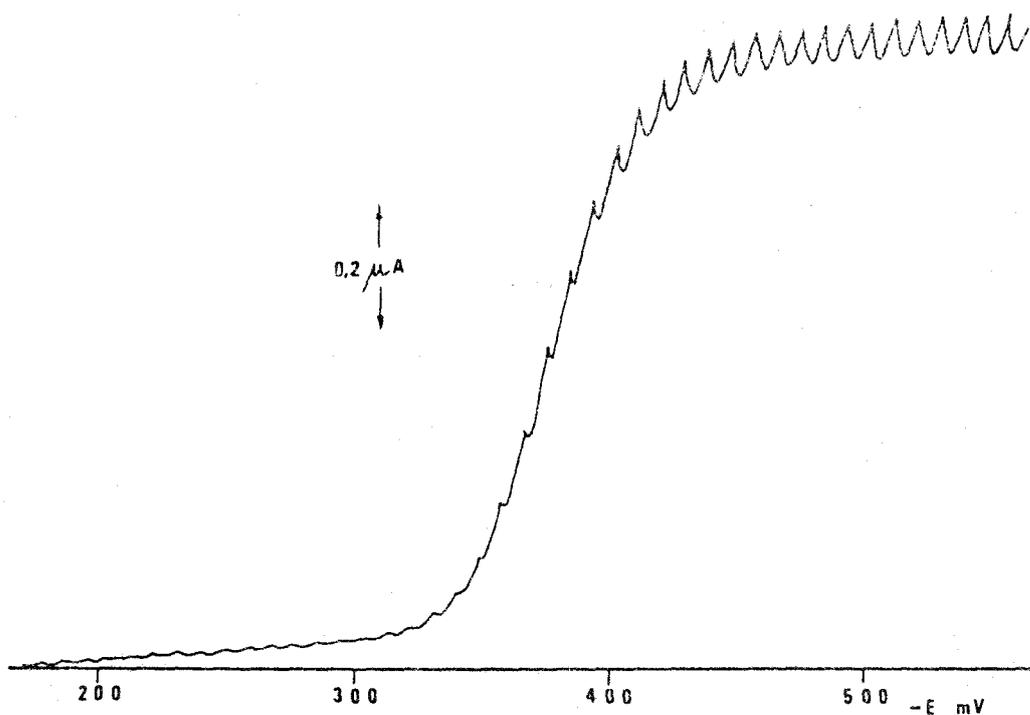


Fig. A - 6

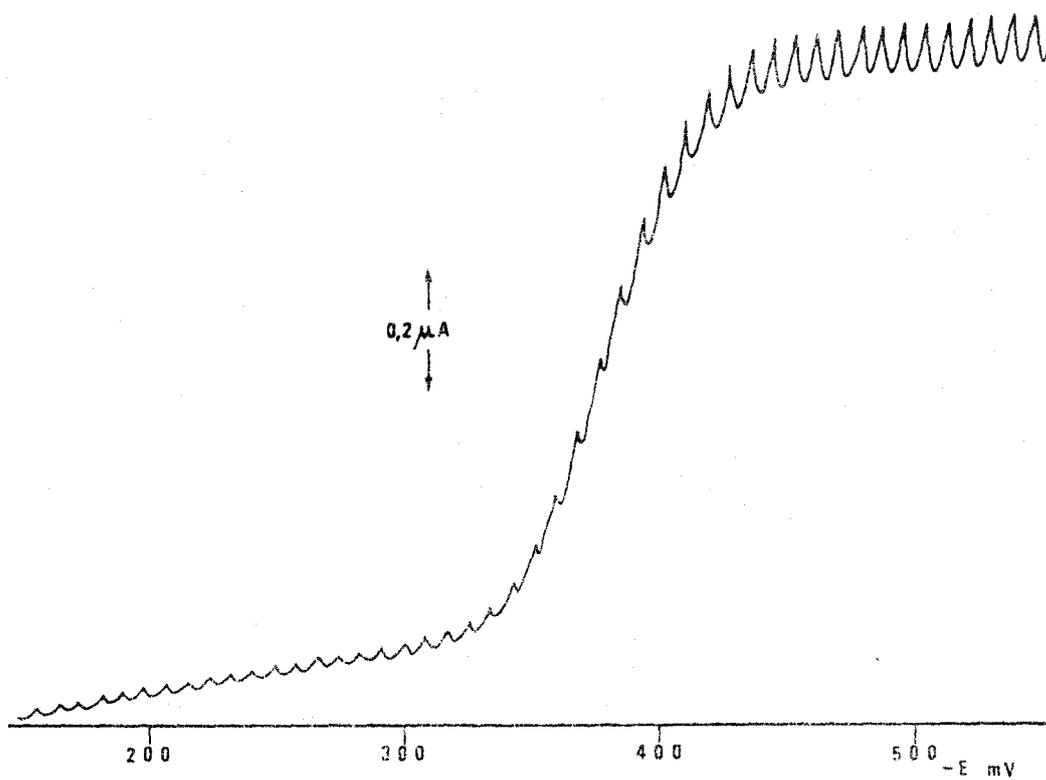


Fig. A - 7

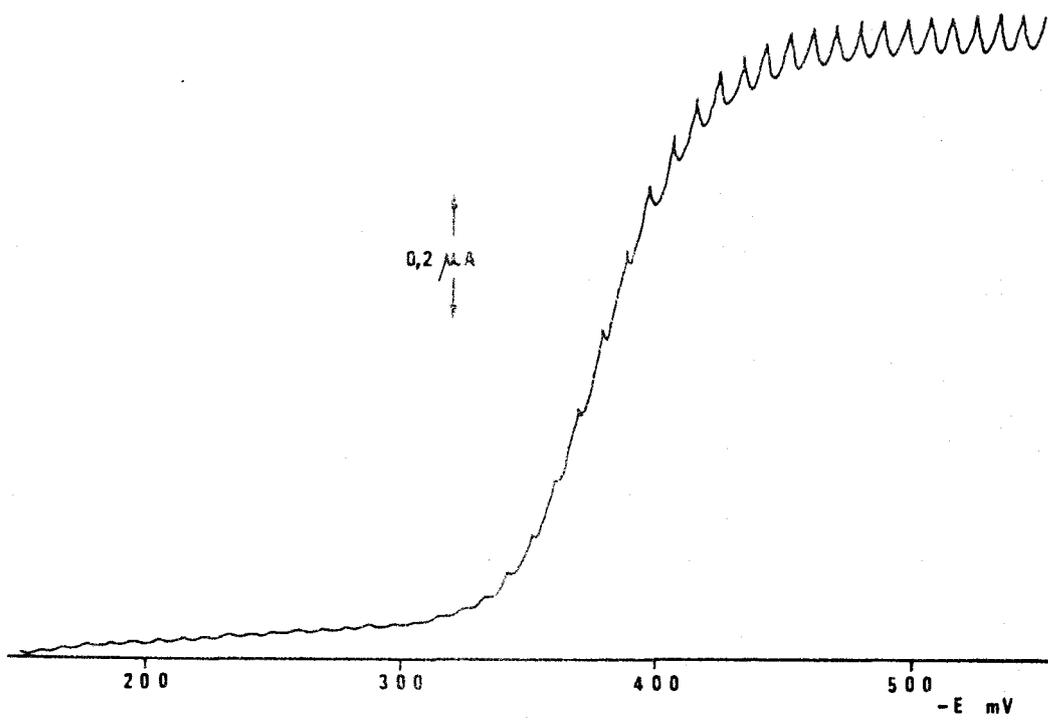


Fig. A - 8

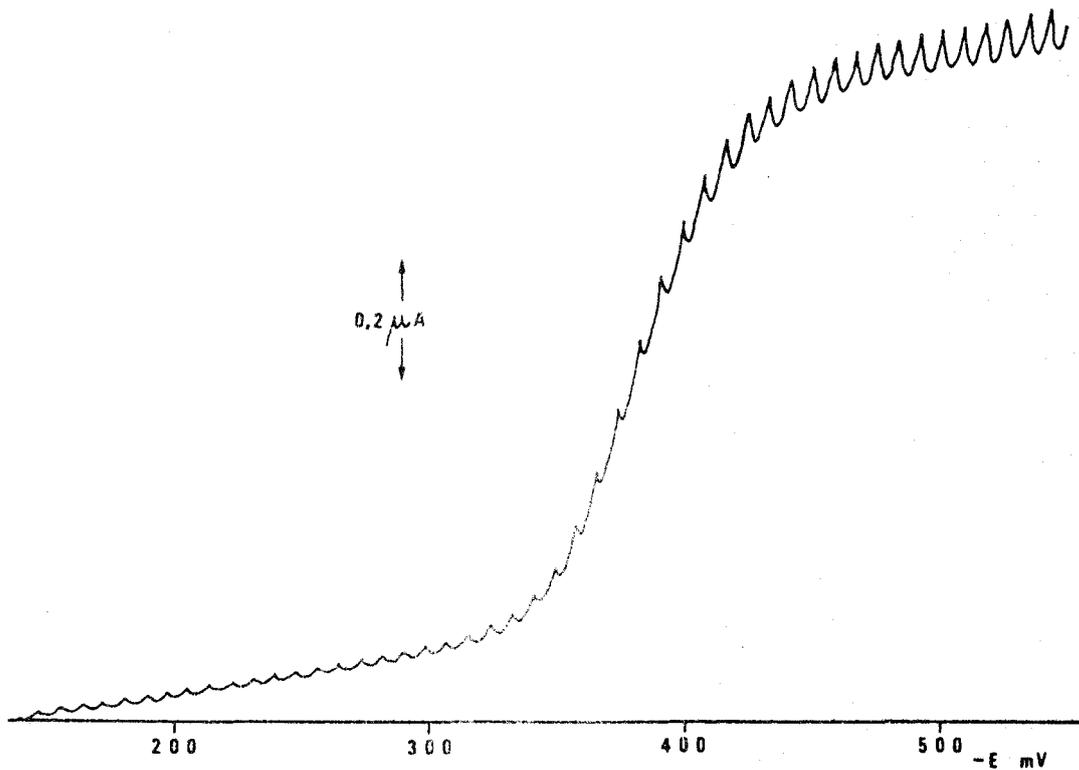


Fig. A - 9

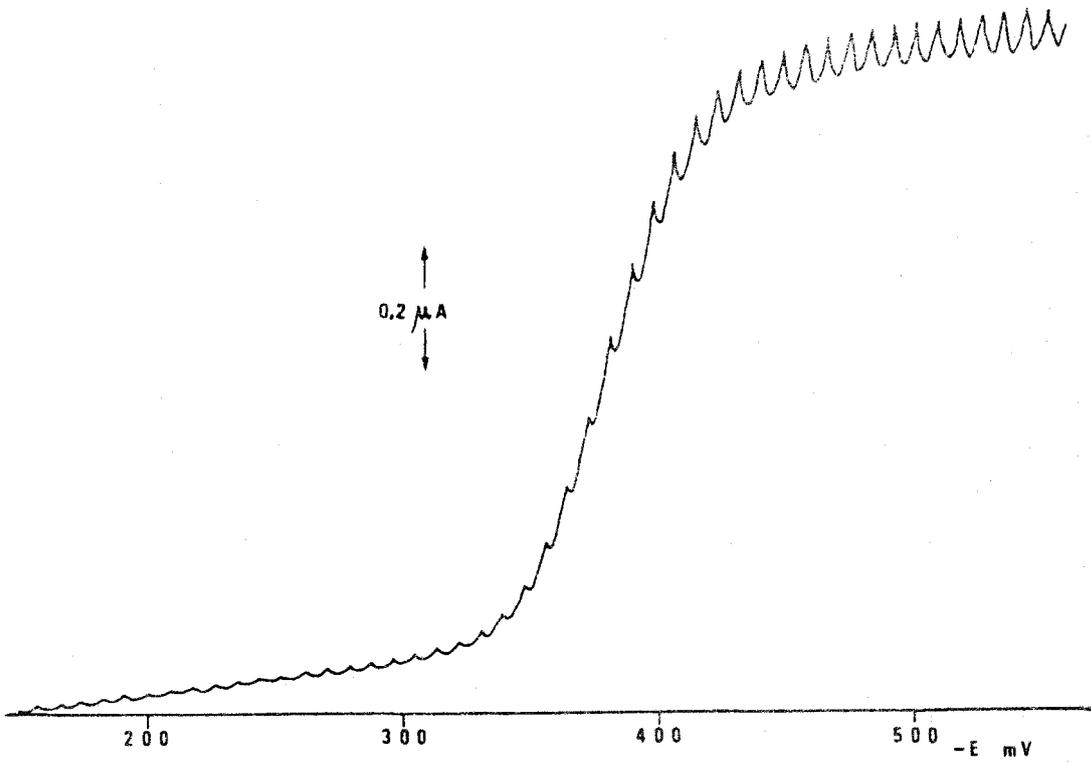


Fig. A - 10

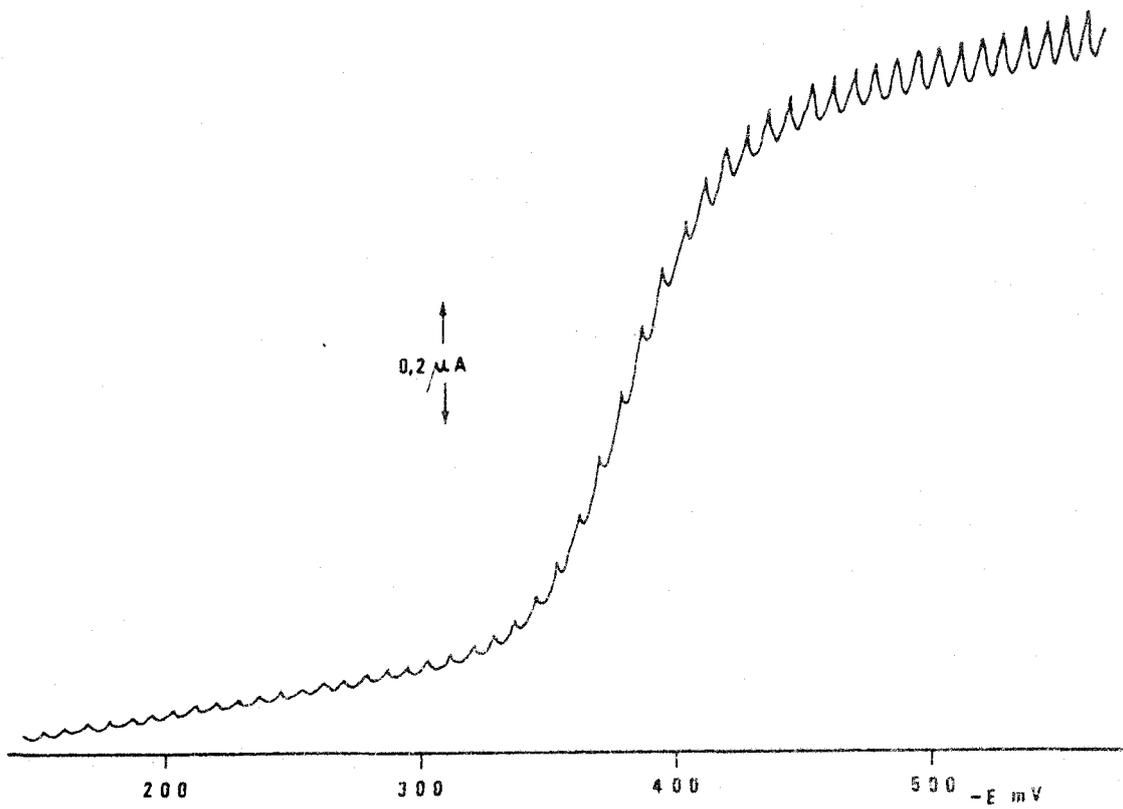


Fig. A - 11

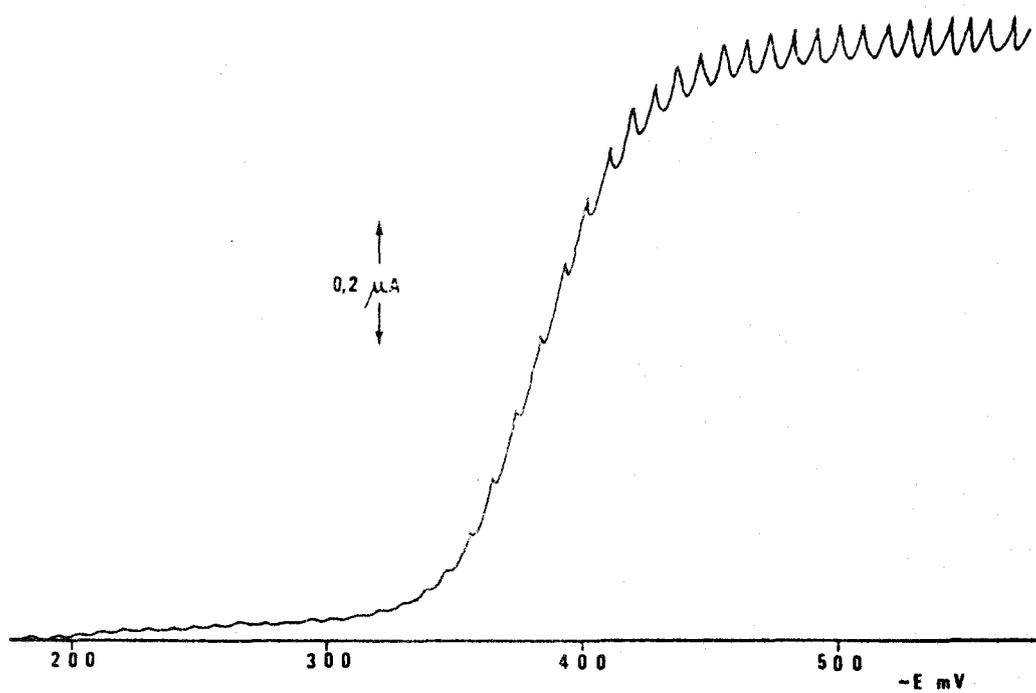


Fig. A - 12

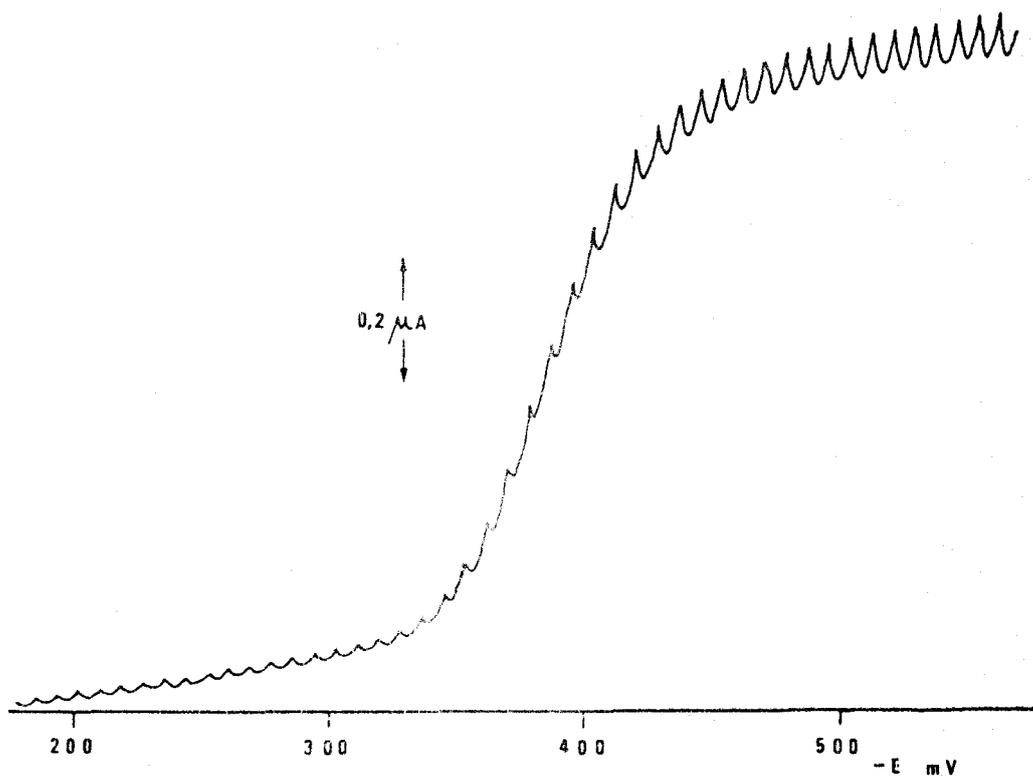


Fig. A - 13

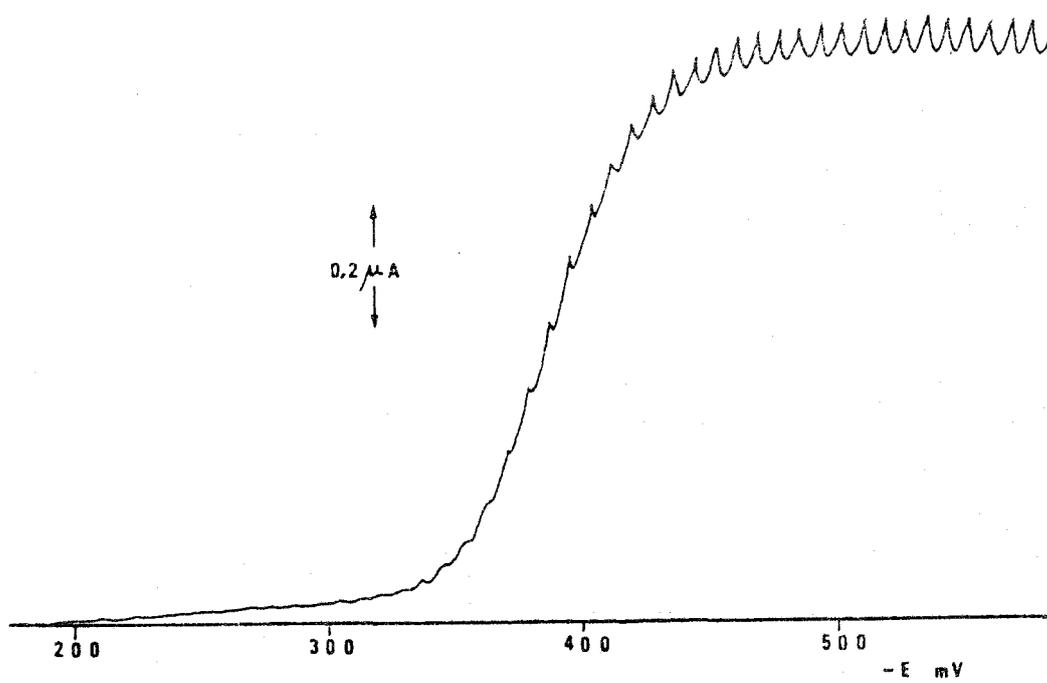


Fig. A - 14

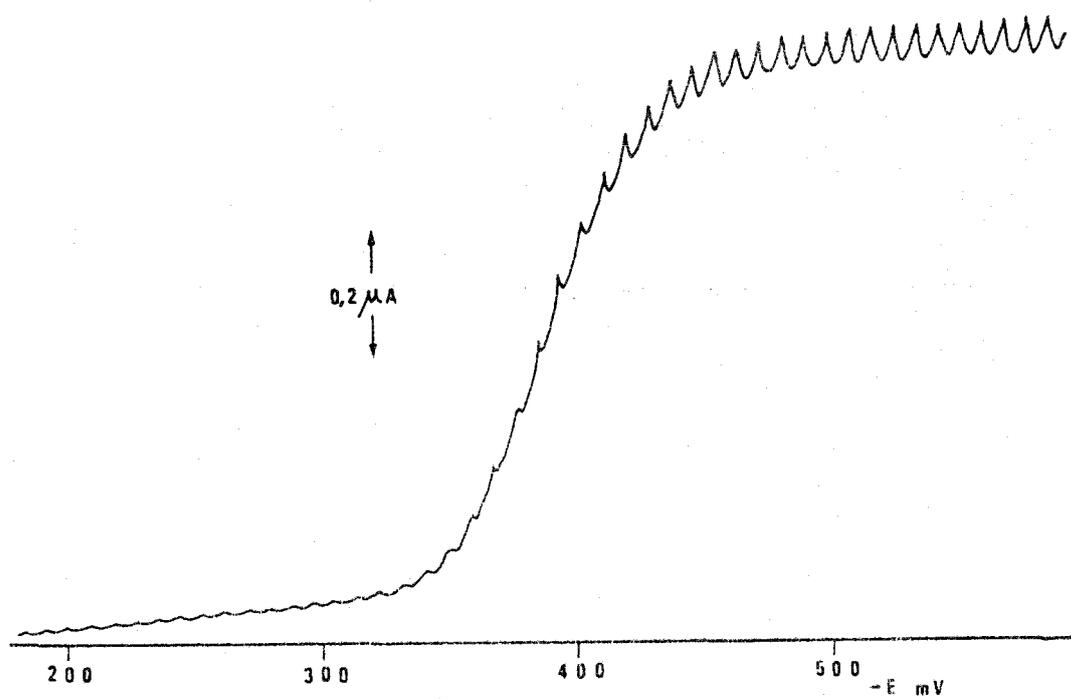


Fig. A - 15

Capítulo 5

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS QUE FORMA LA
N-2-HIDROXIFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA CON LOS IONES
Zn(II), Cd(II) y Pb(II)



En este Capítulo describimos la síntesis de los complejos sólidos que forma la N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina con los iones Zn(II), Cd(II) y Pb(II), procediéndose a la identificación y al estudio de algunas de sus propiedades. Finalmente se discuten los resultados proponiéndose posibles estructuras para los complejos sintetizados.

5.1. PARTE EXPERIMENTAL

5.1.1. APARATOS Y MATERIAL

- El análisis elemental de C,H y N se ha realizado en un horno de combustión Carlo Erba Strumentazione "Elemental Analyzer" Mod. 1106.
- El porcentaje de metal lo hemos determinado calcinando a 700°C durante cuatro horas unos 50 mgs de cada sólido mezclados íntimamente con un exceso de ácido oxálico a fin de transformar el compuesto metálico en un óxido estable.
- Espectrofotómetro IR Beckman 4240.
- Espectrofotómetro UV-VIS Bausch-Lomb mod. Spectronic 2000.
- Conductímetro Radiometer tipo CDM 2d.
- Célula de conductividad CDC 104 de constante de célula 1 cm
- Los análisis termogravimétricos y térmicodiferenciales se han llevado a cabo en un equipo Setaram mod. GDTD.10 provisto de termobalanza Ugine Eyraud mod. B-70.

5.1.2. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS

Zn(II)-bis [o-(tenilidenamino)fenolato]

Sobre una disolución de 0,815 g (4 mmol) de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en 30 ml de etanol del 99,5% se añade lentamente y agitando de forma continua una disolución de 0,523 g (2 mmol) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en 20 ml de agua destilada. Desde el comienzo de la adición, la disolución adquiere un color rojizo, y finalizada esta comienza a depositarse un sólido cristalino del mismo color. Se añaden unas gotas de NH_4OH y se continua agitando durante unos minutos más.

Separamos el sólido por filtración en crisol de vidrio sinterizado nº 3 y se lava abundantemente con una mezcla hidroalcohólica 1:1 v/v. Finalmente se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

El complejo tiene color rojo ladrillo y aspecto cristalino. Rendimiento, 70%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 56,45; H, 3,27; N, 6,01; Zn, 14,21. Calculado para $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$:
C, 56,24; H, 3,43; N, 5,96; Zn, 13,91%.

Cd(II)-bis [o-(tenilidenamino)fenolato]

Se añade una disolución de 0,617 g (2 mmol) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml. de agua destilada sobre una disolución de 0,813 g (4 mmol) de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en 30 ml de etanol del 99,5%. La disolución adquiere un color amarillo intenso. A continuación, y siempre manteniendo la agitación se añaden unas gotas de NH_4OH 2N con lo que se forma inmediatamente un precipitado de color amarillo ocre. Se filtra el precipitado y se lava abundantemente con una mezcla hidroalcohólica 1:1 v/v. Finalmente dejamos secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 . Rendimiento, 80%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 51,82; H, 3,18; N, 5,53; Cd, 21,32. Calculado para $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$:
C, 51,12; H, 3,12; N, 5,42; Cd, 21,74%.

Pb(II)- [o-(tenilidenamino)fenolato -isotiocianato]

Se disuelven 0,760 g (2 mmol) de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de agua destilada y se agregan sobre una disolución de 0,407 g (2 mmol) de N-2-hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina en 30 ml de etanol del 99,5%.

Sobre la disolución anterior, de color pardo, se añade gota a gota disolución acuosa saturada de KSCN hasta cese de precipitación.

El precipitado de color amarillo formado se deja reposar durante 20 min., tras lo cual se filtra, se lava abundantemente con agua destilada, etanol y etanol-agua 1:1 v/v sucesivamente, y por último se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 . Rendimiento, 80%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 31,02; H, 1,72; N, 6,11; Pb, 44,38. Calculado para $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})$
(SCN): C, 30,80; H, 1,72; N, 5,99; Pb, 44,32%.

5.2. ANALISIS TERMICO

En la realización de los análisis se han empleado crisoles de alúmina de ~0,28 g de peso, conteniendo aproximadamente 10 mg de muestra. Se ha trabajado siempre en atmósfera estática de aire y como material de referencia en-ATD se ha utilizado alúmina calcinada a 1000°C.

En las Figs. 5.1, 5.2 y 5.3 se han representado las curvas correspondientes a los estudios térmicos realizados. Al pié de dichas figuras hemos indicado las condiciones en que se han llevado a cabo los análisis.

El porcentaje de residuo obtenido por termogravimetría es superior al teórico en todos los casos debido probablemente a una pirolisis incompleta de los complejos. Es por esto que para el cálculo de las estequiometrías se han calcinado los complejos durante cuatro horas a 700°C en atmósfera oxidante consiguiendo así unos porcentajes de residuo que concuerdan excelentemente con los teóricos.

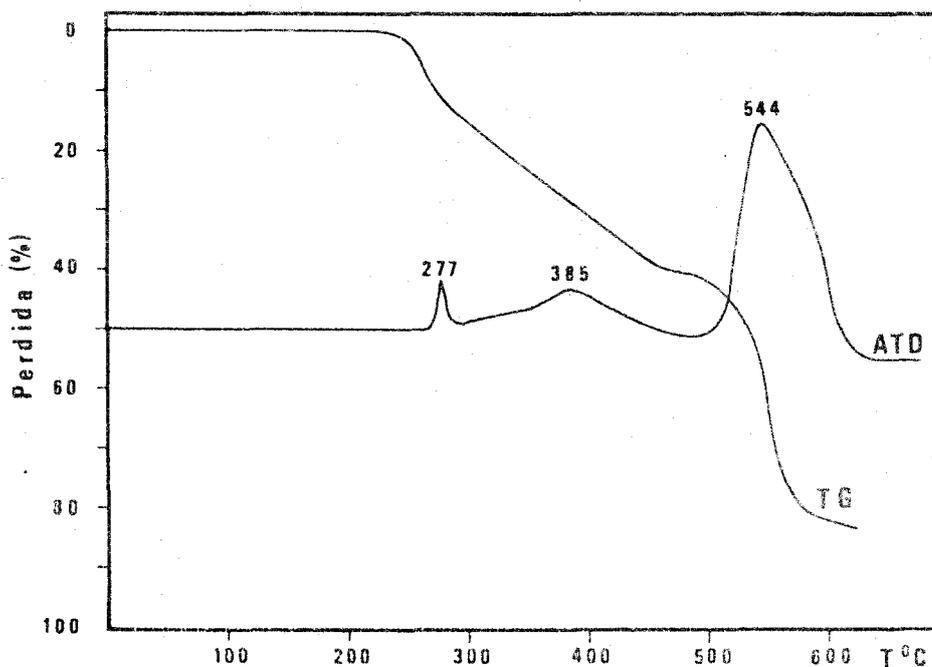


Fig. 5.1 .- Complejo $Zn(C_{11}H_8NOS)_2$. Velocidad de calentamiento, 7 °C/min ; sensibilidad ATD, 250 μV

Zn(II)-bis [o-(tenilidenamino) fenolato]

El complejo es térmicamente estable hasta una temperatura algo superior a 260°C según muestra la curva TG (Fig. 5.1). A partir de esta temperatura se inicia una rápida descomposición del complejo, con aparición en la curva ATD de dos pequeños efectos exotérmicos con máximos a 277 y 385°C , finalizando este último exotérmico a 450°C con una pérdida de masa del 41,70% (0,98 moléculas de ligando).

Hacia 500°C se inicia un proceso de combustión que finaliza a 600°C (máximo del exotérmico a 544°C , % pm 58). A partir de esa temperatura el residuo parece estar constituido por ZnO . El porcentaje de Zn calculado experimentalmente concuerda muy aceptablemente con el teórico.

Según estos resultados, la descomposición térmica del complejo parece transcurrir en una primera etapa por pérdida de una molécula de ligando, y en una segunda etapa, por una rápida descomposición/transformación del compuesto intermedio formado hasta el óxido del metal.

Cd(II)-bis [o-(tenilidenamino) fenolato]

El complejo es térmicamente estable hasta una temperatura algo superior a 100°C , según muestra la curva TG (Fig. 5.2). A partir de esta temperatura se inicia una lenta descomposición térmica hasta 285°C , temperatura a la cual se observa un efecto exotérmico en la curva ATD (Fig. 5.2), que lleva aparejado una pérdida de masa del 13%. A partir de 285°C y hasta 480°C tiene lugar una rápida descomposición, con una pérdida de masa adicional del 45%. Sobre 480°C se inicia un proceso de combustión que finaliza a 580°C (con máximo exotérmico a 520°C) que está acompañado de una pérdida de masa adicional del 24%.

El residuo final parece estar constituido por CdO .

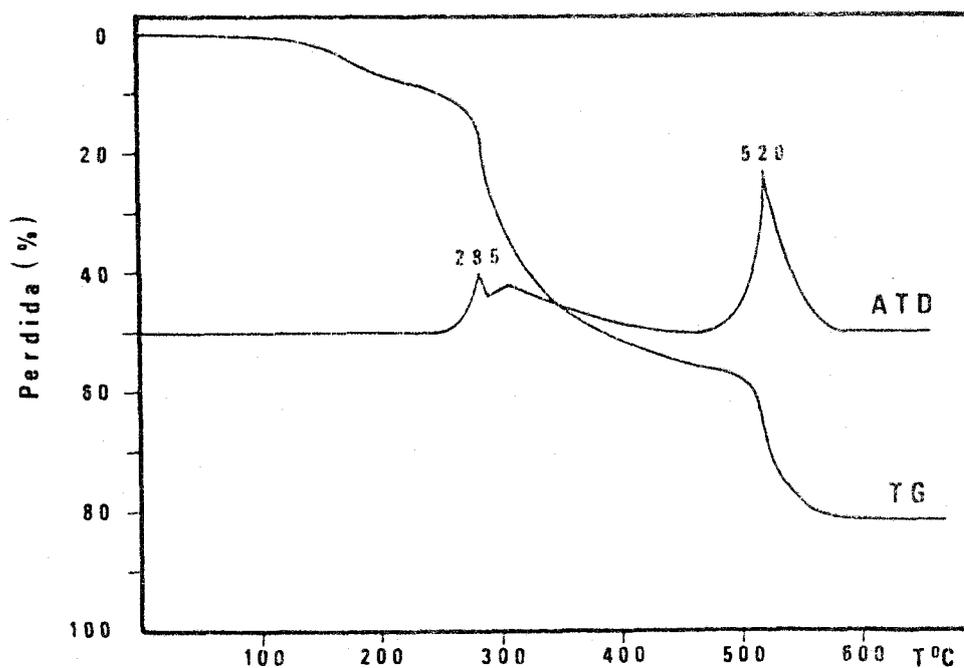


Fig. 5.2 .- Complejo $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$. Velocidad de calentamiento, $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; sensibilidad, $250\text{ }\mu\text{V}$

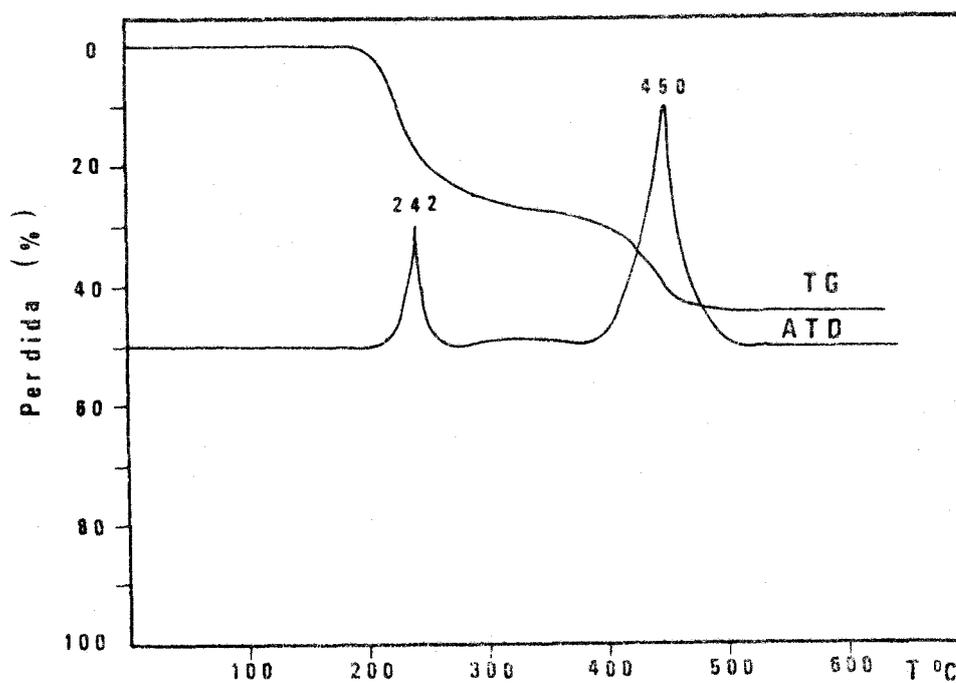


Fig. 5.3 .- Complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{SCN})$. Velocidad de calentamiento, $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; sensibilidad ATD, $250\text{ }\mu\text{V}$

Pb(II)- [o-(tenilidenamino)fenolato] -isotiocianato

El complejo es térmicamente estable hasta 200°C según muestra la curva TG (Fig. 5.3). La curva ATD exhibe un exotérmico a 242°C, que está acompañado de una pérdida de masa del 22%. Hacia 390°C se inicia un proceso de combustión que finaliza a 490°C (máximo del exotérmico a 450°C). El residuo final obtenido a partir de 520°C parece estar constituido por PbO₂. Existe, sin embargo, una diferencia apreciable (11%) entre el porcentaje de metal calculado por esta experiencia y el teórico, que nosotros atribuimos a una combustión incompleta del compuesto.

El espectro IR de una muestra de complejo calentada a 210-215°C (Fig.5.7) exhibe una banda muy intensa a 2020 cm⁻¹ atribuible a $\nu(\text{CN})$ del grupo (NCS), y bandas a 1590, 1565 y 1465 cm⁻¹ de intensidad media que deben corresponder a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromáticos. Ninguna de estas bandas está presente en el espectro IR de una muestra de complejo calentada a 250-260°C. El espectro IR del residuo de color blanco obtenido al calentar una muestra del complejo a una temperatura superior a 400°C exhibe solamente bandas muy intensas a 1110, 1075 y 600 cm⁻¹ (Fig.5.8).

Estos resultados nos sugieren que la descomposición térmica del complejo transcurre por pérdida de una molécula de reactivo, seguida de la pérdida del grupo NCS, pero sin que llegue a formarse ningún compuesto intermedio estable (tiocianato del metal) como ocurre por ejemplo con los tiocianato complejos de Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) de la 2-pirilidenanilina (112).

5.3. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Quagliano y col. (174) en un estudio acerca de la química de coordinación de la Piridina N-óxido, prepararon una serie de complejos que caracterizaron, además de por otras propiedades, midiendo su conductividad molar en N,N-Dimetilformamida a 25°C. La relación que encontraron entre el valor de la conductividad y el tipo de electrolito la hemos recogido en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1

Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Tipo de electrolito
60	no electrolito
60 - 85	1 : 1
140 - 170	2 : 1
200 - 260	3 : 1

En la Tabla 5.2. hemos reunido los valores de la conductividad molar de los complejos en estudio medidos a diferentes tiempos y a 25°C.

Los valores experimentales de la conductividad específica, K, se han transformado en valores de conductividad molar mediante la expresión

$$\Lambda_m = \frac{K \cdot 10^3}{C}$$

donde C es la concentración molar del complejo, que en nuestro estudio tomó siempre el valor de 10^{-3} .

Tabla 5.2

Compuesto	Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)				
	0 h	6 h	12 h	24 h	48 h
$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$	1'5	2'0	2'3	2'7	2'8
$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$	8'3	8'3	8'4	8'5	8'6
$\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS}) (\text{NCS})$	55'0	55'3	55'8	54'0	52'0

Los valores de conductividad molar encontrados, que permanecen prácticamente invariables en el transcurso de dos días, muestran que los complejos estudiados se comportan como no electrolitos.

La relativamente alta conductividad del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS}) (\text{SCN})$ debe analizarse teniendo en cuenta las propiedades donoras de la DMF. Por la bibliografía sabemos que la DMF es un disolvente donador capaz de reemplazar NO_3^- , Br^- , I^- y SCN^- fácilmente, y Cl^- difícilmente, de la esfera de coordinación y hacer que los compuestos muestren conductividades superiores a las esperadas (51,175-61A la vista de estas consideraciones hemos creído que el complejo de $\text{Pb}(\text{II})$ debe considerarse como no electrolito, y que la conductividad observada puede atribuirse a la parcial solvolisis del complejo.

5.4. ESTUDIO DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros IR de los complejos han sido registrados en un Espectrofotómetro Beckman IR 4240, entre 4000 y 250 cm^{-1} en pastillas de KBr y a una velocidad de 300 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. Dichos espectros los hemos representado en las Figs. 5.4., 5.5 y 5.6. Las bandas de absorción y sus asignaciones correspondientes aparecen recogidas en las Tablas 5.3, 5.4 y 5.5. En la Tabla 5.6 hemos agrupado las bandas más importantes, tanto de la base de Schiff como de los complejos, y sus asignaciones.

Resultados

La comparación de los espectros de los complejos metálicos con el espectro de la base de Schiff pone de manifiesto la ausencia de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ y $\delta(\text{O-H})$ en los espectros de aquellos. Esto indica la participación del grupo o-OH de la base de Schiff en la complejación mediante su desprotonación, y por tanto la formación de enlaces de tipo iónico.

La banda encontrada alrededor de 1260 cm^{-1} en el ligando, asignada a la vibración de tensión C-O fenólico, se desplaza a frecuencias ligeramente más altas con la complejación, confirmando así la participación del grupo o-OH en la complejación. Este desplazamiento hacia frecuencias más altas ha sido interpretado por algunos autores como un aumento del carácter de doble enlace del grupo C-O (52,125,127,177).

La comparación de la frecuencia debida a la vibración $\nu(\text{C=N})$ de la base de Schiff libre con la encontrada en los complejos (Tabla 5.6), muestra un desplazamiento hacia frecuencias ligeramente más bajas, sugiriendo la coordinación de la base de Schiff a través del nitrógeno del grupo azometínico. La magnitud y el sentido de estos desplazamientos (hacia frecuencias más bajas) concuerda con los resultados encontrados en estudios de complejación de otras bases de Schiff (20,49,52, 125,127,177).

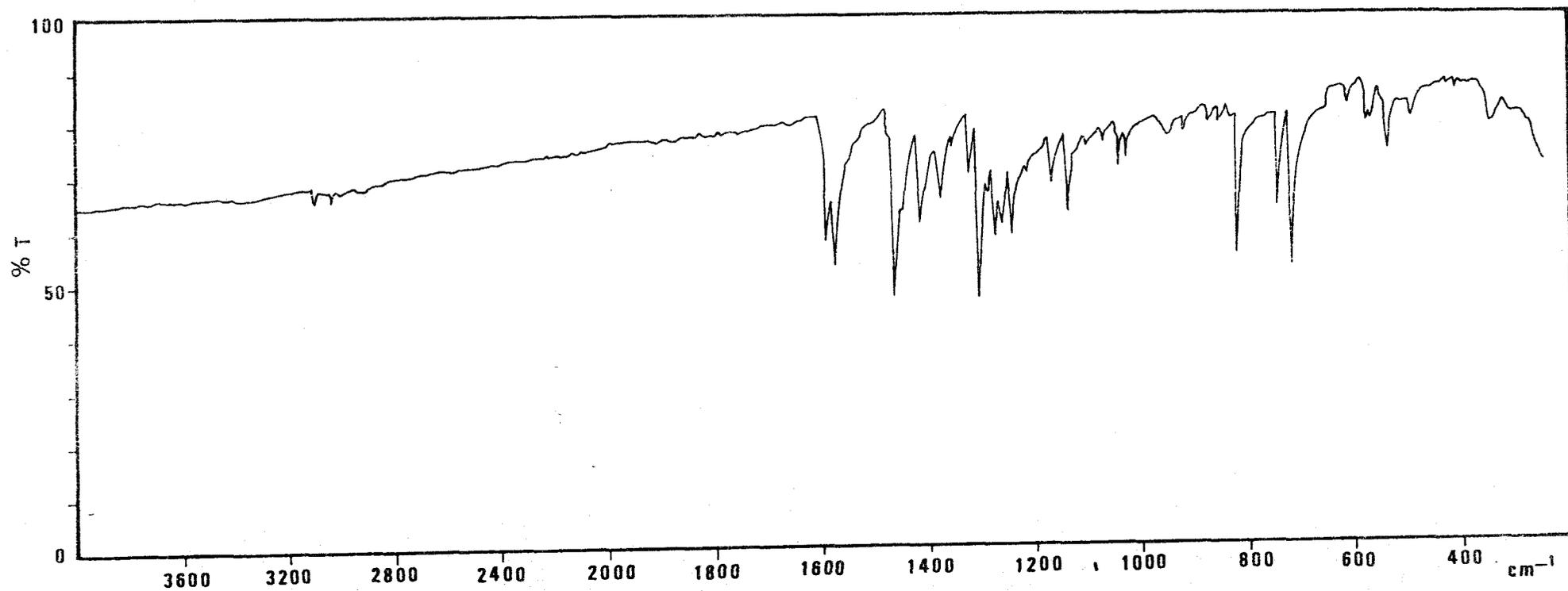


Fig. 5.4 .- Espectro IR del complejo $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$

Tabla 5.3

Bandas de absorción IR del complejo
Zn(II) bis o-tenilidenamino)fenolato

Bandas de absorción (cm ⁻¹)	Asignaciones
3110 w 3040 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1597 s	$\nu(\text{C=N})$ azometínico
1582 s 1470 m	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1423 m	$\delta(\text{C-H})$ aromáticos en el plano
1385 m 1330 m	
1310 s	$\nu(\text{C-N})$ $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-$
1280 m	$\nu(\text{C-O})$
1250 m	$\delta(\text{C=C})$ aromáticos en el plano
1150 m	
837 s 750 s 722 s	$\gamma(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano (tiofénicos y fenílicos)

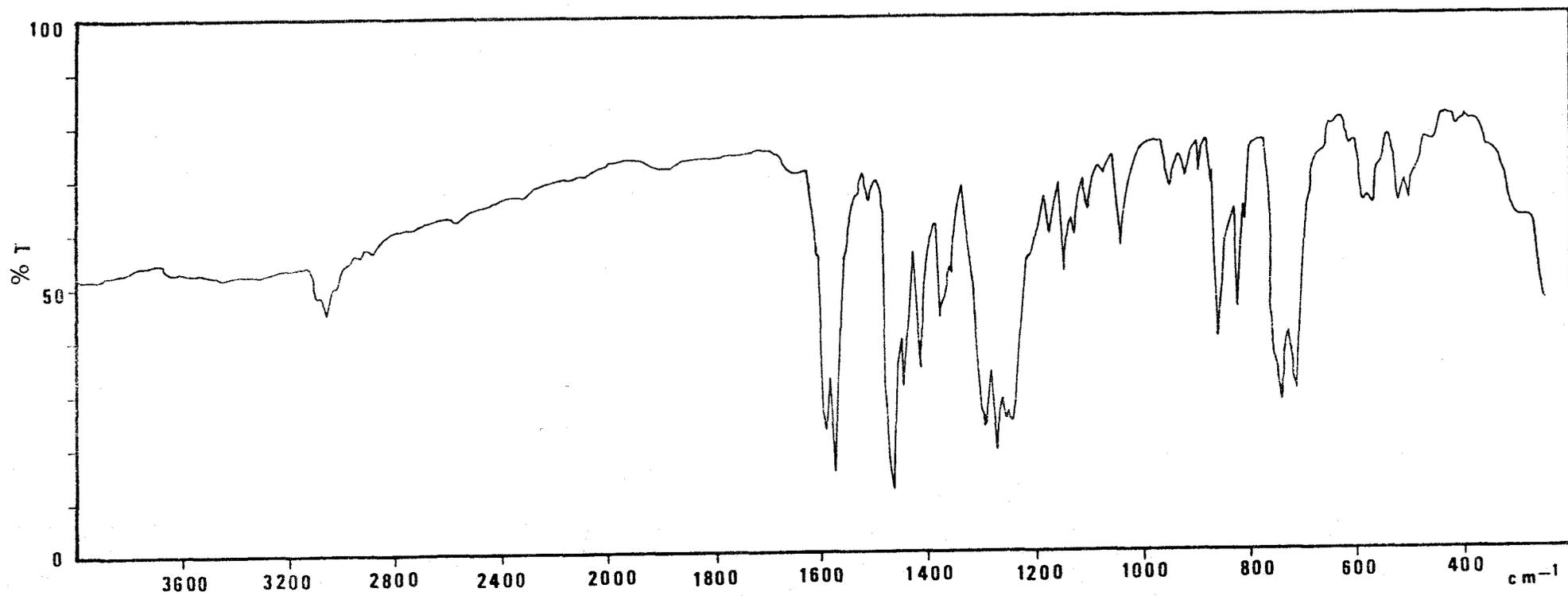


Fig. 5.5 .- Espectro IR del complejo $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$

Tabla 5.4

Bandas de absorción IR del complejo
Cd(II) bis o-(tenilidenamino)fenolato

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3100 w 3060 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
3000 w	$\nu(=\text{CH})$
1595 s	$\nu(\text{C=N})$ azometínico
1578 s 1470 s	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1450 m	$\delta(=\text{CH})$ en el plano
1420 m	$\delta(\text{C-H})$ aromáticos en el plano
1300 s	$\nu(\text{C-N})$ $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-$
1280 m	$\nu(\text{C-O})$
1250 m	$\delta(\text{C=C})$ aromáticos en el plano
1150 m 1050 m	
860 s 822 s 740 s 715 s	$\gamma(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano (tiofénicos y fenílicos)

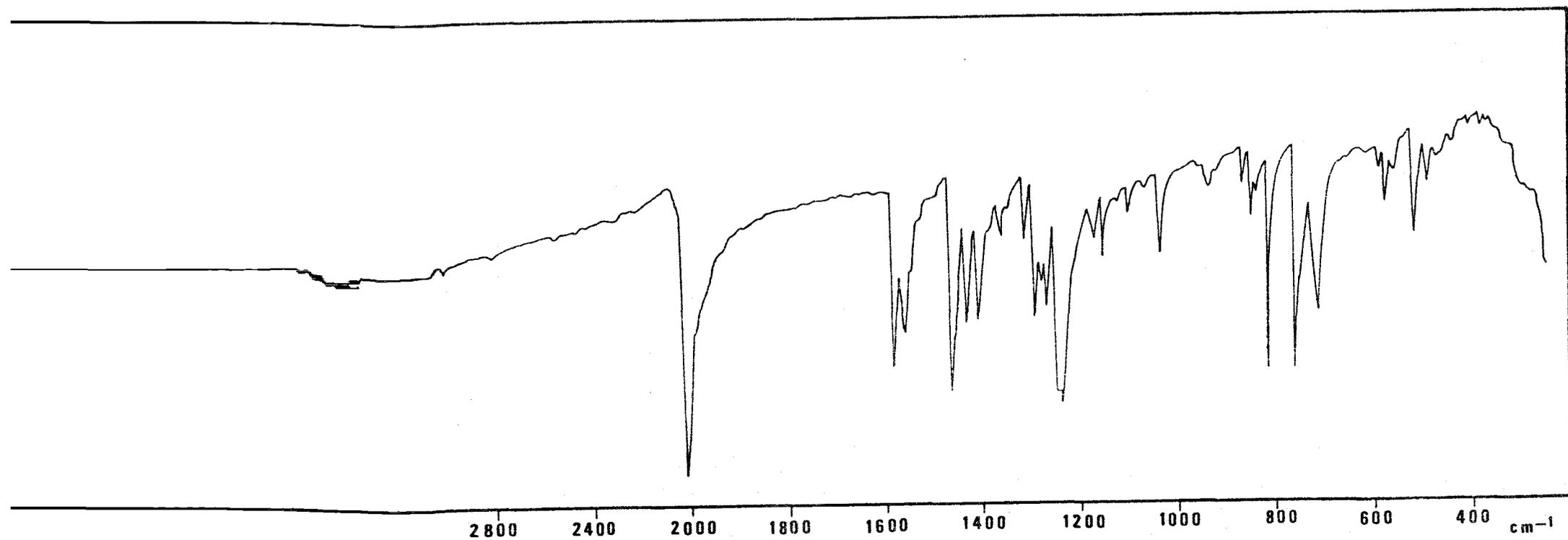


Fig. 5.6 .- Espectro IR del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{SCN})$

Tabla 5.5

Bandas de absorción IR del complejo
Isotiocianato Pb(II) o-(tenilidenamino)fenolato

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3090 w 3070 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
3000 w	$\nu(=\text{C-H})$
2020 vs	$\nu(\text{C-N})$ grupo isotiocianato
1590 s	$\nu(\text{C=N})$ azometínico
1465 s 1470 s	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1440 m	$\delta(=\text{CH})$ en el plano

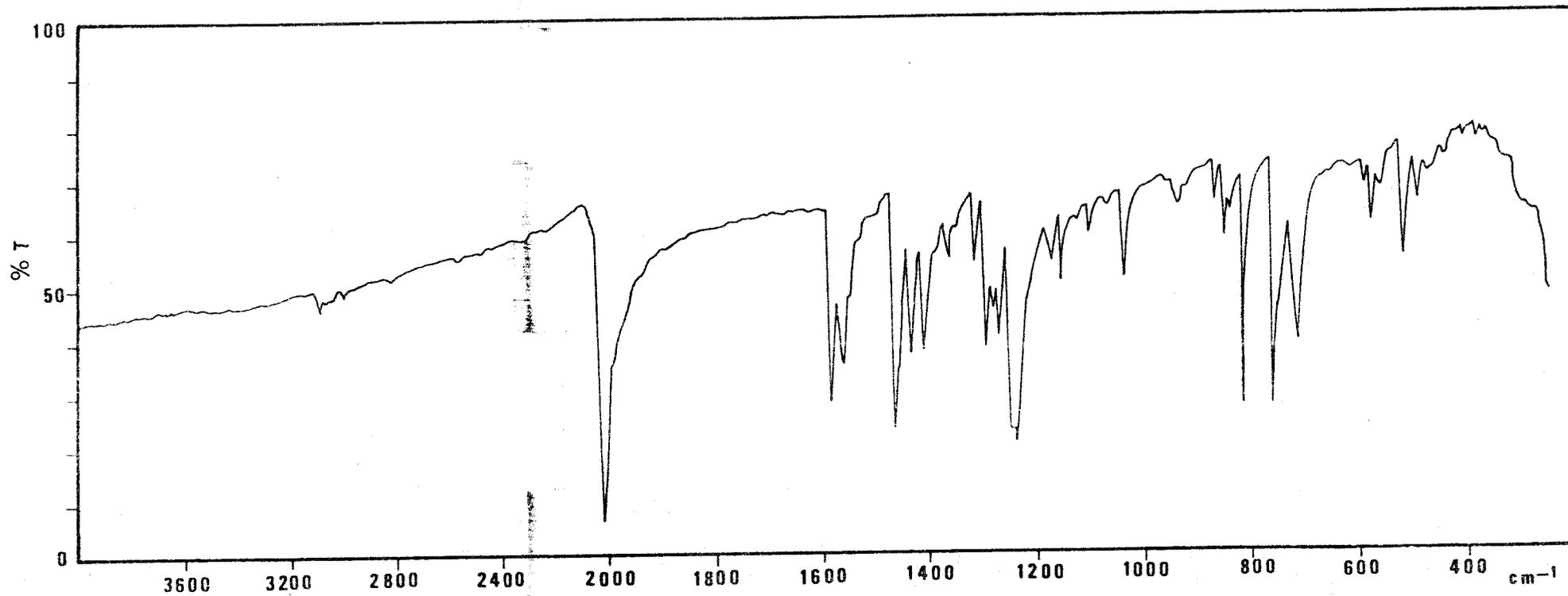


Fig. 5.6 .- Espectro IR del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{SCN})$

Tabla 5.5

Bandas de absorción IR del complejo
Isotiocianato Pb(II) o-(tenilidenamino)fenolato

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3090 w 3070 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
3000 w	$\nu(=\text{C-H})$
2020 vs	$\nu(\text{C-N})$ grupo isotiocianato
1590 s	$\nu(\text{C=N})$ azometínico
1465 s 1470 s	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1440 m	$\delta(=\text{CH})$ en el plano
1415 m	$\delta(\text{C-H})$ aromáticos en el plano
1320 m	$\nu(\text{C-N})$ $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-$
1270 m	$\nu(\text{C-O})$
1240 s	$\delta(\text{C=C})$ aromáticos en el plano
955 w	1 ^{er} sobretono $\delta(\text{NCS})$
851	$\nu(\text{C-S})$ grupo isotiocianato
815 s 760 s 715 s	$\gamma(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano (tiofénicos y fenílicos)
490 w	$\delta(\text{NCS})$

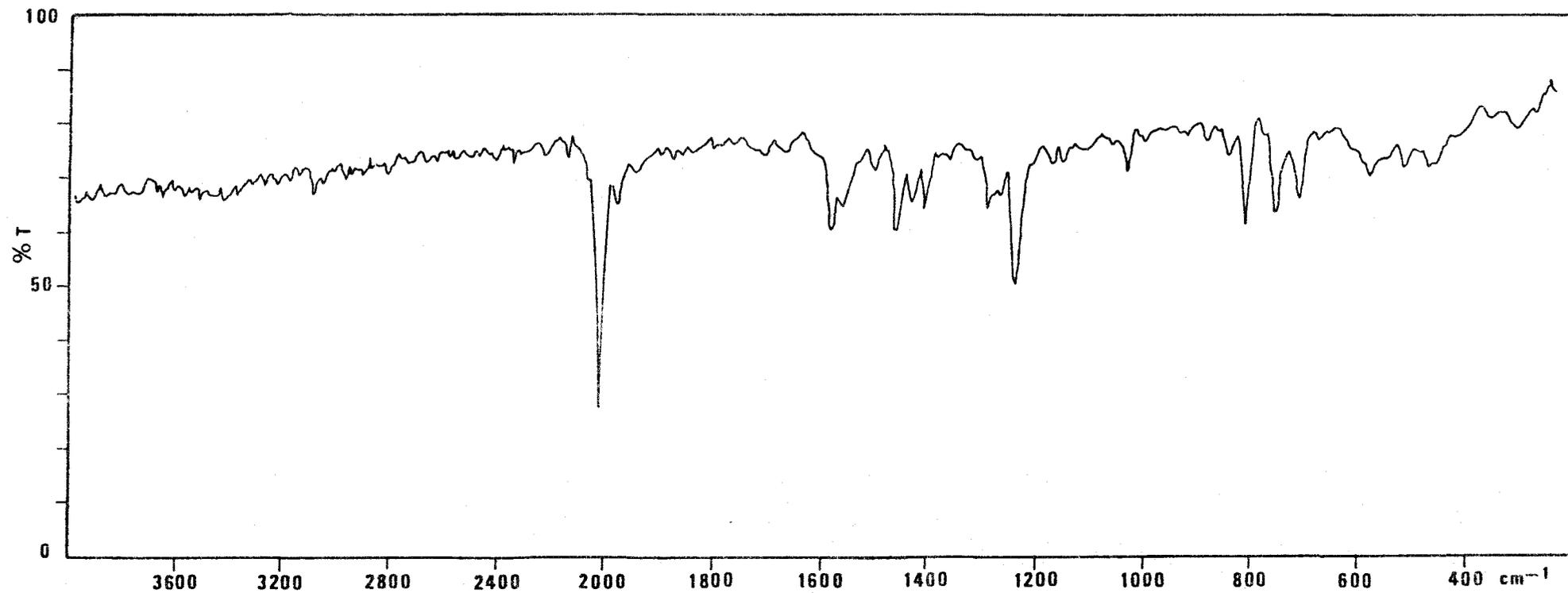


Fig. 5.7 .- Espectro IR del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{SCN})$ calentado a 210-215 °C

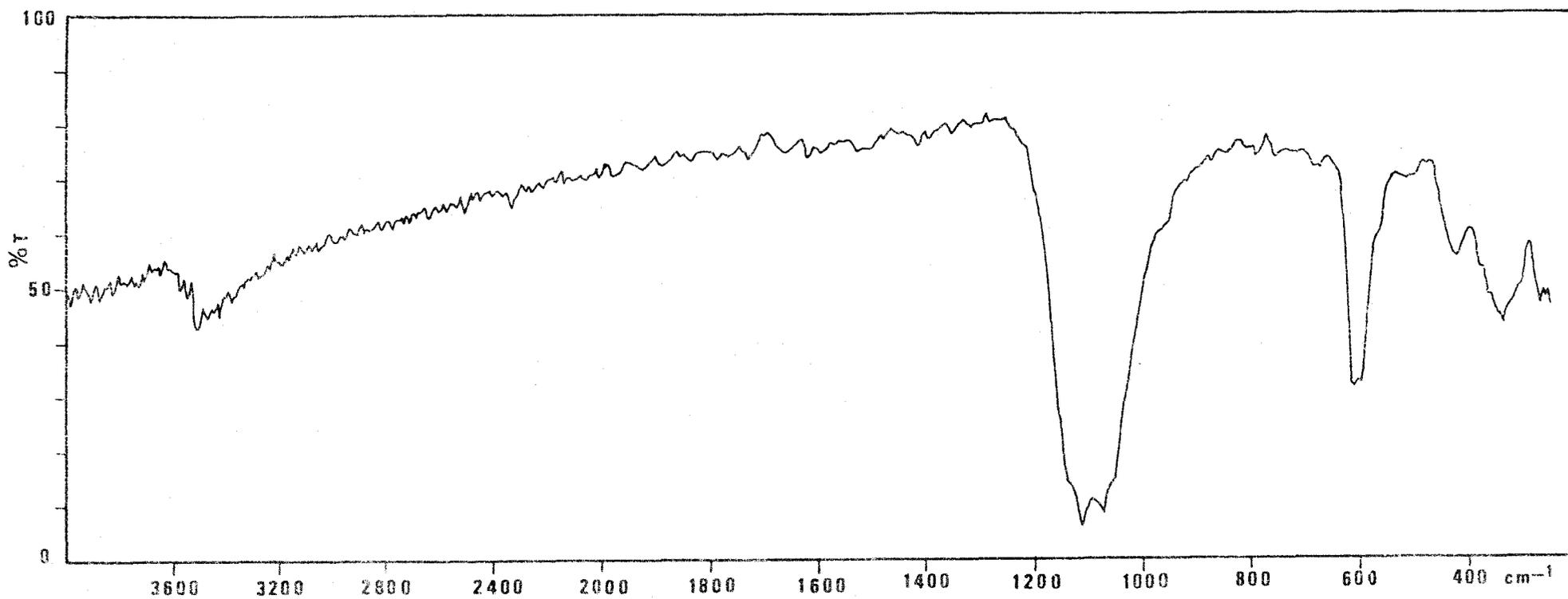
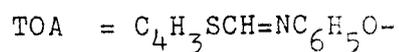
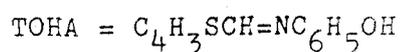


Fig. 5.8 .- Espectro IR del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS}) (\text{SCN})$ calentado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

Las vibraciones de tensión de los C-H aromáticos, y del grupo =CH conjugado con los sistemas aromáticos, presentan absorciones en regiones próximas y a veces solapadas (49,118). Nosotros hemos identificado la banda correspondiente a la vibración $\nu(=CH)$ en los complejos en la región próxima a 3000 cm^{-1} .

Tabla 5.6

Bandas de absorción	TOHA	Zn(TOA) ₂	Cd(TOA) ₂	Pb(TOA) (NCS)
$\nu(O-H)$	3270-2700 vb	—	—	—
$\nu(C=N)$	1612 s	1597 s	1595 s	1590 s
$\nu(C-N)$	1293 m	1310 m	1310 s	1300 m
$\nu(C-O)$	1260 m	1280 m	1280 m	1272 m
$\nu(C-N)$ isotiocianato	—	—	—	2020 vs
$\delta(NCS)$ "	—	—	—	955 w
$\nu(C-S)$	—	—	—	815 w
$\delta(NCS)$	—	—	—	490 w



vb = muy ancha , s = fuerte , m = mediana

vs = muy fuerte , w = débil

El espectro IR del complejo de Pb(II) presenta una serie de bandas, atribuibles al grupo tiocianato que deben ser analizadas detalladamente con objeto de dilucidar el tipo de enlace.

El grupo SCN puede coordinarse a un metal a través del átomo de nitrógeno, o del átomo de azufre o a través de ambos (M-NCS-M'). En general, metales de la primera serie de transición (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) forman enlaces M-N, mientras que metales de la segunda mitad de la segunda y de la tercera series de transición (Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au y Hg) forman enlaces M-S (178). Sin embargo, existen otros factores, tales como el estado de oxidación del metal, la naturaleza de otros ligandos presentes en un complejo y consideraciones estéricas, que influyen también la forma de coordinación.

Se han definido varios criterios empíricos para determinar el tipo de enlace del grupo NCS en complejos metálicos (179).

1. Las frecuencias de las vibraciones de tensión CN son generalmente más bajas en complejos N-enlazados (próximas a 2050 cm^{-1}) que en complejos S-enlazados. Los complejos con un grupo sulfocianuro puente (M-NCS-M') exhiben $\nu(\text{CN})$ por encima de 2100 cm^{-1} . Sin embargo este criterio debe aplicarse con precaución puesto que $\nu(\text{CN})$ está afectada por muchos otros factores (180).
2. Algunos investigadores (181) han considerado $\nu(\text{CS})$ como un criterio diagnóstico estructural: $860\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$ para complejos N-enlazados, y $720\text{-}690 \text{ cm}^{-1}$ para complejos S-enlazados. Sin embargo, esta banda es bastante débil y con frecuencia está oscurecida por la presencia de otras bandas en la misma región.
3. Se ha sugerido (181) que los complejos N-enlazados exhiben una sola banda aguda próxima a 480 cm^{-1} debida a $\delta(\text{NCS})$, mientras que los complejos S-enlazados muestran varias bandas de baja intensidad próximas a 420 cm^{-1} . Sin embargo, estas bandas son también débiles y tienden a estar oscurecidas por otras bandas.

4. Varios investigadores (182) han usado la intensidad integrada de $\nu(\text{CN})$ como criterio. Esta intensidad es mayor que $9 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ por NCS^- para complejos N-enlazados y próxima o menor que $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para complejos S-enlazados. Sin embargo, este criterio es también difícil de aplicar cuando el espectro consta de múltiples componentes o cuando tiene lugar la disociación en disolución.
5. También ha sido propuesto usar $\nu(\text{MN})$ y $\nu(\text{MS})$ en la región del infrarrojo lejano como criterio. En general, $\nu(\text{MN})$ es más alta que $\nu(\text{MS})$. Sin embargo, estas frecuencias son muy sensibles a la estructura global del complejo y a la naturaleza del metal central. Por tanto este criterio debe aplicarse con mucha precaución.

Es obvio que solamente la combinación de estos cinco criterios suministrará la base para realizar una diagnosis estructural real.

Nosotros hemos atribuido las bandas situadas a 2020 cm^{-1} y 851 cm^{-1} en el espectro IR del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS}) (\text{NCS})$ (Fig. 5.6) a las vibraciones $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{CS})$ respectivamente (Tablas 5.5 y 5.6). Según los criterios 1- y 2 anteriormente expuestos, la posición de estas bandas nos indica que el grupo NCS está N-enlazado al ión metálico.

La banda correspondiente a $\nu(\text{CS})$ puede ser también indicativa de la estereoquímica del complejo. Clark y Williams (183) encontraron, en un estudio de los espectros IR de complejos M-isotiocianatos ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn) de piridina, picolina y quinolina, que las frecuencias de tensión (CS) para complejos tetraédricos de un metal dado, son más altas ($40-65 \text{ cm}^{-1}$) que las de los complejos octaédricos, mientras que las frecuencias de tensión (CN) son muy similares en ambos tipos de complejos. Así, para complejos monómeros octaédricos $\nu(\text{CS})$ aparece a $798-805 \text{ cm}^{-1}$, para polímeros octaédricos $\nu(\text{CS})$ aparece a $780-790 \text{ cm}^{-1}$, mientras que para monómeros tetraédricos $\nu(\text{CS})$ aparece a $840-851 \text{ cm}^{-1}$.

En nuestro caso $\nu(\text{CS})$ aparece según hemos indicado antes a 851 cm^{-1} lo que nos lleva a pensar en una estructura tetraédrica para el complejo que estamos estudiando.

Algunos investigadores (183) han comprobado que la frecuencia de vibración $\delta(\text{NCS})$ es casi independiente de la estereoquímica de los complejos y del átomo de metal presente (184). La banda correspondiente a esta vibración suele aparecer, en la región $460\text{--}490 \text{ cm}^{-1}$, como una banda poco intensa aunque bien definida, siendo en algunos casos el primer sobretono de la misma intensidad que la vibración fundamental. Nosotros hemos identificado la banda fundamental y el primer sobretono a 490 y 955 cm^{-1} respectivamente. La posición de la banda $\delta(\text{NCS})$ pone de manifiesto, según el criterio 3, que el grupo NCS está N-enlazado al ión metálico.

ESPECTROS ELECTRONICOS

Dada la escasa solubilidad de los complejos en dioxano, cloroformo y etanol, hemos tenido que registrar sus espectros en DMF. Para ello se pesa la cantidad necesaria de complejo con objeto de preparar un volumen determinado (generalmente 50 ml) de disolución de concentración 10^{-4} M, se disuelve en DMF e inmediatamente se registra el espectro frente a un blanco que es el propio disolvente.

Los espectros, registrados en la zona 600-200 nm, los hemos representado en las Figs. 5.9, 5.10 y 5.11, y en la Tabla 5.7 hemos reunido los datos de mayor interés obtenidos a partir de ellos.

Los espectros de los tres complejos exhiben bandas situadas a 354, 294 y 262 nm. Estas bandas aparecen también en el espectro del reactivo en DMF, por lo que es de esperar que tengan su origen en las mismas transiciones (Cap. 1, Fig.1); sin embargo, las tres bandas son apreciablemente más intensas en los complejos que en el reactivo, hecho este que suele ser frecuente en otras bases de Schiff y sus complejos (52).

Las disoluciones de los complejos $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$ y $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{NCS})$ tienen color anaranjado y amarillo intenso respectivamente, en el momento de su preparación. Sin embargo, estos colores pierden intensidad rápidamente, adquiriendo ambas disoluciones finalmente un color amarillo débil. Este comportamiento unido a que los espectros sólo muestran las bandas del reactivo, nos hace pensar que en DMF se produce la solvolisis parcial de los complejos, conclusión a la que habíamos llegado ya en el caso del complejo de Pb(II) a partir de las medidas de conductividad.

La disolución del complejo de Zn(II) es intensamente amarilla en el momento de su preparación, y su color decae muy lentamente. El espectro del complejo muestra, además de las bandas ya comentadas, una banda de transferencia de carga en la región visible a 439 nm.

Tabla 5.7

Complejo	Bandas de absorción*							
	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$	262	18000	294	19340	353	17750	439	5070
$\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$	262	12080	293	13510	352	13090	—	—
$\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{SCN})$	262	11290	294	11070	354	10900	—	—

* $\lambda(\text{nm})$, $\epsilon (\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$

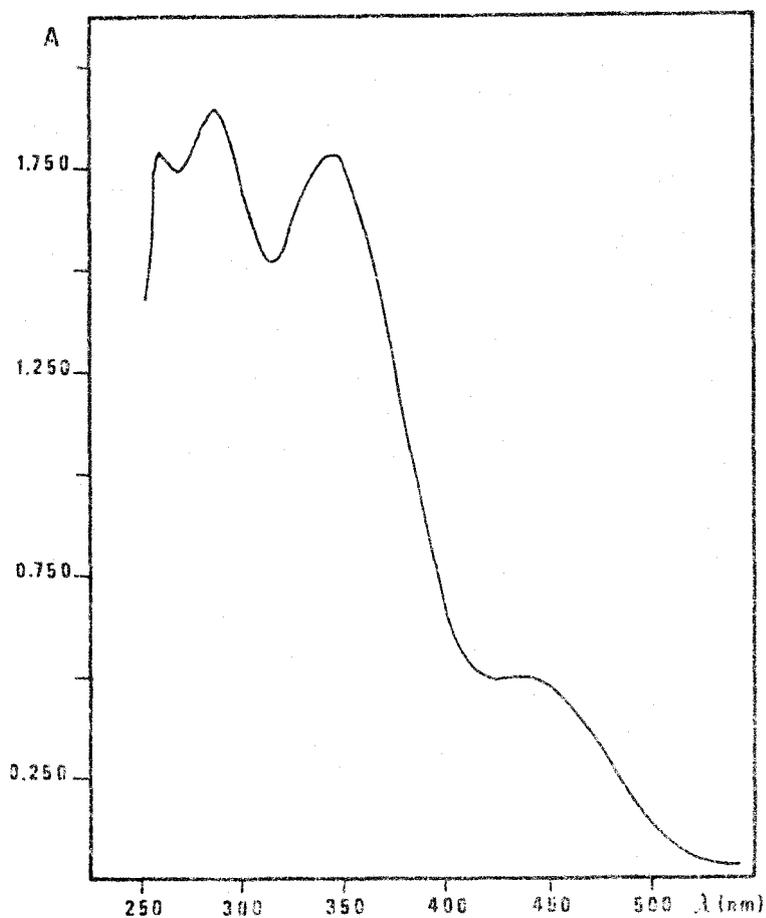


Fig. 5.9 .- Espectro de absorción UV-VIS del complejo $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$ en DMF

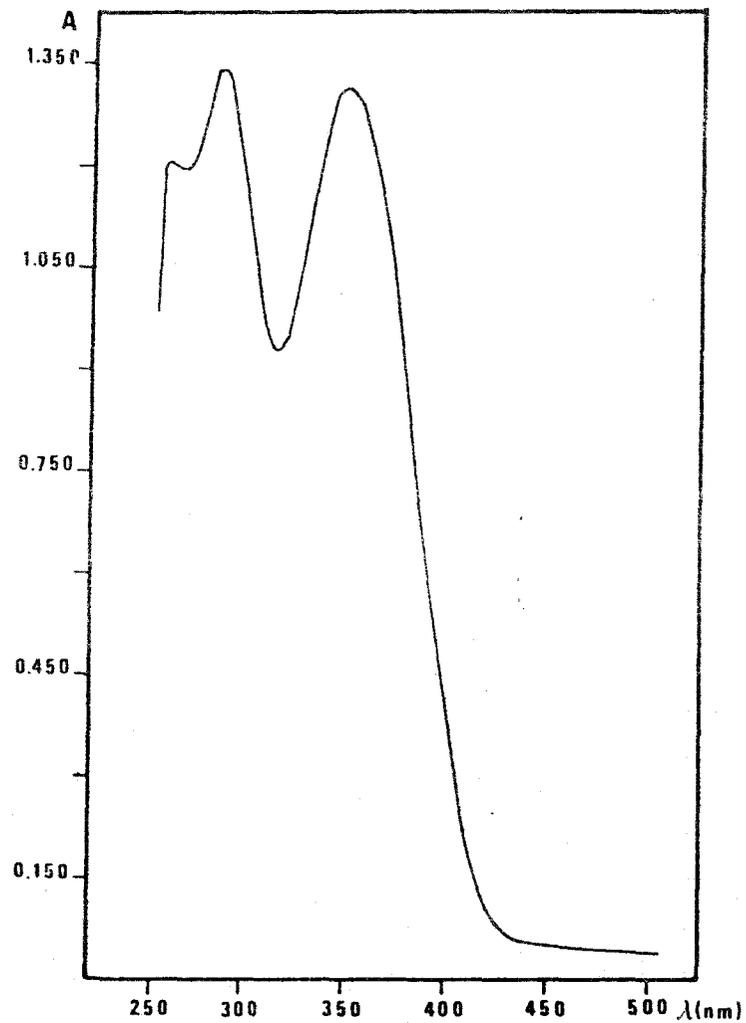


Fig. 5.10 .- Espectro de absorción UV-VIS del complejo $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})_2$ en DMF

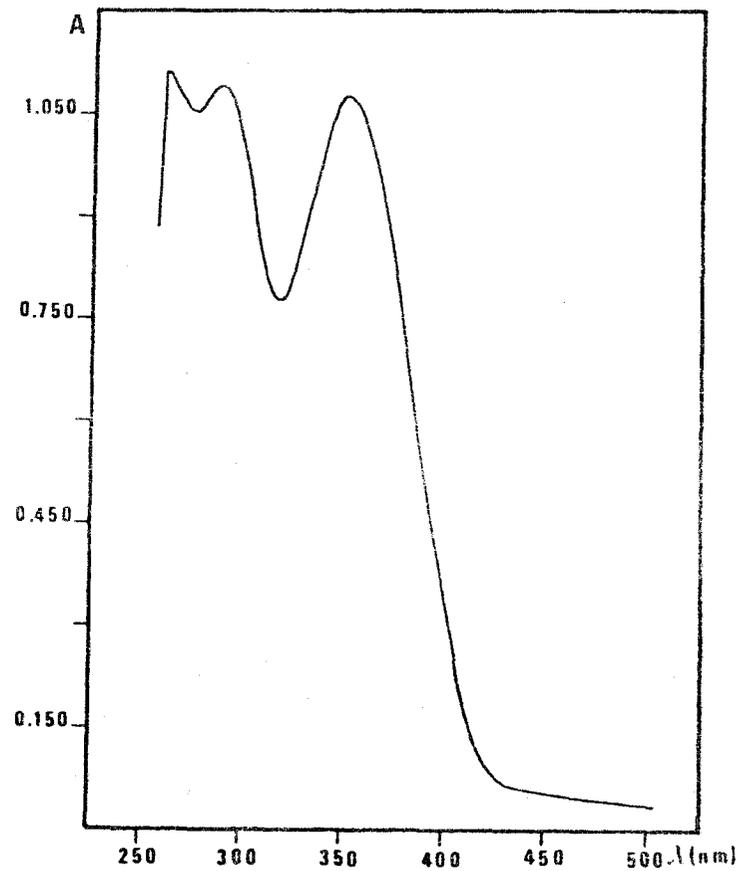


Fig. 5.11 .- Espectro de absorción UV-VIS del complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NOS})(\text{SCN})$ en DMF

CONCLUSIONESComplejos de Zn(II) y Cd(II)

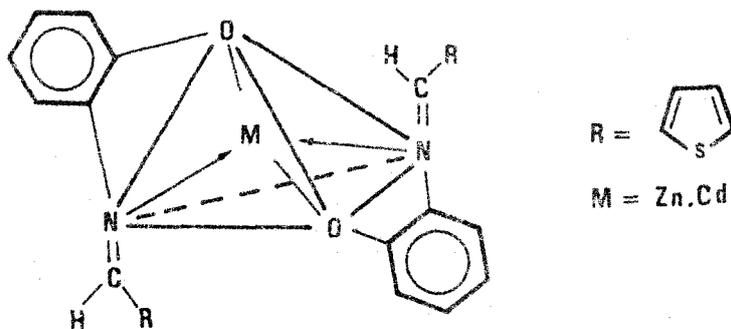
Los complejos son de estequiometría $M(C_{11}H_8NOS)_2$.

Los análisis térmicos no aportan ningún dato de interés, salvo su relativamente baja estabilidad térmica.

Las medidas de conductividad en disolución de DMF demuestran que ambos complejos se comportan como no electrolitos.

Sus espectros electrónicos muestran las mismas bandas del reactivo, aunque apreciablemente más intensas, en ambos casos. El complejo de Zn(II) muestra además una banda situada a 439 nm.

Estos resultados unidos a los encontrados en los espectros IR nos llevan a postular estructuras tetraédricas para los dos complejos.

Complejo de Pb(II)

El complejo es de estequiometría $Pb(C_{11}H_8NOS)(NCS)$.

El análisis térmico no ofrece ningún dato de especial interés.

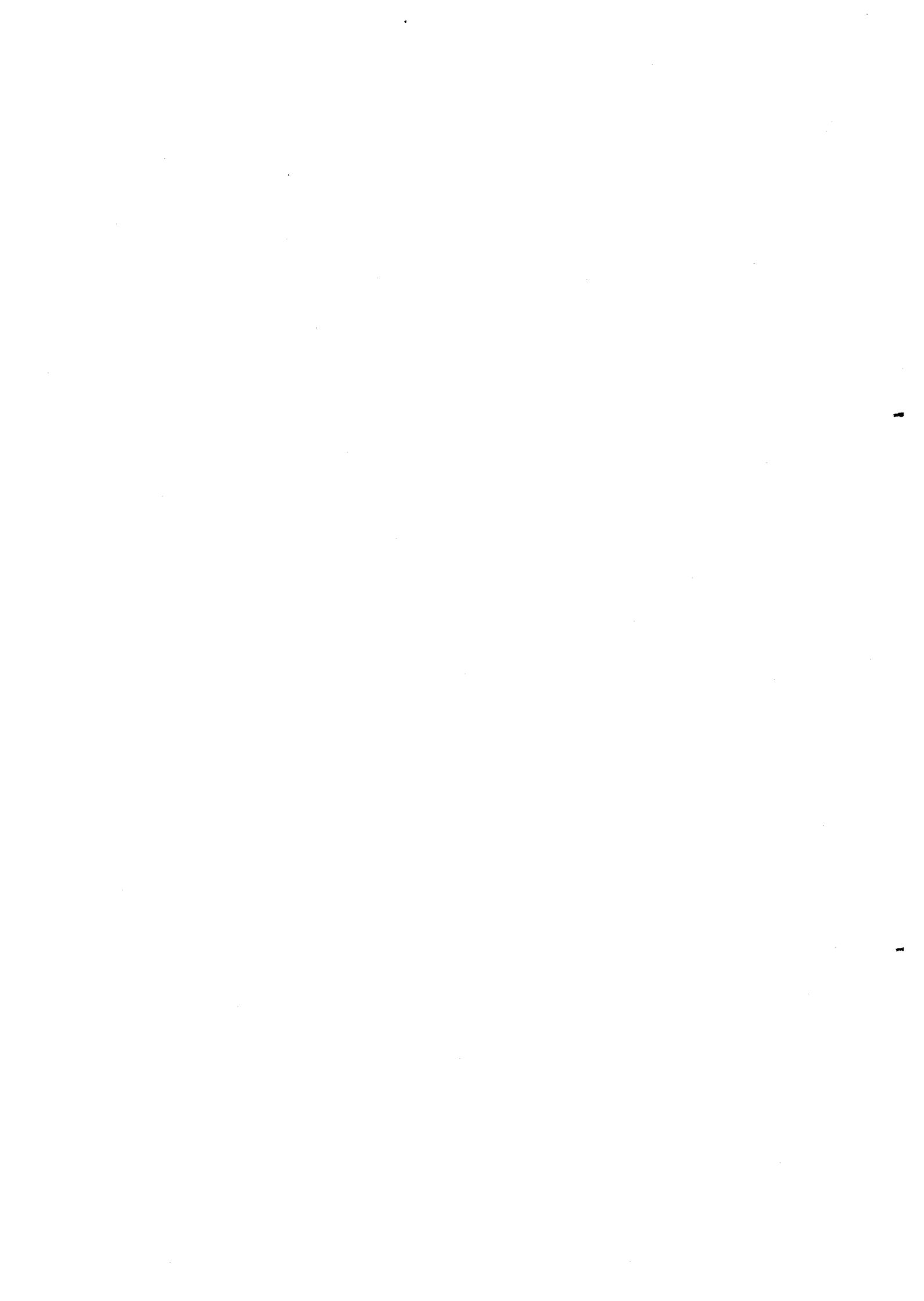
Las medidas de conductividad en disolución de DMF muestran que el complejo se comporta como no electrolito. Los altos valores de conductividad medidos los hemos atribuido a la capacidad de la DMF de desplazar ciertos aniones de la esfera de coordinación del metal.

El espectro electrónico del complejo muestra únicamente las bandas del reactivo, aunque con mayor intensidad.

El espectro IR exhibe bandas situadas a 2020, 351 y 495 cm^{-1} atribuibles a $\nu(C-N)$, $\nu(C-S)$ y $\delta(NCS)$ respectivamente. La situación de las bandas pone de

manifiesto que el grupo tiocianato coordina con el metal a través del átomo de nitrógeno. Además la banda debida a la vibración de tensión (C-S) situada a 851 cm^{-1} , sugiere una estructura tetraédrica para el complejo.

A la vista de estos resultados nosotros postulamos, con las naturales reservas, una estructura tetraédrica para el complejo. Esto exige que el S tiofénico interaccione, aunque sea muy débilmente, con el metal lo que no parece muy probable a tenor de las investigaciones realizadas por algunos autores, cuyos resultados hemos comentado detalladamente en la Introducción de esta Memoria. De todas formas sería necesario un estudio estructural mediante rayos X para probar la validez de nuestra hipótesis y esto será objeto de una investigación posterior.



Capítulo 6

SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA

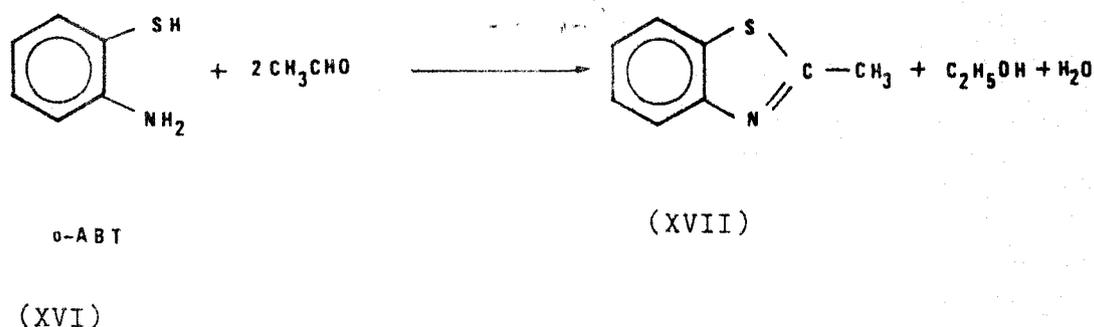
2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA



6.1. INTRODUCCION

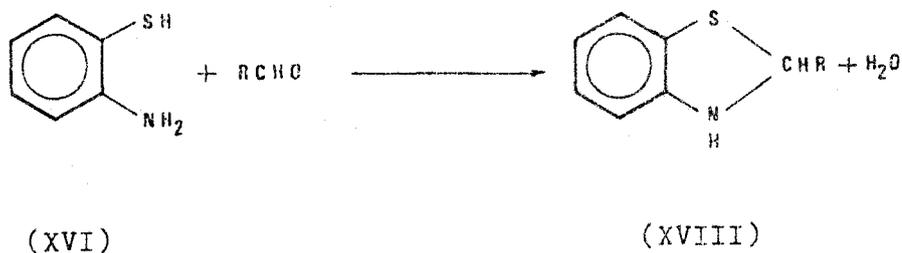
En la síntesis directa de una base de Schiff mediante la condensación de una o-hidroxi-, o-amino u o-mercapto-amina con un compuesto carbonílico, aparecen con alguna frecuencia reacciones laterales indeseables que involucran el cierre de un anillo con la formación consiguiente de un compuesto heterocíclico. Fue Schiff (185) quien solucionó este problema por primera vez en 1869 - preparando la base de Schiff en forma de quelato metálico por reacción de un complejo metálico del aldehído con la amina adecuada. Esta forma operatoria de evitar la formación del compuesto heterocíclico fue muy utilizada posteriormente (186 - 188).

En 1880 Hofmann (189) en un estudio sobre preparación de benzotiazoles señaló que estos compuestos se formaban por la acción de cloruros de ácido, anhídridos de ácido y aldehídos sobre o-aminotiofenoles. Su método de preparación de benzotiazoles fue utilizado posteriormente por diversos investigadores (190-4). El mecanismo de reacción lo formuló suponiendo la participación de dos moléculas de aldehído en el proceso, una de las cuales se reduciría al alcohol correspondiente (Esquema 6.1). Sin embargo, en ningún caso llegó a demostrar la presencia de tal alcohol.



ESQUEMA 6.1

Más de treinta años después, en 1912, Claasz(195-6) condensó diferentes aldehidos con hidrocloreuro de o-aminobencenotiol y obtuvo productos que describió como benzotiazolinas (XVIII) (Esquema 6.2).



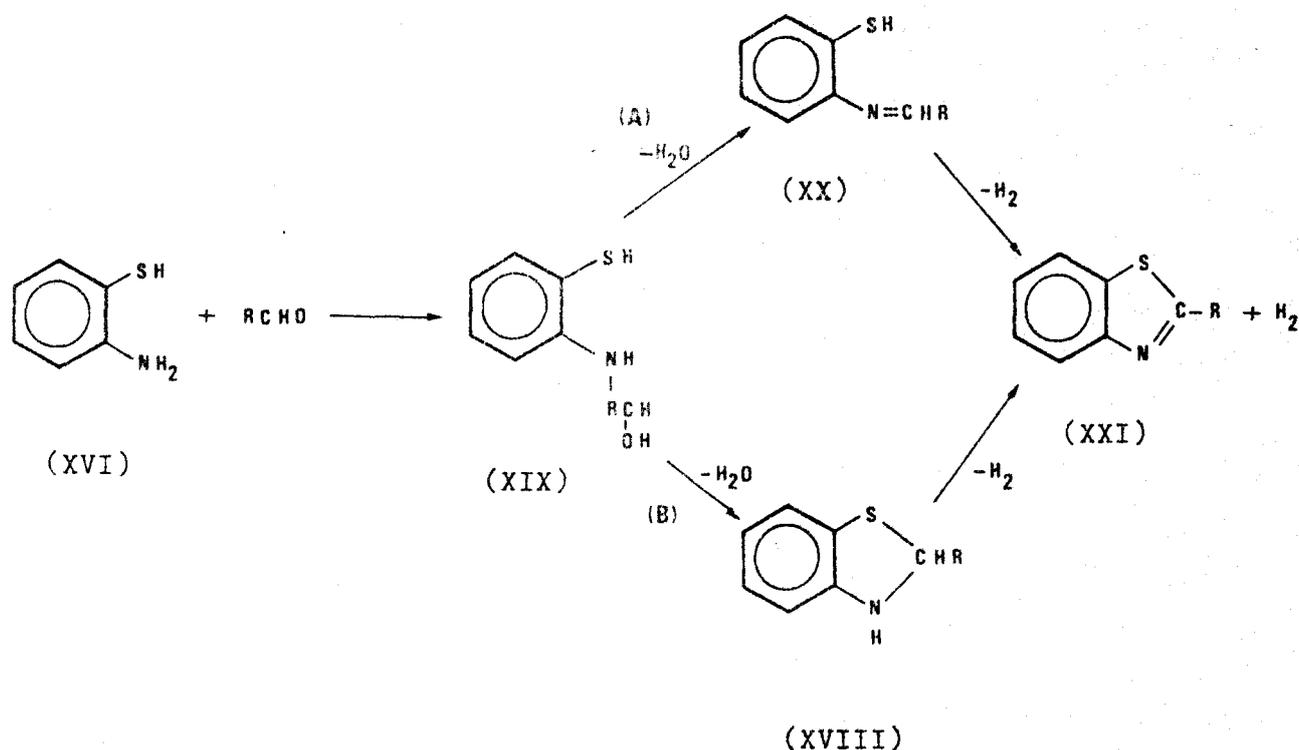
ESQUEMA 6.2.

El hecho de que los rendimientos obtenidos al tratar un mol de o-aminobencenotiol con un mol de aldehido son prácticamente cuantitativos, le llevó a afirmar que la hipótesis de Hoffman no podía ser correcta, siendo benzotiazolinas y no benzotiazoles los productos obtenidos.

Unos años más tarde, en 1925, Bogert y Stull (191) repitieron una parte del trabajo de Claasz y, después de purificar los productos de condensación, obtuvieron benzotiazoles, afirmando por ello que las benzotiazolinas de Claasz no son sino benzotiazoles impuros. Para justificar la formación de benzotiazoles a partir de o-aminobencenotiol (o-ABT) y aldehidos propusieron dos mecanismos alternativos (Esquema 6.3).

Según el mecanismo A las bases de Schiff (XX) aparecían como productos intermedios en la formación de benzotiazoles (XXI). Un dato concluyente es que el o-ABT no se condensa con las cetonas o sus dicloruros.

Según el mecanismo B las benzotiazolinas serían productos intermedios en la formación de benzotiazoles.

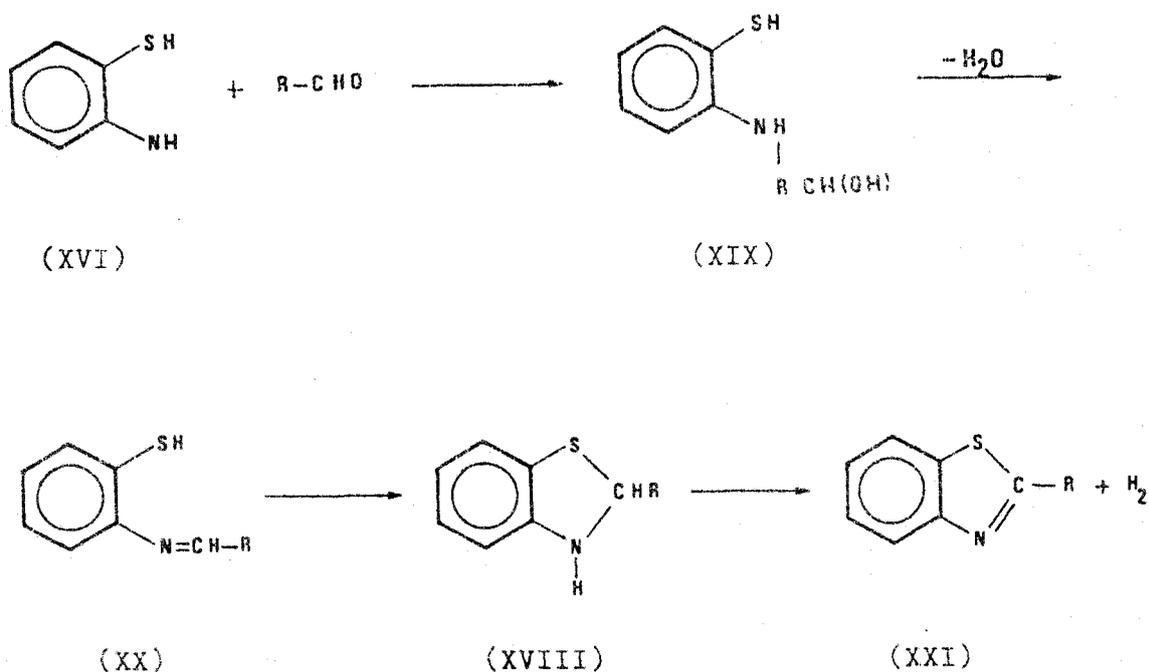


ESQUEMA 6.3

Existía, por tanto, cierta incertidumbre en cuanto a la naturaleza del producto formado, pues para algunos autores era un benzotiazol, y para otros una benzotiazolina.

Siguiendo en esta línea de trabajo, Lankelma y Sharnoff (197) comprobaron la facilidad con la que las benzotiazolinas se oxidan a benzotiazoles cuando se recrystalizan en EtOH o Cl₄C, y concluyeron que los compuestos preparados por Claasz eran benzotiazolinas y que los benzotiazoles obtenidos por Bogert y Stull se habían formado por oxidación de las benzotiazolinas en el proceso de purificación empleado. Lograron además obtener benzotiazolinas (198) condensando 2-amino-4-clorobencenotiol en piridina como disolvente, en contra de lo que habían afirmado Bogert y Stull.

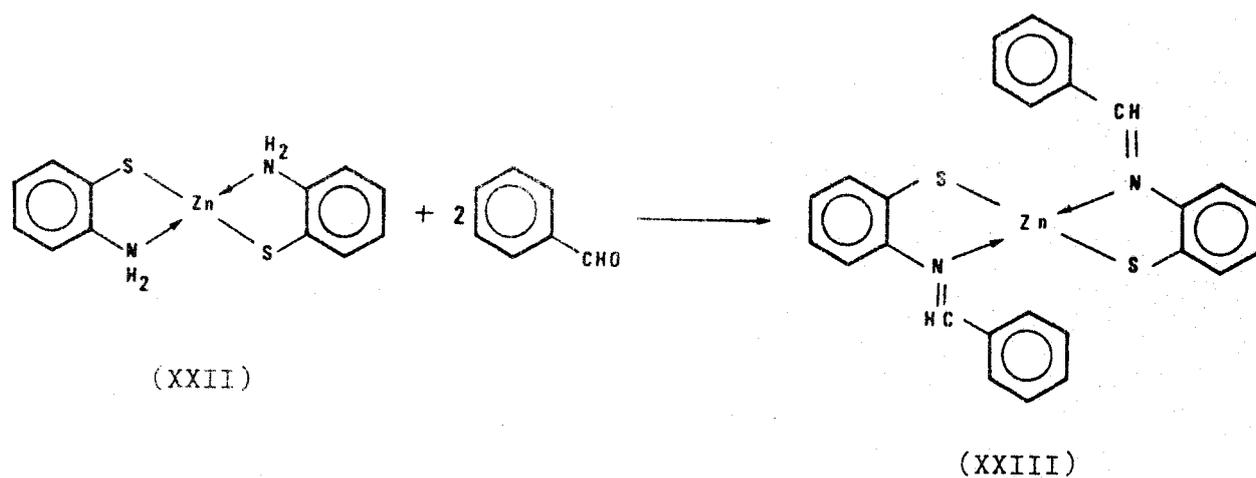
A la vista de estos resultados Bogert y Naiman (199) propusieron un nuevo mecanismo de reacción en el cual las bases de Schiff (XX) aparecían como progenitores de las benzotiazolinas (XVIII) y estas a su vez de los benzotiazoles (XXI) (Esquema 6.4).



ESQUEMA 6.4.

Estos autores comprobaron también la facilidad con que las bases de Schiff pueden convertirse en benzotiazoles preparando, entre otros, 2-fenil-benzotiazol ($R=C_6H_5$) a partir de bis-o-aminobencenotiol-Zn (XXII) y benzaldehído. A una suspensión de XXII en ácido acético glacial añadieron benzaldehído obteniéndose inmediatamente una disolución de color amarillo. No parecía probable que el cambio en la solubilidad se debiese sólo a un fenómeno puramente físico por la acción disolvente del benzaldehído, más lógico sería atribuirlo a algún tipo de combinación o reacción química. Presumiblemente se formaba el aldol (XIX) incoloro que gradualmente al perder agua daba la base de Schiff (XX, $R=C_6H_5$) de color oscuro.

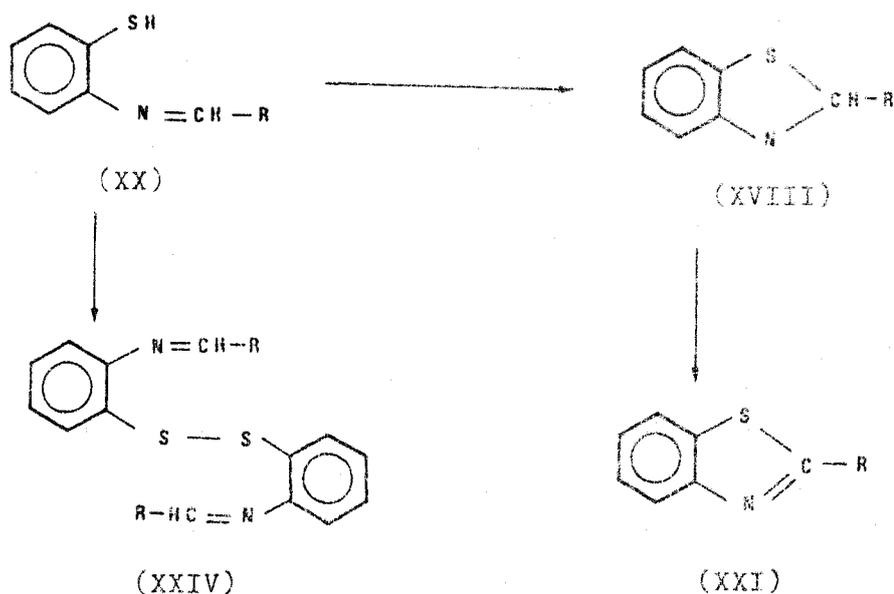
Cuando sometían a reflujo XXII directamente con benzaldehído se obtenía una disolución de color rojo oscuro a partir de la cual se separaba bis(N-2-tiofenil-2'-bencilmetenimina)-Zn(XXIII) en forma de cristales de color rojo-anaranjado (recordemos que esta había sido la forma operatoria empleada por Schiff para evitar la formación del compuesto heterocíclico intermedio en la síntesis de iminas) (Esquema 6.5).



ESQUEMA 6.5

Eliminando el Zn por diversos procedimientos lograron aislar el 2-fenilbenzotiazol (XXI, $R=C_6H_5$).

La explicación que daban, válida también para la formación de otros benzotiazoles, era que tan pronto como se eliminaba el Zn la base de Schiff libre debía reordenarse instantáneamente a benzotiazolina en vez de oxidarse a disulfuro (XXIV) y que posteriormente la benzotiazolina se oxidaba a benzotiazol (XIX) (Esquema 6.6).

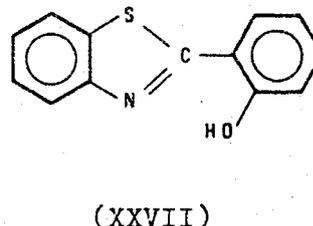
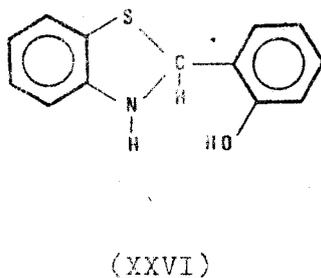
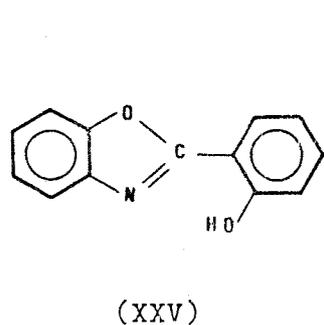


ESQUEMA 6.6

Con anterioridad a Bogert y Naiman, Bogert y col. (200-1) habían encontrado que las bases de Schiff eran productos intermedios en la formación de benzotiazoles obtenidos a partir de ácido anilín-*o*-tiosulfúrico y aldehidos aromáticos.

El conocimiento que se tenía por tanto de este tipo de reacciones se centraba en unos mecanismos que recogían con mayor o menor fortuna algunos de los resultados experimentales encontrados por diversos investigadores.

El paso decisivo a nuestro entender en la elucidación de este problema lo dieron Charles y Freiser (202) al emplear las técnicas espectrofotométricas de análisis (UV-VIS, IR) en el estudio del comportamiento como agente quelante del 2-(*o*-hidroxifenil)benzoxazol (XXV) y su análogo con azufre el 2-(*o*-hidroxifenil)benzotiazol (XXVII).



Según anteriores estudios (192) el producto resultante de la condensación de o-ABT y salicilaldehído era XXVII sin embargo, ellos encontraban que el producto obtenido reaccionaba de forma muy diferente a como lo hacia su análogo el benzoxazol. Existía pues la posibilidad de que hubiesen obtenido la 2-(o-hidroxifenil)benzotiazolina XXVI. Para resolver el problema sintetizaron el benzotiazol XXVII por un método análogo al empleado en la preparación del benzoxazol XXV, es decir, condensaron o-ABT y salicilamida. El compuesto así obtenido tenía casi la misma apariencia y punto de fusión que el obtenido en la condensación de o-ABT y salicilaldehído. Sin embargo podía afirmarse que era diferente en base a las siguientes consideraciones:

1. El punto de fusión de una mezcla de ambos compuestos era inferior al que presenta cada uno de ellos por separado.
2. Las reacciones con iones metálicos eran enteramente diferentes; así, la supuesta benzotiazolina reaccionaba con un número de aquellos mucho más elevado que el benzotiazol.
3. El análisis elemental (C,H,N) estaba totalmente de acuerdo con la estructura propuesta.
4. Sus espectros UV eran enteramente diferentes (Fig.6.1).
5. Los espectros IR de ambos compuestos no contenían bandas asignables a $\nu(S-H)$. En cambio el espectro IR de la supuesta benzotiazolina exhibía una banda a $3,12\mu$ ($\sim 3250\text{ cm}^{-1}$) asignable a la vibración $\nu(N-H)$ que no aparecía en el espectro IR del compuesto obtenido en la condensación de o-ABT y salicilamida.

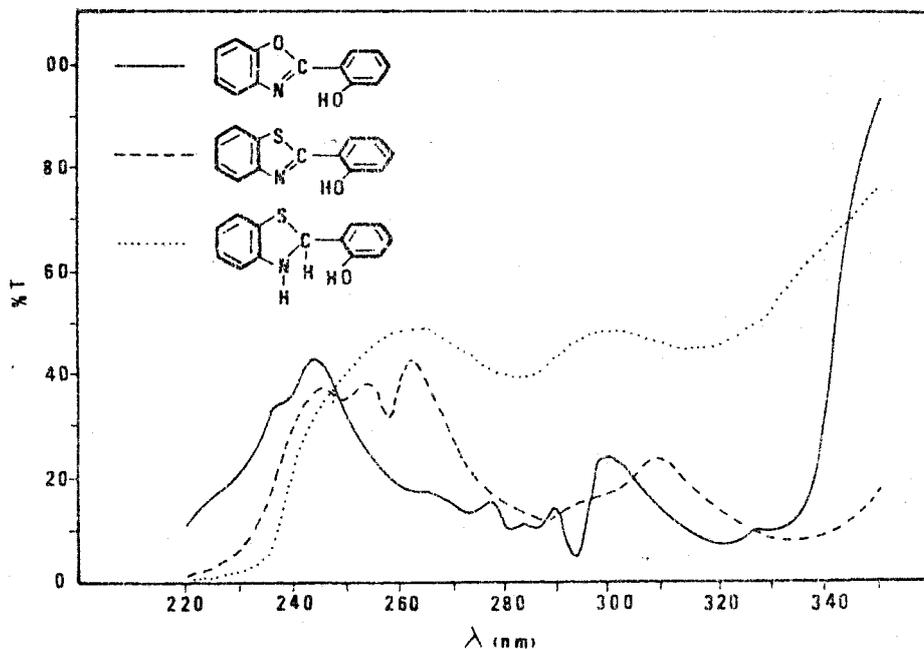


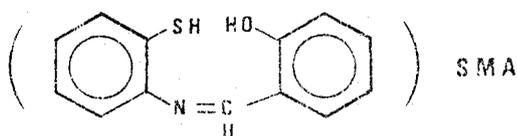
Fig. 6.1 .- Espectros de absorcion Ultravioleta en etanol 95 %.

Concentración en todos los casos

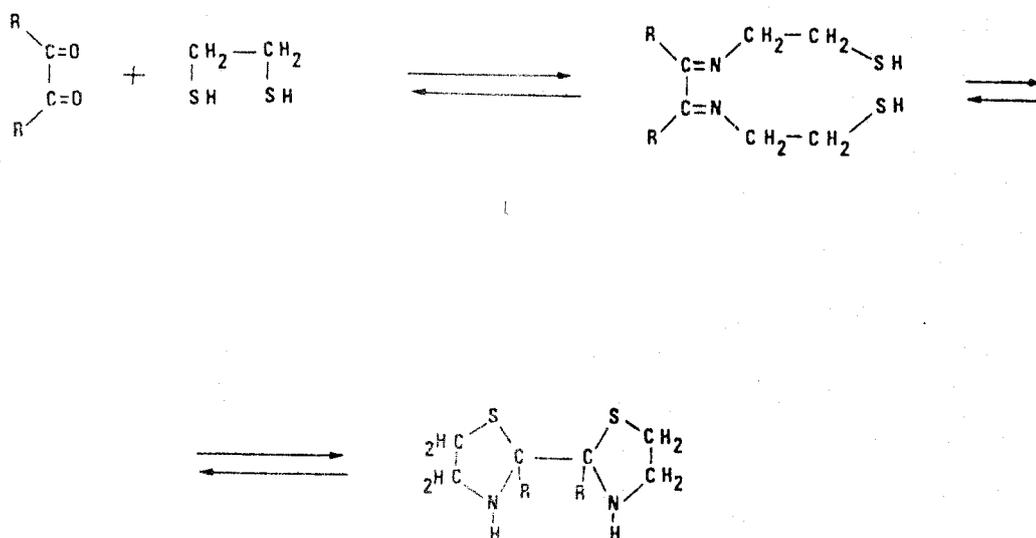
$6.67 \cdot 10^{-5}$ M .

La conclusión fue por tanto que el compuesto resultante de la condensación de o-ABT y salicilaldehído era una benzotiazolina, la 2-(o-hidroxifenil)benzotiazolina (xxvi).

Algunos años después Muto (203) partiendo de unos supuestos poco afortunados (entre ellos de la errónea idea que las benzotiazolinas no se convertían en bases de Schiff por acción de los iones metálicos) llegó a la conclusión de que cuando la condensación de salicilaldehído y o-ABT se llevaba a cabo en alcohol, el producto que se obtenía era la base de Schiff (saliciliden-o-mercaptoanilina) (SMA) y no la benzotiazolina correspondiente. Recientemente Uhlemann y Pohl (204) han confirmado los resultados de Charles y Freiser plenamente.



Aunque el problema que suponía el conocimiento de la naturaleza del compuesto formado en la condensación de aldehído o cetonas con o-ABT había quedado resuelto, algunos investigadores trataron de conocer la causa de que no fuese la base de Schiff el compuesto aislado. En este sentido, Thompson y Busch(205) intentaron la obtención de bases de Schiff partiendo de β -mercaptoetilamina y α -dicetonas sometiénolas a condiciones de reacción muy variadas (206). En todos los casos encontraron que el producto principal era una tiazolidina (60-75%) según demostraba el espectro IR (Esquema 6.7). La base de Schiff deseada se obtenía impura y con pequeños rendimientos (10%) y tendía a la reordenación al intentar su purificación.



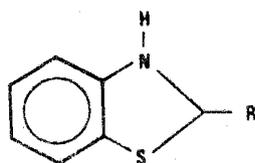
ESQUEMA 6.7

Diversos investigadores (207-9) demostraron que al condensar β -mercaptoetilamina y cisteína con aldehídos se obtenían solamente las tiazolidinas. No obstante, estas tiazolidinas daban ensayos indicativos de la presencia de grupos mercapto libres. Este hecho llevó a pensar en la existencia de un equilibrio entre la tiazolidina (compuesto heterocíclico) y la base de Schiff (208-211).

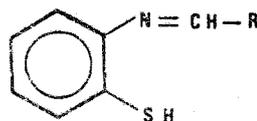
Actualmente está bien establecido que la condensación de una β -mercaptoamina con un compuesto carbonílico (aldehído o cetona) no conduce normalmente a la formación de una base de Schiff, sino a la formación de una tiazolidina (con β -mercaptoetilamina) o una benzotiazolina (con o-ABT) (204,211-216).

Estudio del tautomerismo benzotiazolina - base de Schiff
(2-arilbenzotiazolinas-2-(bencilidenamino)tiofenoles)

Aunque el tautomerismo entre 2-arilbenzotiazolinas (XVIII) y 2-(bencilidenamino)tiofenoles (XX) había sido ya entrevisto (197,217) hasta 1967 no se publicó ningún trabajo significativo que demostrase su existencia. Además eran muy pocas las reacciones que se conocían de las 2-aril-benzotiazolinas. Entre estas, por ejemplo, la sustitución en posición 3- (218) y la oxidación a benzotiazoles (199,219).

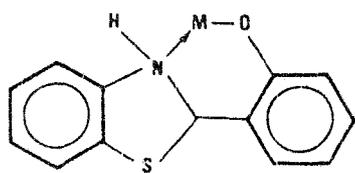


(XVIII)

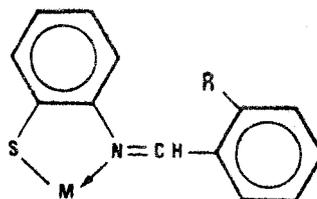


(XX)

Estos compuestos se encuentran tanto en estado sólido como en disolución (Cl_4C , Cl_3CH , etanol, etc.), en forma del correspondiente tautómero de anillo cerrado. Por otra parte no se había descrito tampoco ninguna reacción de 2-aril benzotiazolinas que implicase claramente la apertura del anillo (a la base de Schiff tautómera de anillo abierto). Sin embargo, los quelatos obtenidos a partir de la 2-(o-hidroxifenil) benzotiazolina (XXVI) descritos por Charles y Freiser (220) pueden ser derivados de la 2-(bencilidenamino) tiofenol, (XXIX), aun cuando estos autores parecen considerarlos derivados de la estructura de anillo cerrado (XXVIII).



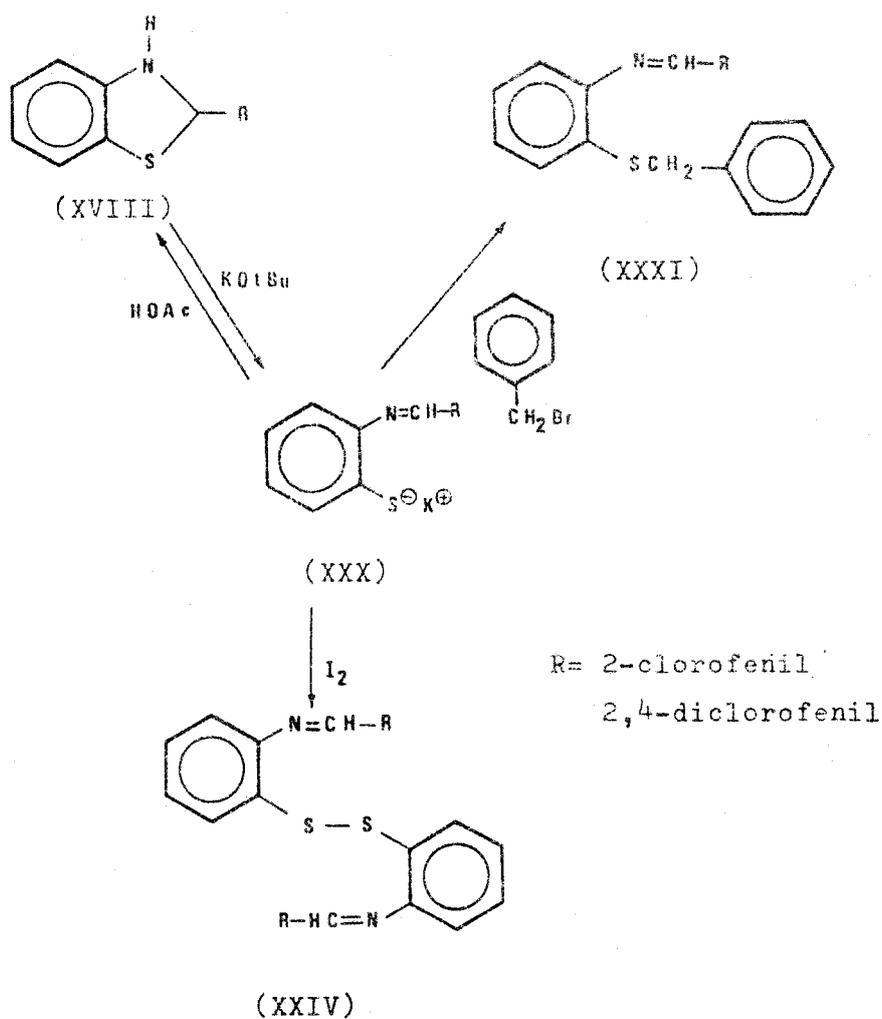
(XXVIII)



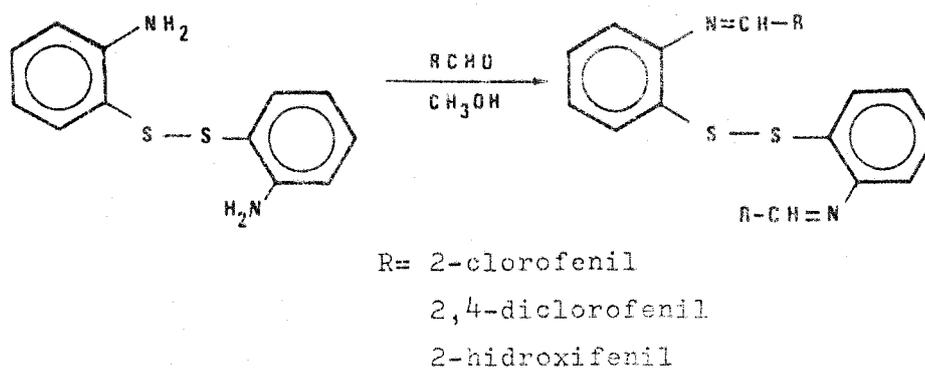
(XXIX)

Fue Goetz (221) quien demostró por primera vez la existencia de una relación tautomérica definida entre 2-arilbenzotiazolinas y 2-(benciliden-amino)tiofe-noles. Las 2-arilbenzotiazolinas reaccionan -demostró- con t-butoxido potási-co en tolueno como disolvente, precipitando las sales potásicas de color in-tenso. La constitución y estructura de estas sales fue probada convirtiéndolas en las benzotiazolinas de partida por disolución en alcohol con ácido -acético, y reacción con iodo en tolueno para dar bis-2-(bencilidenamino)fenil-disulfuros (XXIV) y por reacción con bromuro de bencilo en tolueno para dar-2-(bencilidenamino)fenil-bencil-sulfuros (XXXI) (Esquema 6.8).

Para probar su estructura, los disulfuros (XXIV) se prepararon por reacción -de los respectivos aldehidos con bi-(2-aminofenil)disulfuro (Esquema 6.9), y los bencil sulfuros por reacción de los respectivos aldehidos con 2-aminofe-nil bencil sulfuro (Esquema 6.10). Los espectros IR de los disulfuros así -preparados fueron idénticos a los de los disulfuros obtenidos por oxidación- de las sales potásicas con iodo. El punto de fusión de una mezcla de los com-puestos preparados por los dos métodos no se diferenció de los puntos de fu-sión de cada uno de ellos por separado.

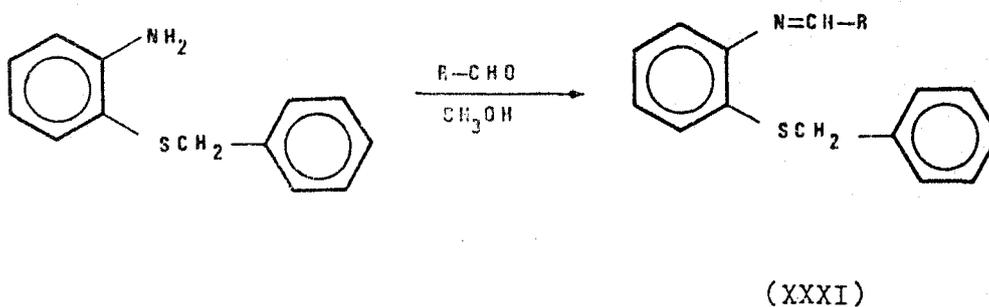


ESQUEMA 6.8



ESQUEMA 6.9

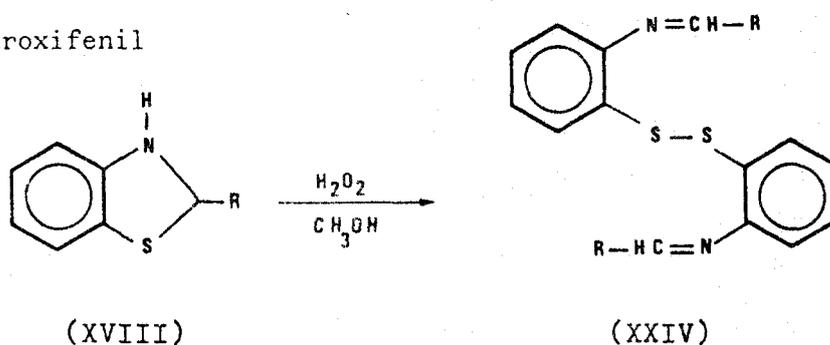
R = 2-clorofenil
2,4-diclorofenil



ESQUEMA 6.10

En otra serie de reacciones características del tautómero 2-(bencilidenamino)fenil)tiofenol, se encontró que las 2-arilbenzotiazolinas daban buenos rendimientos de bis-2(bencilidenamino)fenil disulfuros (XXIV) por oxidación con peróxido de hidrógeno en metanol (Esquema 6.11).

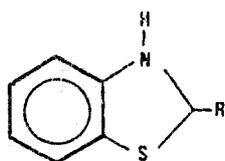
R= 2, clorofenil
2,4-diclorofenil
2-hidroxifenil
3-metoxi-4-hidroxifenil



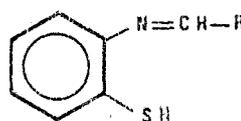
ESQUEMA 6.11

Estos disulfuros mostraron un punto de fusión intermedio y espectros IR idénticos a los preparados por los métodos descritos antes.

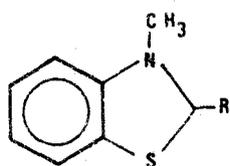
Una vez demostrada de forma inequívoca la existencia de una relación tautomérica entre (XVIII) y (XX), Goetz (221), con objeto de abordar con posterioridad un estudio detallado del equilibrio existente, examinó el espectro electrónico (en solución etanólica) y el espectro IR (en solución de fluoruro de carbono) de varios tautómeros potenciales mediante compuestos modelo apropiados. - Como modelo de las 2-arylbenzotiazolinas (XVIII) eligió sus análogos N-metilados (XXXII) y como modelo de los 2-(bencilidenamino)tiofenoles (XX) sus análogos S-metilados (XXXIII).



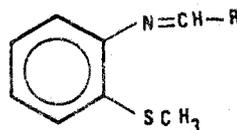
(XVIII)



(XX)



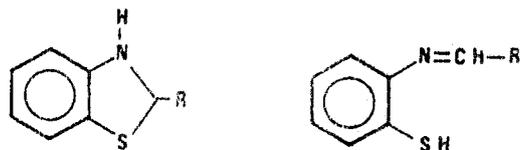
(XXXII)



(XXXIII)

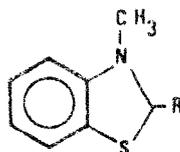
Los resultados encontrados los resumimos en las Tablas 6.1-6.3. Estos resultados demuestran que bajo las condiciones examinadas predomina casi exclusivamente el tautómero 2-arylbenzotiazolina.

Tabla 6.1



R	Espectro IR		Espectro UV (a)	
	Asignación $\nu(\text{N-H})$		λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
	λ_{max} (μ)			
2-etoxifenil	2'96		315'5	3'62
2-clorofenil	2'98		313'0	3'77
2,6-diclorofenil	2'95		315'0	3'79
2-hidroxifenil	3'06		312'5	3'73
2-hidroxi-5-clorofenil	3'06		315'0(b)	3'79
2-hidroxi-5-bromofenil	3'06		313'5(b)	3'71

Tabla 6.2

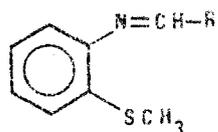


R	Espectro UV (a)	
	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
Fenil	314'0	3'63
2-metoxifenil	316'0	3'71
2-clorofenil	316'0	3'64
2,6-diclorofenil	320'0	3'76
2-hidroxifenil	315'0	3'72
2-hidroxi-5-clorofenil	315'5(b)	3'77

(a) : Sólo se dá el maximo mas proximo al visible

(b) : Este maximo de absorción se presenta como un hombro

Tabla 6.3



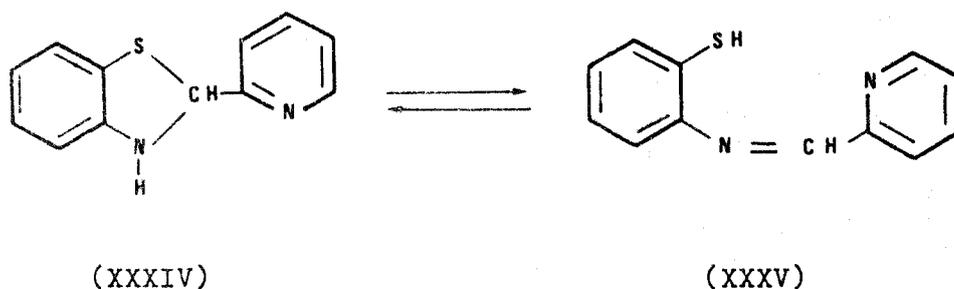
R	Asignación de vibr. de tensión Imina $\lambda_{\text{max}} (\mu)$	Espectro UV (a)	
		$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$\log \epsilon$
Fenilo	6'20	349'0	3'60
2-metoxifenil	6'20	319'0	3'95
2-clorofenil	6'18	367'0	3'55
2,6-diclorofenil	6'20	340'0(b)	3'45
2-hidroxifenil	6'26	343'0	3'98
2-hidroxi-5-clorofenil	6'24	362'0	3'91
2-hidroxi-5-bromofenil	6'24	363'5	3'99

(a) : Sólo se dá el maximo mas proximo al visible

(b) : Maximo muy mal definido

Influencia del pH sobre el equilibrio

Aunque ya por las experiencias de Goetz se conocía de forma cualitativa esta influencia (en solución de tolueno con t-butóxido potásico se lograba formar la sal básica de la base de Schiff, mientras que la adición de ácido acético revertía de nuevo el proceso hacia la formación de la benzotiazolina) fueron Lindoy y Livingstone (215) quienes aportaron datos casi semicuantitativos de esta influencia. Estos autores comprobaron que el tratamiento de una solución etanólica de 2-(2-piridil)benzotiazolina, XXXIV, con álcali o etóxido sódico favorece la formación del tautómero N-2-mercaptofenil-2-piridilmetilenimina, - XXXV, (base de Schiff), con el desarrollo concomitante de un color naranja-rojizo brillante {Bayer (222) había demostrado años antes que el reordenamiento de las benzoxazolininas a bases de Schiff se favorece si el medio es alcalino}.



En la Fig. 6.2 mostramos el espectro de una solución 10^{-3} M de 2-(2-piridil) - benzotiazolina en alcohol y el espectro después de la adición de sodio en distintas concentraciones pero siempre en exceso (resultado de las experiencias de Lindoy y Livingstone). Puede verse que, en ausencia de sodio, el espectro presenta una débil absorción (ϵ , 52) a 350 nm con una cola que se extiende en la región visible. Lindoy y Livingstone creen que esta banda se debe a la absorción por la forma benzotiazolina del ligando. {Nosotros pensamos de acuerdo con Palmer y col. (223) que se debe a la absorción por parte del benzotia-

zol correspondiente formado por una oxidación parcial de la benzotiazolina}. La adición de base trae como consecuencia la aparición de una banda intensa en la región visible; esta banda se debe a la absorción por la sal sódica de la forma reordenada (base de Schiff) del ligando. Es interesante destacar que la adición de un gran exceso de sodio produce un aumento en la intensidad de la banda del visible, lo que indica que aun entonces hay sólo una conversión parcial a la forma base de Schiff.

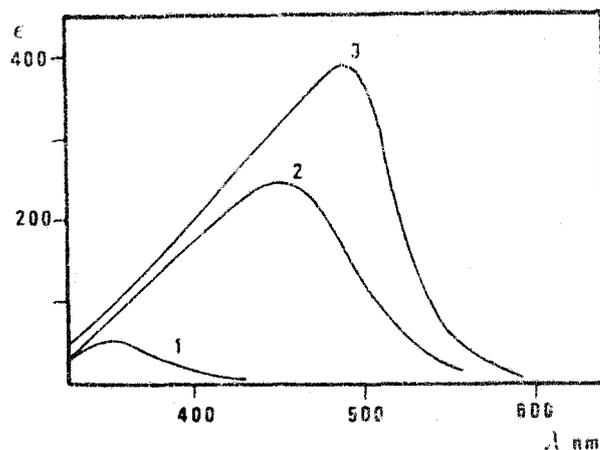


Fig. 6.2 .- Espectro de absorción de la 2-(2-piridil)benzotiazolina. (Conc. en todos los casos $1 \cdot 10^{-3}$ M).

1 : En Etanol

2 : En Etanol conteniendo 2'5 mol equiv de Na

3 : En Etanol conteniendo 17 mol equiv de Na

Digno es también de resaltar el desplazamiento (~ 150 nm) batocrómico que sufre la banda ante la adición de cantidades crecientes de sodio (Fig. 6.2). Nosotros, que hemos preparado la 2-(2-piridil)benzotiazolina y realizado este mismo estudio con el propósito de que nos sirviese de referencia para la 2-(2-tienil)benzotiazolina, no hemos encontrado desplazamiento alguno (Fig. 6.10).

Influencia de los iones metálicos sobre el equilibrio tautomérico

Se ha comprobado en numerosas investigaciones que la adición de iones metálicos bien a una disolución de tiazolidina o benzotiazolina, bien a la mezcla de reacción durante el proceso de condensación, da lugar al aislamiento con buenos rendimientos de los complejos metálicos de las bases de Schiff tautoméricas (212-215, 224-5). En palabras de Thompson y Busch (205-6) investigadores pioneros en este campo, esto suministra "un ejemplo dramático del papel jugado por un ión metálico en facilitar la formación de una molécula orgánica que está fuertemente discriminada por reacciones competitivas".

Entre las suposiciones que se han hecho relativas a los aspectos secuenciales del mecanismo de formación de tiazolidinas o benzotiazolinas, nosotros consideramos como más razonable la que acepta que en la reacción inicial se forma la base de Schiff la cual se cicla a continuación. En este sentido, las bases de Schiff pueden considerarse como intermediatos en la formación de tiazolidinas y benzotiazolinas.

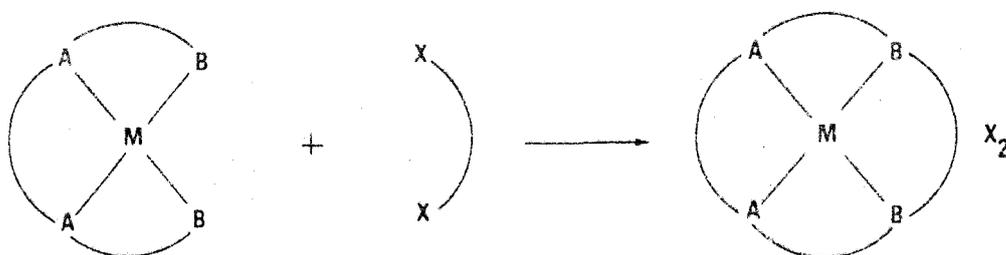
Sobre la base de estas consideraciones pueden delinearse dos posibles caminos que conducen a la formación de complejos de bases de Schiff. 1) La adición del ión metálico durante el proceso de condensación con la idea de que el ión metálico forme un quelato con el intermediato (la base de Schiff) produciendo el compuesto deseado y evitando la formación de la tiazolidina o la benzotiazolina. 2) Puesto que se ha demostrado que existe un equilibrio entre la tiazolidina y la base de Schiff (208-16) es de esperar que la reacción directa de una sal metálica en solución básica o tamponada daría el complejo de la base de Schiff (en medios básicos se logra la existencia de la forma aniónica de la base de Schiff, y la formación del complejo a partir de ella es instantánea).

El primero de los cursos de reacción citados suele utilizarse frecuentemente aun cuando no siempre adecuado. Es obvio que según esta forma de síntesis el ión metálico media en la reacción de condensación y su efecto principal es producir aquel posible producto de reacción que sea el más adecuado para for

mar un complejo estable. La forma exacta en que tiene lugar este efecto es de considerable importancia y a este respecto merecen destacarse varios comportamientos:

En aquellos casos en que el ión metálico sirve para coordinar con, y por tanto eliminar, un componente del equilibrio se espera que opere un efecto puramente termodinámico. Un efecto así se denomina de "desplazamiento de equilibrio".

En otros casos el ión metálico puede mantener unidos grupos reactivos en un complejo de sustitución inerte para facilitar una reacción por etapas estereoquímicamente selectiva. Es usual referirse a procesos de esta clase como "kinetic template reactions" (reacciones cinéticas de plantilla) ya que la sucesión de etapas está determinada por el ión metálico. Thompson y Busch (226) han utilizado esta técnica para cerrar grandes anillos. La hipótesis asumida es que la esfera de coordinación del ión metálico sirve como plantilla ligeramente flexible para mantener grupos reactivos en posiciones apropiadas para que se den reacciones por etapas estereoquímicamente selectivas. El esquema 6.12. muestra de forma general como transcurriría esta reacción.



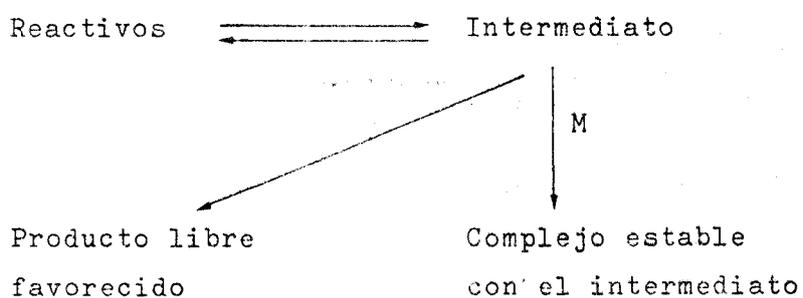
ESQUEMA 6.12

Para lograr que se den reacciones de este tipo han de cumplirse tres requisitos: 1) el ligando original debe ser tetradentado y formar un quelato plano o con otra disposición adecuada (una cis-octaédrica no serviría, sin embargo una octaédrica sería apropiada 2) los grupos terminales, B, deberán poder sufrir reacciones de adición con grupos formadores de anillos; 3) se precisa disponer de reactivos adecuados para lograr el enlace final con la consiguiente forma -

ción del anillo. El Esquema 6.12 sugiere también que el ión metálico puede estabilizar moléculas orgánicas macrocíclicas que de otra forma no serían estables.

Thompson y Busch (226-7) diseñaron una serie de reactivos, las bases de Schiff que resultarían de la condensación de α -dicetonas y β -mercaptoalquilaminas- (Esquema 6.7), que habrían de suministrar una estructura cuadrada plana y que serían tetradentadas a través de los nitrógenos y los grupos mercapto donores pero los productos de reacción que obtuvieron resultaron ser tiazolidinas y no bases de Schiff. No obstante, cuando la condensación se llevó a cabo en presencia de acetato de níquel los productos aislados resultaron ser complejos de las bases de Schiff, de colores muy intensos.

Estos sistemas constituyen ejemplos de una segunda clase de reacciones plantilla. Es muy probable que en ellos esté implicado el secuestro del producto de un equilibrio, que en ausencia del ión metálico, llevaría a un producto final diferente. Esta "equilibrium template reaction (equilibrio de reacción plantilla)" supone esencialmente la estabilización de un intermediato en un proceso dirigido termodinámicamente. El Esquema 6.13. ilustra esta reacción.



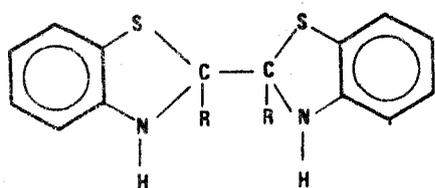
ESQUEMA 6.13

La posibilidad de que la β -mercaptoalquilamina (MEA) reaccionase con el níquel (II) para formar el complejo $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ que posteriormente reaccionaría con la α -dicetona para formar el producto final, fue descartada por la lentitud y bajo rendimiento del proceso (10%).

Una segunda posibilidad según la cual se formaría la tiazolidina que posteriormente se convertiría en base de Schiff por ataque directo del ión metálico (metal-promoted rearrangement--reacción promovida o inducida por el ión metálico) también fue descartada porque el proceso transcurría muy lentamente al menos - en estos casos concretos.

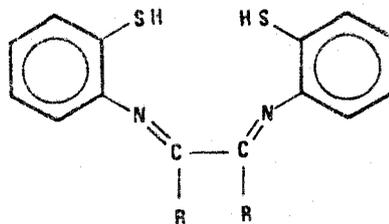
Sin embargo, el ión metálico no necesariamente tiene que actuar como plantilla. Esto lo demostraron Jadamus y col. (212) en su estudio acerca de reordenaciones inducidas por iones metálicos de benzotiazolinas a quelatos de bases de Schiff.

En la condensación de glioxal, diacetilo y bencilo con o-ABT se obtienen las 2,2'-bisbenzotiazolinas (XXXVI) y no las bases de Schiff (XXXVII).



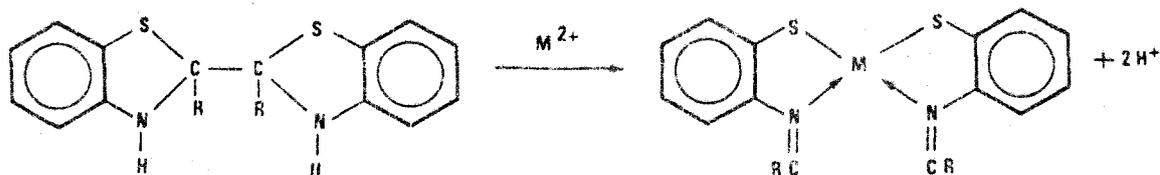
(XXXVI)

- a. $R = H$
- b. $R = CH_3$
- c. $R = C_6H_5$



(XXXVII)

Las bisbenzotiazolinas (XXXVI) reaccionan en disolución con sales metálicas para dar los complejos de las bases de Schiff (XXXVIII) generalmente cristalinos y de colores intensos (Esquema 6.14). La formación de los complejos implica la reordenación del compuesto heterocíclico.

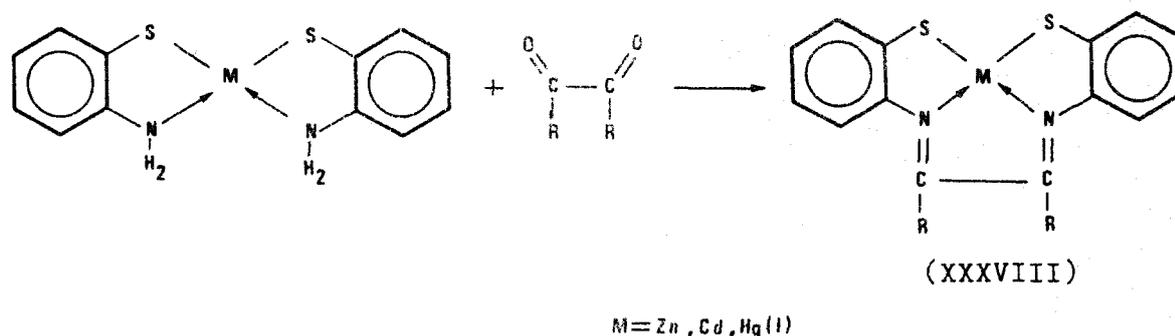


(XXXVI)

(XXXVIII)

$M = Ni, Cd, Zn$

Los complejos XXXVIII pueden prepararse también en una síntesis por etapas partiendo de los quelatos del o-ABT (Esquema 6.15).

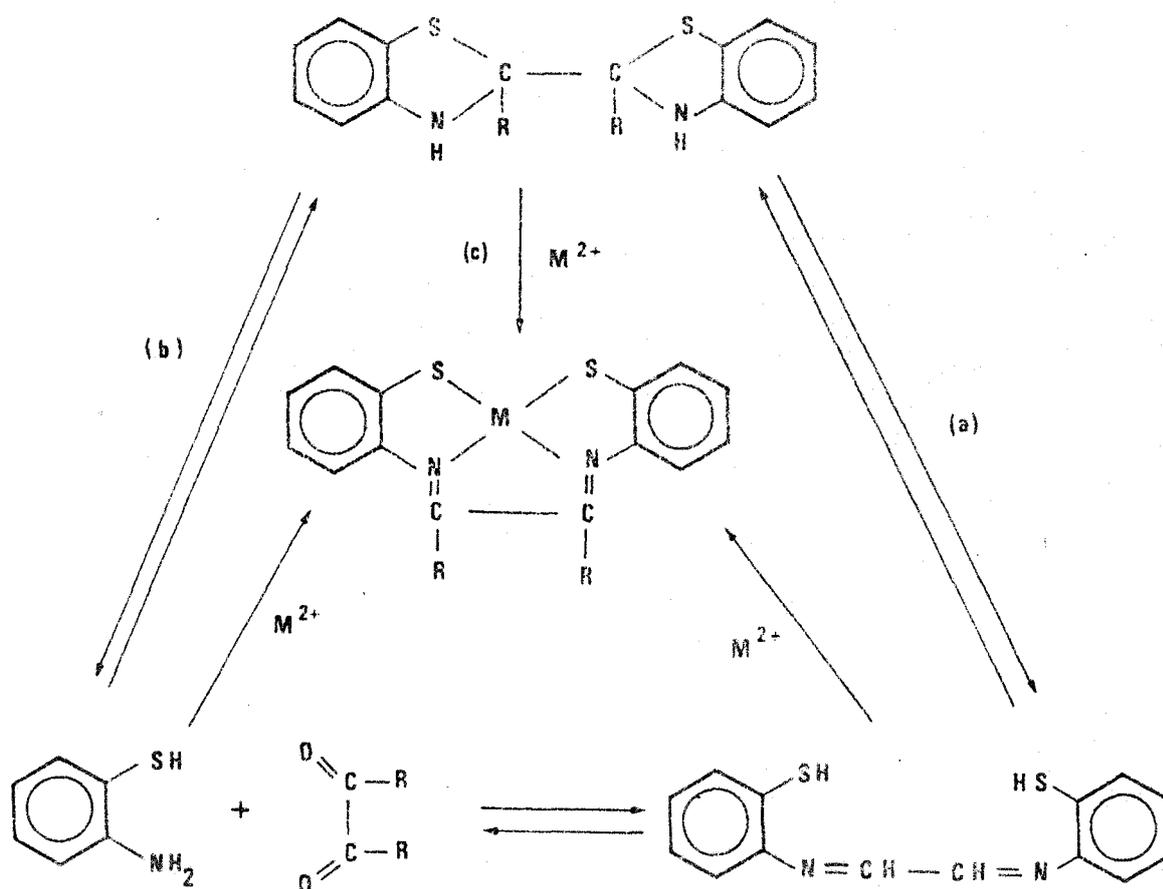


ESQUEMA 6.15

No obstante, la síntesis por etapas no es la más adecuada por las siguientes razones: a) en general es preferible partir de un sólo compuesto sólido cristalino; b) los quelatos intermedios son a veces tan insolubles que sólo pueden utilizarse unos pocos disolventes en la síntesis de los complejos de la base de Schiff; c) la etapa final en la síntesis del quelato de la base de Schiff no siempre tiene lugar fácilmente.

Partiendo de todos estos conocimientos Jadamus y col. (212) realizaron un estudio cinético de la reordenación de 2,2'-bisbenzotiazolinas por diversos iones metálicos.

La formación del quelato de la base de Schiff a partir del reactivo heterocíclico puede explicarse de tres formas: a) si existe un equilibrio entre el heterociclo y la base de Schiff, la formación de un complejo metálico estable podría ocurrir con el último; b) si existe un equilibrio entre el heterociclo y los reactivos estos pueden reaccionar con el ión metálico para dar el quelato de la base de Schiff en una reacción por etapas; c) el ión metálico puede reaccionar con el heterociclo induciendo una reordenación para dar el producto final (Esquema 6.16).



ESQUEMA 6.16

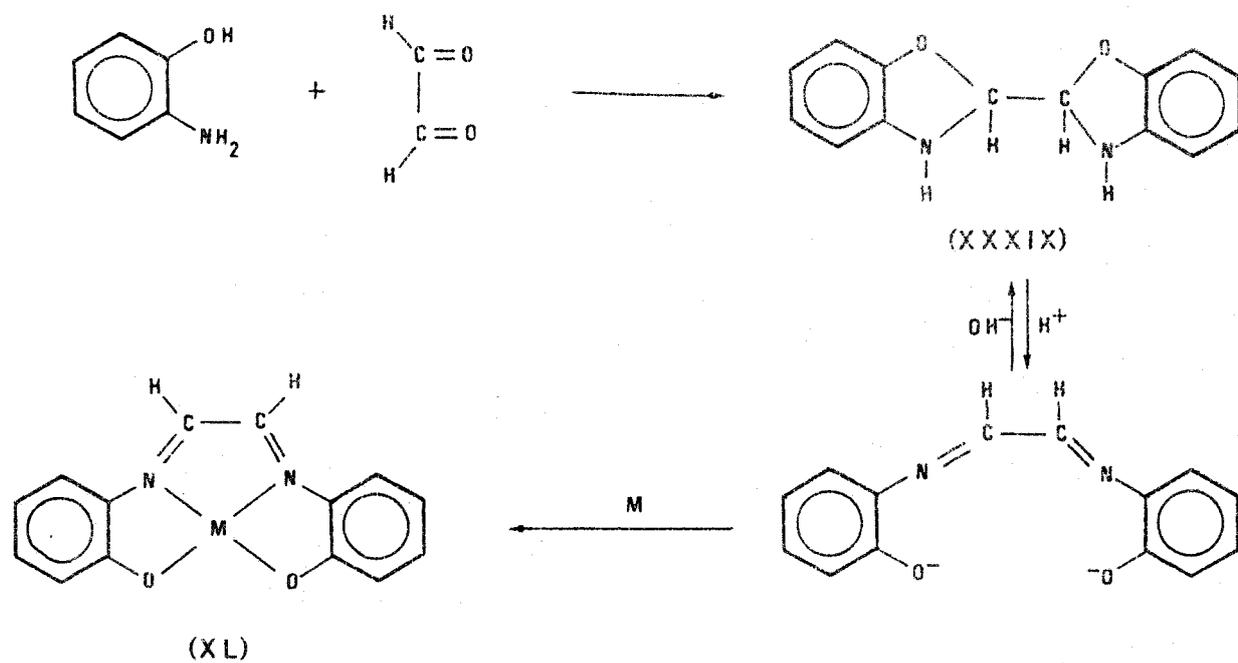
Puesto que los quelatos se forman instantáneamente a partir del anión de la base de Schiff y el ión metálico, la etapa determinante de la velocidad en a es la reordenación del heterociclo a base de Schiff y por tanto la velocidad de formación del quelato será de primer orden respecto a la concentración del reactivo y de orden cero respecto a la concentración del ión metálico.

Según el mecanismo b solamente estarán presentes en cualquier momento pequeñas cantidades de los reactivos sin combinar. Por tanto, habrá una relación metal/o-ABT alta. Esto llevará a la formación de un quelato intermedio 1:1 metal/o-ABT, más que en un quelato 1:2 que es un prerequisite para la formación del quelato de la base de Schiff. Mediante el mecanismo c la velocidad de formación del quelato se espera que sea de primer orden respecto a las concentraciones del metal y del reactivo.

Se ha encontrado, mediante estudios cinéticos seguidos espectrofotométricamente, que la reacción de Cd con (XXXVI a y b) es de primer orden respecto a las concentraciones de Cd y bisbenzotiazolina, lo que indica que el Cd reacciona según el mecanismo c. Se trata, por tanto, de una "metal promoted rearrangement" (reordenación promovida por un ión metálico). La reacción del Zn(II) con XXXVIa, es de orden cero respecto al reactivo, indicando que la reacción transcurre según el mecanismo a. Por el contrario la reacción del Zn(II) con XXXVIb es de primer orden respecto a la concentración de reactivo y de orden fraccional (0,35) respecto a la del ión metálico, lo que puede interpretarse como una contribución de los mecanismos a y c. Se observa asimismo a partir de la velocidad de los reactivos con Hg(II), un descenso de reactividad en el orden $\text{Hg(II)} \rightarrow \text{Cd(II)} \rightarrow \text{Zn(II)}$. En ninguno de los casos examinados el mecanismo b, formación por etapas, tuvo lugar a juzgar por los datos obtenidos.

Los estudios sobre reordenaciones de tiazolidinas y benzotiazolinas inducidas por iones metálicos son muy numerosos (204-5, 212-5, 224-5, 228). De entre todas ellas, las benzotiazolinas derivadas del piridin-2-carboxialdehído (y sustituidos) son las que comparativamente han recibido mayor atención y fundamentalmente la 2-(2-piridil)benzotiazolina (229-234). En el caso de esta última benzotiazolina se ha comprobado que en la reordenación entran en competición varios equilibrios, y el aislamiento de los complejos de la base de Schiff tautómera, depende de diversos factores, como son: el pH de la disolución, la naturaleza del disolvente, las solubilidades relativas de las especies presentes, etc. En la presente memoria se aportan nuevos datos sobre la 2-(2-piridil)benzotiazolina que apuntan en este sentido.

Finalmente queremos dejar sentado que las reordenaciones que acabamos de comentar no están restringidas a heterociclos de azufre. Compuestos con heterociclos de oxígeno tales como 2,2'-bibenzoxazolininas (XXXIX) sufren también reordenaciones inducidas por iones metálicos que llevan a la formación del quelato (XL) de la base de Schiff (222, 236). El Esquema 6.17 ilustra las secuencias de una de estas reacciones (235).



ESQUEMA 6.17

Métodos de síntesis

Resumimos a continuación los métodos generales de preparación de benzotiazolinas.

Método A. El aldehído y el o-aminobencenotiol (o-ABT) disueltos en volúmenes iguales de metanol o etanol en cantidades equimoleculares, se mezclan y se mantienen en las condiciones idóneas de tiempo y temperatura (generalmente a reflujo). A continuación se deja cristalizar el producto o se precipita por adición cuidadosa de agua destilada.

Método B. Se calientan durante el tiempo necesario y a la temperatura adecuada cantidades equimoleculares de o-ABT (y sustituidos) y aldehído. Se enfría la mezcla de reacción y el sólido resultante se tritura con hexano u otro disolvente orgánico apropiado. Finalmente se recoge el sólido y se deja cristalizar.

Método C. Se trata una disolución de o-ABT.HCl en etanol con la cetona o el aldehído apropiados disuelto(a) en etanol, calentando brevemente - si fuese necesario para favorecer la disolución. La mezcla de reacción se mantiene en las condiciones apropiadas, y a continuación se evapora a sequedad bajo presión reducida. El residuo obtenido - se disuelve en agua destilada, la disolución resultante se hace básica por adición de NH_4OH y el producto final se aísla por extracción con Et_2O , cloroformo u otro disolvente orgánico.

Método D. Mezclar el aldehído y el o-ABT disuelto en etanol y dejar cristalizar el producto. En algunos casos se añade un disolvente orgánico - y la mezcla se enfría a 0°C antes de recoger el producto.

Método E. Una solución del aldehído o cetona en etanol enfriada a 0°C se mezcla con o-ABT. La solución resultante se enfría a -5°C - -10°C durante 1-4h (rascando las paredes del vaso si fuese necesario para lograr la cristalización). El producto se recoge y se lava con etanol enfriado entre -5°C y -10°C . La recrystalización se hace en etanol.

Los métodos más comúnmente empleados son el A y el B. El método E representa un procedimiento refinado para la preaparación de arilbenzotiazolinas con alta pureza, altos rendimientos y con un mínimo de posibilidad de reacciones laterales. En las condiciones especificadas las benzotiazolinas cristalizan gradualmente con una pureza casi analítica (216).

Propiedades

Espectro IR. El espectro IR de las benzotiazolinas exhibe, tanto en estado sólido (KBr) como en solución (Cl_4C), una absorción fuerte en la región 3400-3200 cm^{-1} característica de la vibración de tensión N-H de amina secundaria, y ninguna absorción en la región 2600-2500 cm^{-1} característica de $\nu(S-H)$ (213-215,221). Por otra parte en la región 1465-1400 cm^{-1} aparecen unas bandas de intensidad media o fuerte que tienen su origen en el heterociclo formado.

Espectro UV-VIS. El espectro electrónico de las benzotiazolinas se caracteriza por una banda intensa situada a 315+5 nm (221) que puede ser atribuída a una transición bencenoidea $\pi-\pi^*$ (215).

Espectro RMN. Las benzotiazolinas muestran una señal en el espectro de RMN a $\delta = 5,8$ ppm debida al protón NH. La señal del protón CH-N de la forma cíclica suele aparecer a $\delta = 6,3-6,5$ ppm, es decir a campos más altos que la señal del protón HC=N de las azometinas ($\delta = 8,7 - 9,6$ ppm).

Comportamiento térmico. Son muy escasos los estudios realizados acerca de la descomposición térmica de las benzotiazolinas y del mecanismo por el cual transcurre dicha descomposición (237-8). No obstante, se sabe que las benzotiazolinas suelen ser bastante estables al

calor, y que su descomposición térmica tiene lugar en una primera etapa con la formación del benzotiazol correspondiente, - que posteriormente se descompone.

Aplicaciones analíticas de las Benzotiazolinas

La mayor parte de las investigaciones sobre bases de Schiff se han centrado en la síntesis y elucidación de sus estructuras y las de sus complejos metálicos, mientras que se ha prestado escasa atención a sus aplicaciones analíticas. Nosotros hemos tenido oportunidad de consultar tres excelentes revisiones (4,15,16) que tratan extensamente este tema. Sin embargo, existe en ellas cierta confusión que surge del hecho de no analizar correctamente la naturaleza de los compuestos que se estudian, ya que algunos de esos compuestos recogidos bajo la denominación general de bases de Schiff son en realidad benzotiazolinas.

Nuestro propósito es pues analizar toda la información disponible acerca de la capacidad de las benzotiazolinas para formar complejos, sólidos o en disolución, con diferentes iones metálicos bajo condiciones variadas, y con evidente utilidad analítica.

Aplicaciones al análisis cualitativo

Charles y Freiser (220) encontraron que la 2-(o-hidroxifenil)benzotiazolina (XXVI) reacciona con muchos de los iones metálicos más comunes, incluidos los trivalentes. Los quelatos formados son, con gran frecuencia, insolubles (Tabla 6.4), pero, apreciablemente solubles en medios que contienen alcohol, lo que limita el uso potencial del reactivo como agente precipitante. La solubilidad de los quelatos en disolventes orgánicos, sin embargo, confiere al reactivo por otra parte utilidad en extracción.

Uhlemann y Pohl (204) aislaron y estudiaron los complejos de Ni (II), Zn(II), Co(II), Hg(II) y Sn(II) de la 2-(o-hidroxifenil)benzotiazolina. Todos ellos muestran colores muy intensos. Algunos de los quelatos muestran coeficientes de extinción molar altos y adecuada solubilidad, lo que los hace interesantes en el análisis fotométrico de trazas. Estos mismos autores estudiaron otras benzotiazolinas y naftotiazolinas y destacan la afinidad de todas ellas por los metales tiofilos (Ni, Co, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Cu y Ag) que generalmente dan complejos intensamente coloreados que pueden tener cierta utilidad analítica.

Tabla 6.4

Reacciones de la 2-(o-hidroxifenil)benzotiazolina con iones metálicos

Tampon	Reacciones con iones
HAc - NaAc	Cu(II) , Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) , Hg(I) , Pb(II)* , As(III)* , Bi(III) , Cr(III) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II)
Amoniaco - Tartrato	Cu(II) , Ag(I) , Ba(II)* , Zn(II) , Cd(II) , Hg(II) , Al(III) , Pb(II) , As(III) , Bi(III) , Cr(III) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II)
NaOH - Tartrato	Cu(II)** , Ag(I)* , Ca(II)* , Ba(II)* , Cd(II) , Hg(II) , Co(II)** , Ni(II)**

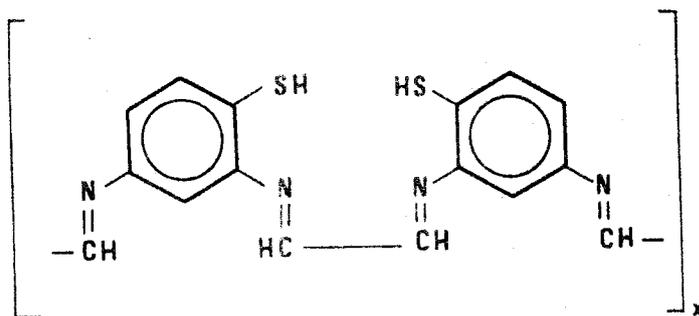
*Ensayo dudoso o precipitación obviamente incompleta

**Se observa cambio de color pero no precipitado

Bayer (239) ensayó el glioxal bis (o-mercaptoanilo) (XXXVIIa) encontrando que era más selectivo en sus reacciones que su o-hidroxi análogo. Nosotros pensamos, basándonos en trabajos anteriores y posteriores del propio Bayer y de otros investigadores (212, 235-6) que los productos obtenidos tanto uno como otro, no eran anilos (bases de Schiff) sino respectivamente la 2,2'-bisbenzotiazolina (XXXVIa) y la 2,2'-bisbenzoxazolina (XXXIX), aunque ambas se reordenaron a los respectivos anilos tautómeros por acción de los iones metálicos.

Debido al mayor tamaño del azufre (XXXVIa) reacciona preferentemente con los metales de la primera y segunda series de transición, mostrando una marcada selectividad hacia Ag(I), Au(III), Hg(I) y Hg(II).

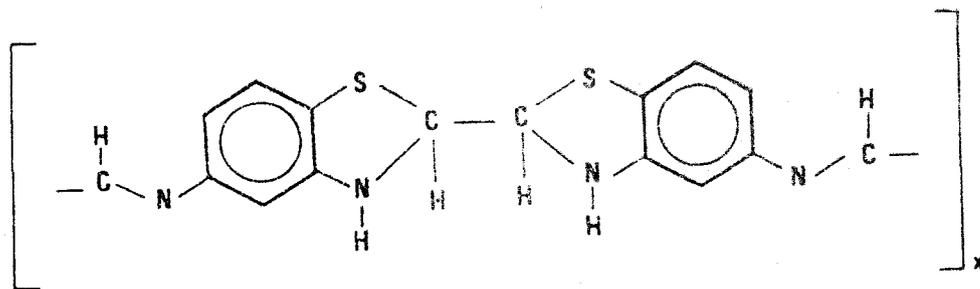
Posteriormente Bayer (235) condensó glioxal y diaminobenzenotiol obteniendo así, afirma, una base de Schiff polimérica (XLI) en la que se encuentra incorporado el grupo glioxal (o-mercaptoanil).



(XLI)

Polímero de condensación 2,4-diaminobenzenotiol - glioxal

Nosotros creemos que el compuesto que obtuvo realmente y que no identificó fue la benzotiazolina polimérica (XLII).



(XLII)

Con este polímero concentró oro específicamente, y sin interferencia de otros metales, de las aguas del Golfo de Nápoles que contenían 1,4 $\mu\text{g}/100 \text{ l}$.

Ch'i y col (240) han estudiado las reacciones de 43 iones con la 2,2'-bisbenzotiazolina (XXXVIa) y han encontrado una mayor selectividad de este reactivo respecto a la 2,2'-bibenzoxazolína⁽¹⁾. Ag(I), Au(III), Cd(II), Co(II), Hg(I), Hg(II), Mn(II), Tl(I), Tl(III), MoO_4^- y VO_3^- forman precipitados coloreados que pueden disolverse en disolventes orgánicos adecuados formando disoluciones coloreadas. La solubilidad de estos precipitados depende mucho del pH del medio. El reactivo tiene propiedades reductoras propias del grupo mercapto, así que puede usarse para analizar VO_3^- y MoO_4^- así como fosfomolibdatos.

Thabet y Tabibian (241) han aportado un ensayo específico para mercurio basado en el empleo de este reactivo. En solución alcalina Hg(I) y Hg(II) forman con el complejo de color rojo que son extraíbles en cloroformo. Por este método puede detectarse mercurio en presencia de 40 cationes. Los aniones tampoco presentan interferencias, a excepción del sulfuro que impide la reacción. El método permite determinar, asimismo, microgramos de mercurio, y puede aplicarse a la determinación de mercurio en productos farmacéuticos. Deguchi y col.-

(1) Algunos autores han tratado de explicar esta mayor selectividad del reactivo y la mayor intensidad de color y estabilidad de los quelatos, a la posibilidad de formación de enlaces covalentes azufre-metal en la forma reordenada (15,16). Debido al mayor radio iónico del azufre respecto al oxígeno estos enlaces covalentes serían posibles en (XXXVIIa) mientras que no lo serían por impedimentos estéricos en la forma reordenada de (XXXIX).

La realidad es que no existen evidencias experimentales de tales enlaces, y si en cambio datos que permiten afirmar que el azufre se enlaza al metal previa desprotonación del grupo mercapto.

Tabla 6.5

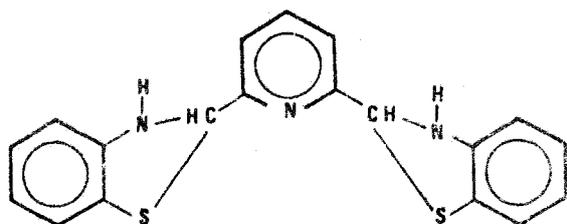
Cation	Conc. del Reactivo en Dioxano	Tampon pH	Tiempo de desarrollo del complejo	Color	Límite de identif.	Interferencias
Hg(II)			30 min.	Rojo (Estable 1 h)	0'2 ppm	Cu(II), Fe(III), Ag(I) y Au(III) no interfieren si estan en proporción 10:1(peso)
Ag(I)	0'5 %	Acetato pH = 4'5 (1 gota)		pp marron rojizo	2 g	Cu(II), Fe(III) y Hg(II)
Cu(II)	0'5 %	Tampon pH= 8'0	10 min.	Amarillo	0'03 g	
Zn(II)	1 %	NaOH (1 gota)		Rojo oscuro - violeta	0'1 g	Co(II), Cd(II) Cu(II) y Hg(II)
Cd(II)	1 % (1 ml)	KCl 0'2 M- NaOH (2 ml)	Esperar 3 m. Extraer durante 1 min.		120	Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II) Mg(II) y Ag(I)

Excepto para el Cd(II) en todos los demás casos el ensayo se realiza en placa de toque, empleando 1 gota de disol. de reactivo y 1 gota de disol. del catión

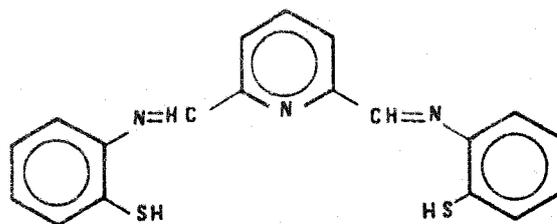
(242) han desarrollado métodos de determinación de algunos cationes empleando la 2,2'-bisbenzotiazolina, encontrando generalmente buenos resultados (Tabla 6.5). Proponen el ligando como reactivo adecuado para la determinación de Cd en suero sanguíneo.

Thabet y Tabibian (243) han extendido además sus investigaciones a bases de Schiff con mayor número de átomos de azufre, con la esperanza de que el aumento del número de átomos de azufre en bases de Schiff derivadas de o-ABT (XVI) pueda hacer que aumente su selectividad. La base de Schiff, N-2-mercaptofenil-2'-tienilmetilenimina (XLIII), derivada de o-ABT y 2-tiofencarboxialdehído (en realidad el compuesto resultante de la condensación es la 2-(2-tienil)benzotiazolina (XLIV) como se demostrará en el estudio que de este reactivo hacemos en la presente Memoria) da complejos de color rojo con Co(II), Ni(II), Pd(II) y Zn(II). El ensayo puede hacerse específico para el Zn(II) por adición de cianuro y liberación selectiva de este metal con hidrato de cloral. El Zn(II) puede identificarse en presencia de otros 33 iones, con límite de detección de 0,05 μg en papel de filtro y 0,5 μg en tubo de ensayo.

La bisbenzotiazolina de fórmula (XLVa) obtenida en la condensación del 2,6-piridindicarboxialdehído y o-ABT reacciona con Bi(III) en soluciones fuertemente ácidas produciendo un precipitado de color rojo intenso que es soluble en cloroformo. En estas condiciones Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Sn(II), Sn(IV), Fe(III) y Sb(III) no causan interferencia.



(XLVa)



(XLVb)

Sin embargo, Hg(I), Hg(II) y Ag(I) dan precipitados amarillos y consumen reactivo. Si bien Thabet y Adrouni (244) pensaron que el producto que habían obtenido era la base de Schiff (XLVb) los trabajos de Livingstone y Nolan (245) y Lindoy y Busch (233) demuestran que el producto resultante de la condensación debió ser una benzotiazolina.

Lindoy y Livingstone (213) y Capitan y col. (234) han sintetizado complejos sólidos de la 2-(2-piridil)benzotiazolina con Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Ni(II) con intensos colores. Especialmente el intenso color de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Ni(II) sugiere que el ligando puede tener aplicación como reactivo colorimétrico de estos iones.

Aplicaciones en análisis cuantitativo

Algunas de las benzotiazolinas usadas para la detección de iones metálicos pueden utilizarse también en la determinación cuantitativa de los mismos. Los procedimientos en muchos casos son idénticos.

A. Métodos Fotométricos

Ch'i y col. (240) observaron que la 2,2'-bisbenzotiazolina da precipitados coloreados con Ag(I), Mn(II), Tl(I), Tl(III) y Cu(II). Los precipitados son solubles en disolventes orgánicos adecuados formando soluciones coloreadas que cumplen la ley de Beer dentro de ciertos rangos. Deguchi (246) describe un procedimiento para la determinación de Cd(II) basado en el empleo de este mismo reactivo. La adición de 2,2'-bisbenzotiazolina a una solución conteniendo menos de 120 μ de Cd origina un color púrpura a pH 13-13,6 extraíble en CHCl_3 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (4:1); la absorbancia se mide a 370 ó 570 nm (Procedimiento B-1).

B. Métodos que utilizan la Estufa anular de Weisz

West y Thabet (247) han usado la 2(2-tienil)benzotiazolina (XLIV) para la microdeterminación de Zn. El reactivo puede aplicarse en solución o alternatively puede incorporarse en un lápiz convenientemente. Los iones interferentes

pueden enmascararse por adición de cianuro, y el Zn es selectivamente liberado por acción del hidrato de cloral. El efecto de concentración obtenido por la técnica de la estufa anular permite la determinación cuantitativa de 0,05 μg de Zn. El método es adecuado para la determinación rápida de Zn en el rango 0,1 -1,0 μg (Procedimiento C-1) que sugiere su especial aplicabilidad en las investigaciones de polución del aire.

6.2. SINTESIS, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LA 2-(2-TIENIL) BENZOTIAZOLINA.

Aparatos

Los aparatos utilizados han sido citados en el Capítulo 1 .

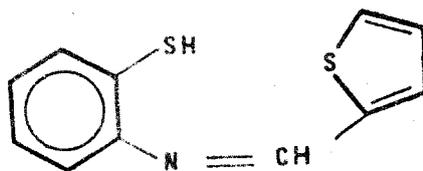
Reactivos empleados

Tiofen-2-carboxialdehido Merck R.A. purificado por destilación a presión reducida inmediatamente antes de su empleo.

o-Aminobenzenotiol Merck R.A.

6.2.1. SINTESIS

La 2-(2-tienil)benzotiazolina ha sido preparada con anterioridad a nuestro estudio en varias ocasiones, aunque en ninguna de ellas fue identificada como tal benzotiazolina. Thabet y Tabibian (243) y West y Thabet (247) condensaron tiofen-2-carboxialdehido y o-ABT e indicaron que el producto obtenido era una base de Schiff, la o-mercaptotenalanilina.



(XLIII)

Posteriormente Braithwaite y col. (248) se limitan a afirmar, ya que no a identificar por algunas de las técnicas habituales, que el producto resultante de la condensación "debe ser una benzotiazolina".

El proceso que tiene lugar para la formación de la benzotiazolina es una condensación entre el aldehido y la amina según el esquema:



(XLIV)

Nosotros hemos obtenido la 2-(2-tienil)benzotiazolina (XLIV) por los dos procedimientos que describimos a continuación.

Procedimiento 1

En un tubo de centrifuga mezclamos 1,12 g (0,01 mol) de tiofen-2-carboxialdehido con 1,25 g de o-ABT (0,01 mol). Agitamos la mezcla, añadimos 4 ml de agua destilada y calentamos a 60°C en baño de agua durante treinta minutos. A continuación la mezcla de reacción se tuvo varias horas en un refrigerador. Durante este tiempo se formaron dos capas. El líquido claro de la capa superior se decantó y el producto condensado, de aspecto aceitoso, se pasó a un vidrio de reloj. El producto amarillo que cristalizó rápidamente fue recristalizado repetidamente en una mezcla de éter de petróleo de bajo punto de ebullición - etanol (4:1 v/v).

El producto final obtenido es cristalino y de color amarillo pálido. El rendimiento por término medio fue del 50%.

Punto de fusión: 94 - 95°C

Análisis elemental: Encontrado: C, 60,66; H, 3,97; N, 6,39. Calculado para C₁₁H₉NS₂: C, 60,24; H, 4,13; N, 6,39%.

El procedimiento descrito es el que siguieron Thabet y Tabibian si bien estos autores emplearon sólo éter de petróleo de bajo punto de ebullición en la recristalización y nosotros hemos comprobado que la mezcla etanol-éter es más satisfactoria.

Procedimiento 2

Calentamos a reflujo durante treinta minutos una mezcla de 5,6 g (0,05 mol) - de tiofen-2-carboxialdehido y 5,75 g (0,05 mol) de o-ABT disueltos en 40 ml de etanol. A continuación se dejó que la mezcla de reacción alcanzase la temperatura ambiente y añadimos lentamente y con agitación continua agua destilada - (aprox. 40 ml) enfriada a 5°C hasta que observamos la aparición de una ligera turbidez. Seguidamente guardamos varias horas en refrigerador. Durante este tiempo se formó un producto cristalino de color amarillo pálido, que filtramos y lavamos repetidamente con una mezcla 1:1 v/v etanol-agua destilada. El-

Punto de fusión: 95 - 96^oC

Análisis elemental encontrado: C, 60,40; H,4,10; N,6,45%

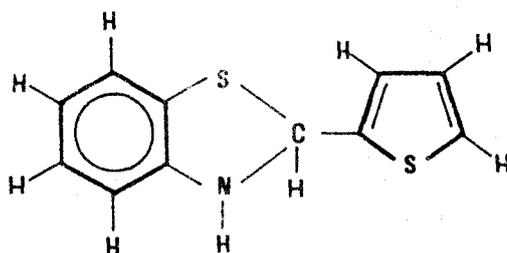
6.2.2. IDENTIFICACION

La identificación del compuesto obtenido se realizó mediante espectrometría RMN, IR y de Masas.

6.2.2.1. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El espectro RMN se realizó divolviendo el producto en Cl_3CD y usando tetrametil silano como referencia interna.

Con los resultados obtenidos, Fig. , y teniendo en cuenta la fórmula



y naturaleza del compuesto, hemos hecho las siguientes asignaciones:

La señal que aparece a $\delta = 4,3$ ppm es debida al protón NH. Esta señal disminuye y llega a desaparecer al agregar agua deuterada.

La señal del protón HC-N aparece a $\delta = 6,52$ ppm en forma de un singlete agudo.- Esta asignación la hemos realizado basándonos en dos hechos fundamentalmente: a) la aparición de una señal similar a $\delta = 6,28$ ppm en el caso de la 2-(2 piridil) benzotiazolina (249), y b) la ausencia de señal en esta zona en el espectro - de RMN del 2-(2-tienil)benzotiazol, cuya síntesis e identificación describimos en un apartado posterior de estemismo capítulo.

Las señales de los protones tiofénicos aparecen a $\delta = 6,7 - 7,0$ ppm y las de los bencénicos en la región $\delta = 7,0 - 8,0$ ppm lo que pusimos de manifiesto con la - ayuda de la curva de integración.

En ninguno de los varios espectros RMN que registramos para poner de manifiesto la naturaleza del compuesto sintetizado detectamos señal alguna, ni tan siquiera débil, de la base de Schiff tautómera.

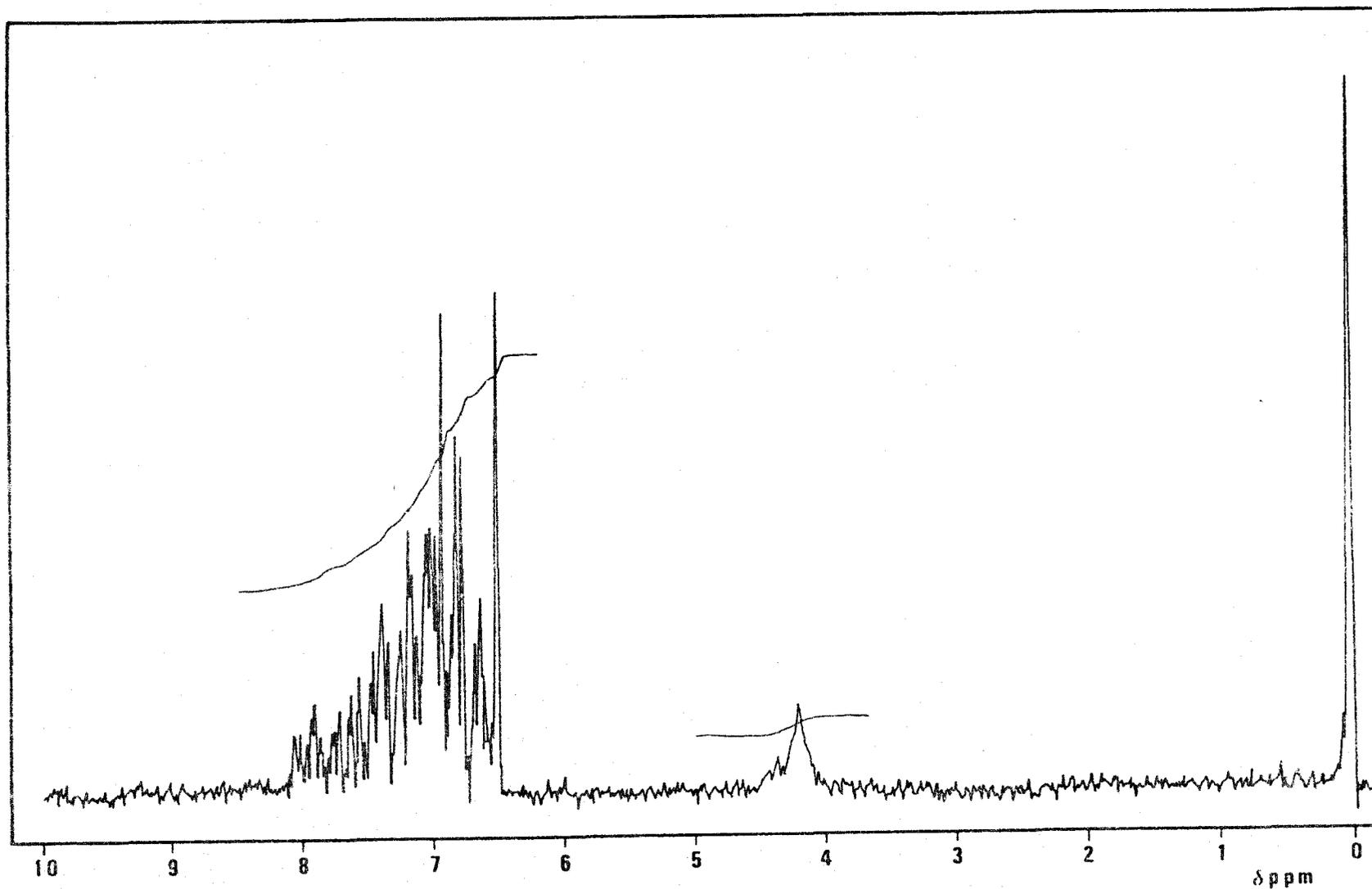


Fig. 6.3 .- Espectro RMN de la 2-(2-tienil)benzotiazolina

6.2.2.2. ESPECTRO IR.

Se registró en pastilla de KBr en la región $4000-250\text{ cm}^{-1}$.

En la Fig.6.4 se muestra el espectro obtenido y en la Tabla 6.6 se recogen las bandas más significativas y sus asignaciones.

El espectro IR muestra una banda de intensidad media a 3280 cm^{-1} asignable a la vibración de tensión N-H. Para que sirva de comparación digamos que esta banda se presenta a 3200 cm^{-1} en la 2-(2-hidroxifenil)benzotiazolina (202), a 3350 cm^{-1} en la tabla 2,6-bis(2-metil-2-benzotiazolinil) piridina (233) y próxima a 3200 cm^{-1} en el caso de la 2-(2-piridil)benzotiazolina (213).

La intensa banda que aparece a 920 cm^{-1} la hemos asignado al enlace C-S-C. Ríce y col. (250) sitúan esta banda en la región $970-910\text{ cm}^{-1}$ para 2-(O-hidroxifenil)benzotiazolina y la 2-(piridil-o-hidroxifenil)benzotiazolina.

La presencia de estas bandas junto con la ausencia de la banda de $\nu(\text{S-H})$ están en total acuerdo con la estructura de benzotiazolina predicha para el compuesto obtenido.

Por otra parte Panizzi (251) en un estudio exhaustivo sobre el ciclo benzotiazólico encontró tres bandas características situadas a $1464, 1433$ y 1424 cm^{-1} que Conte y col (252) corroboraron en un estudio sobre el saliciliden-amino-2-benzotiazol y derivados. Larivé y col. (253) estudiando los espectros de algunas metil- y etil-benzotiazolinas encuentran una familia específica de bandas en esta región. En el caso de la 2-(2-tienil)benzotiazolina nosotros hemos identificado estas bandas del ciclo benzotiazólico en la región $1465-1400\text{ cm}^{-1}$.

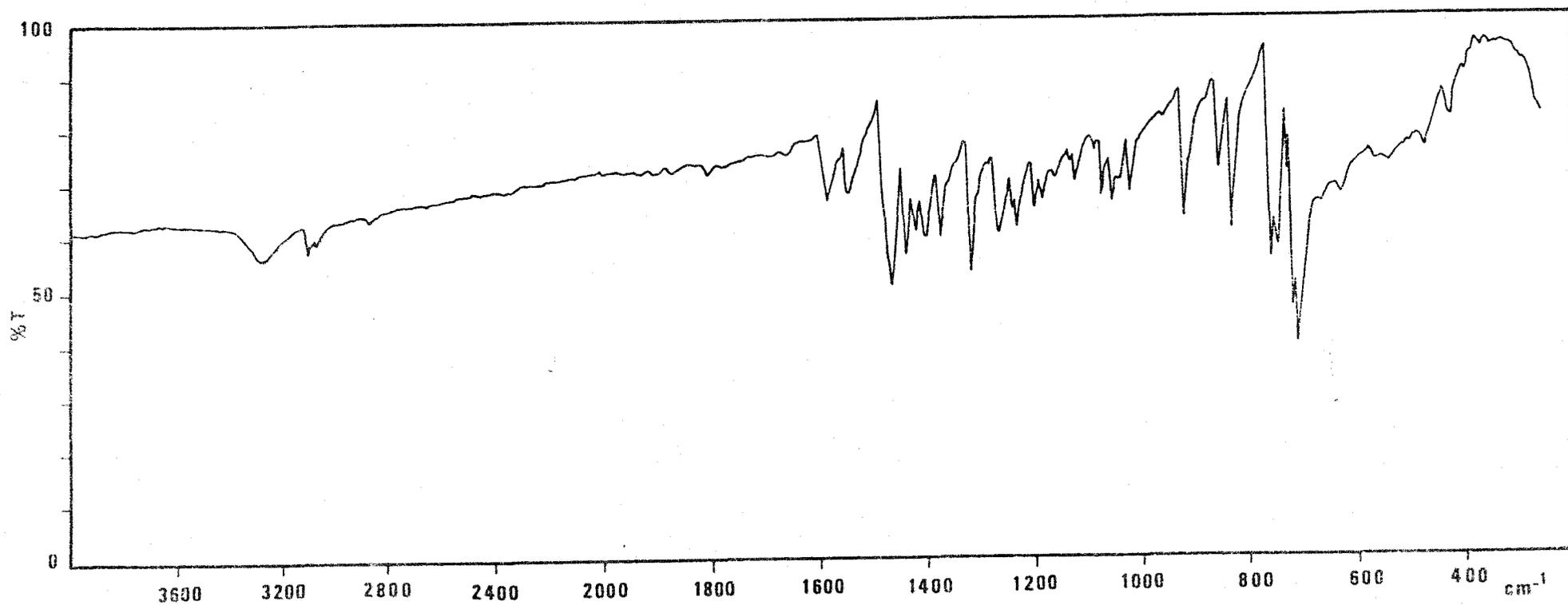


Fig. 6.4 .- Espectro IR de la 2-(2-tienil)benzotiazolina

Tabla 6.6

Bandas de absorción IR de la 2-(2-tienil)benzotiazolina

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3280 m,b	$\nu(\text{N-H})$
3100 w 3080 w 3060 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
2860 vw	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1585 m,b 1545 m,b	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos
1465 m 1440 m 1420 m 1402 m	Vibraciones correspondientes al anillo de benzotiazolina
1375 m	
1320 s	$\nu(\text{C-N})$ amínico
920 s	$\nu(\text{C-S-C})$
855 m 832 s	Vibraciones de esqueleto del anillo de tiofeno y $\nu(\text{C-H})$ fuera del plano
760 s 747 s	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano

6.2.2.3. ESPECTRO DE MASAS

El espectro de masas se realizó por introducción directa de la muestra disuelta en etanol. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: energía de los electrones de bombardeo 70 eV, temperatura de inyección 20°C, velocidad de barrido 20 VAM/s.

En la Tabla 6.7 se reúnen los valores de m/e correspondientes a los picos más importantes, así como su abundancia relativa.

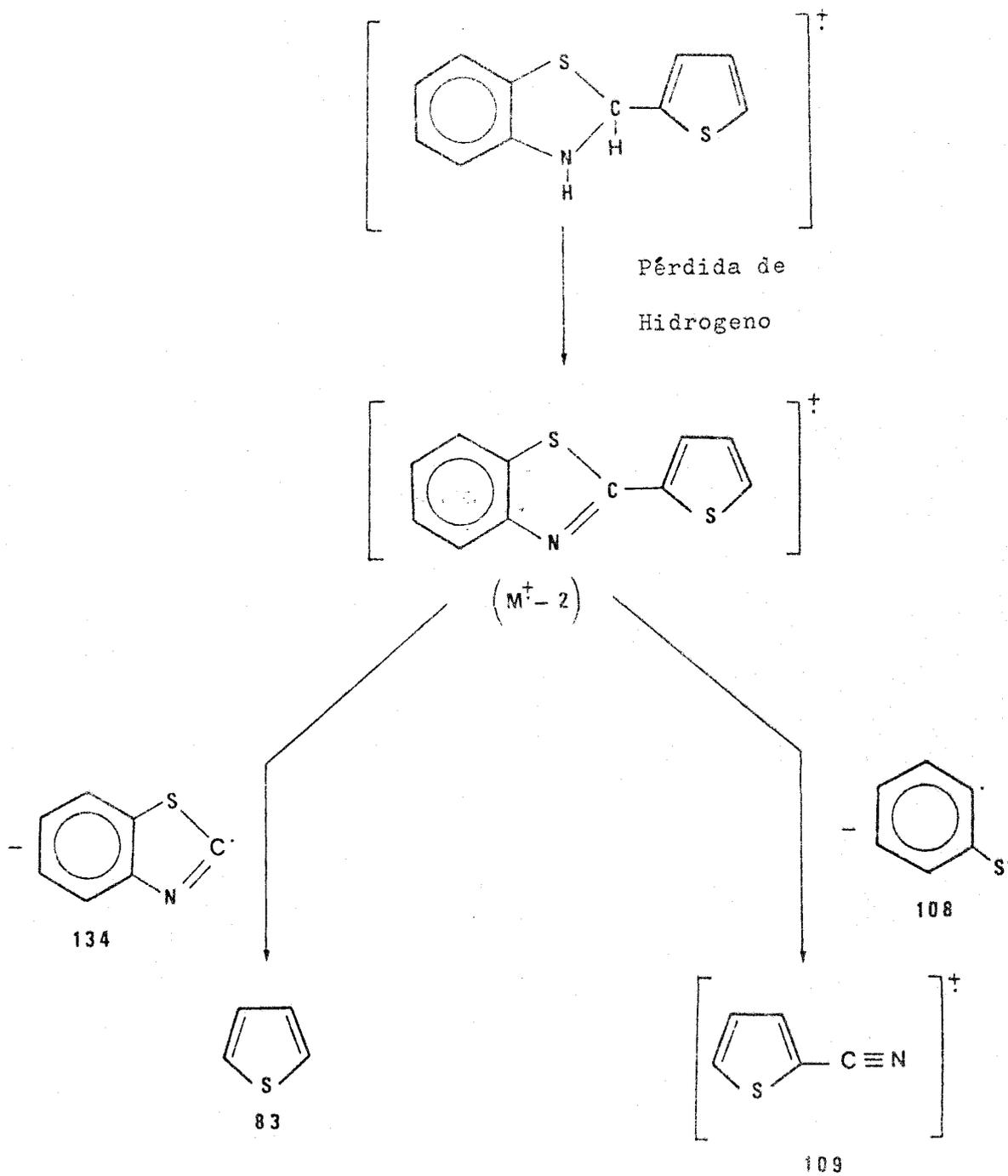
El espectro muestra el pico del ión molecular M^+ a 219 (45%) (M teor. 219,3). El pico base aparece a m/e 217 ($M^+ - 2$) lo que podría significar que la benzotiazolina pierde dos átomos de hidrógeno para formar un benzotiazol, compuesto con una estructura molecular más estable.

Se detectan también los picos ($M^+ - 33$), ($M^+ - 34$) (SH^+ , SH_2^+) y el correspondiente a SCH^+ (m/e 45) que son característicos de los compuestos con azufre en su molécula.

Creemos también que algunos de los datos espectrales podrían justificarse por las reacciones que aparecen en el Esquema 6.18.

Tabla 6.7

m/e	Abundancia relativa(%)	m/e	Abundancia relativa(%)
219 M ⁺	45	108'5 (M-2) ⁺⁺	9
218	60	108	35
217 (M ⁺ -2)	100	95	7
186	11	93	6
185	5	83	21
184	6	81	8
173	12	71	9
172	8	69	39
158	2	63	12
153	2	58	17
136	23	57	9
134	9	51	9
127	4	45	25
122	4	39	16
109	32		



Esquema 6.18

6.2.3. PROPIEDADES

6.2.3.1. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

Parte Experimental

Se prepararon disoluciones de concentración $7,3 \cdot 10^{-5}$ M de la 2-(2-tienil)benzotiazolina en diversos disolventes.

Los espectros se registraron en la zona 200-450 nm frente a un blanco que en cada caso era el respectivo disolvente.

Los disolventes utilizados fueron de calidad R.A. sin posterior purificación excepto en los casos del etanol y metanol que se purificaron de la forma habitual, y el dioxano que se purificó por doble destilación sobre NaOH.

Resultados y discusión

En las Figs. 6.5-6.8 hemos reunido algunos de los espectros registrados y en la Tabla 6.8 hemos reunido las características más importantes de todos ellos.

El espectro de la 2-(2-tienil)benzotiazolina en cualquiera de los disolventes ensayados presenta una banda situada a 320 ± 3 nm, cuya naturaleza y posición es idéntica a la de otras benzotiazolinas ya comentadas (221,223), y una fuerte absorción final a 230-245 nm. Por encima de 320 nm no se observa banda de absorción alguna, con lo que podemos asegurar que el compuesto se encuentra en disolución en la forma tautómera de anillo cerrado.

Ya sabemos por los estudios realizados con otras benzotiazolinas, que debe existir un equilibrio en disolución entre las formas tautómeras 2-(2-tienil)benzotiazolina y N-2-mercaptofenil-2'-tienilmetilenimina, y que este equilibrio está decisivamente influenciado por el pH de la disolución.

El espectro de la 2-(2-tienil)benzotiazolina en una disolución etanólica de NaOH cambia de una forma drástica respecto a los anteriores (Fig. 6.7). Sin embargo a nosotros nos interesa analizar tan sólo los cambios, si los hubiese, en la región visible del espectro. Comparando estos espectros (Fig. 6.7)

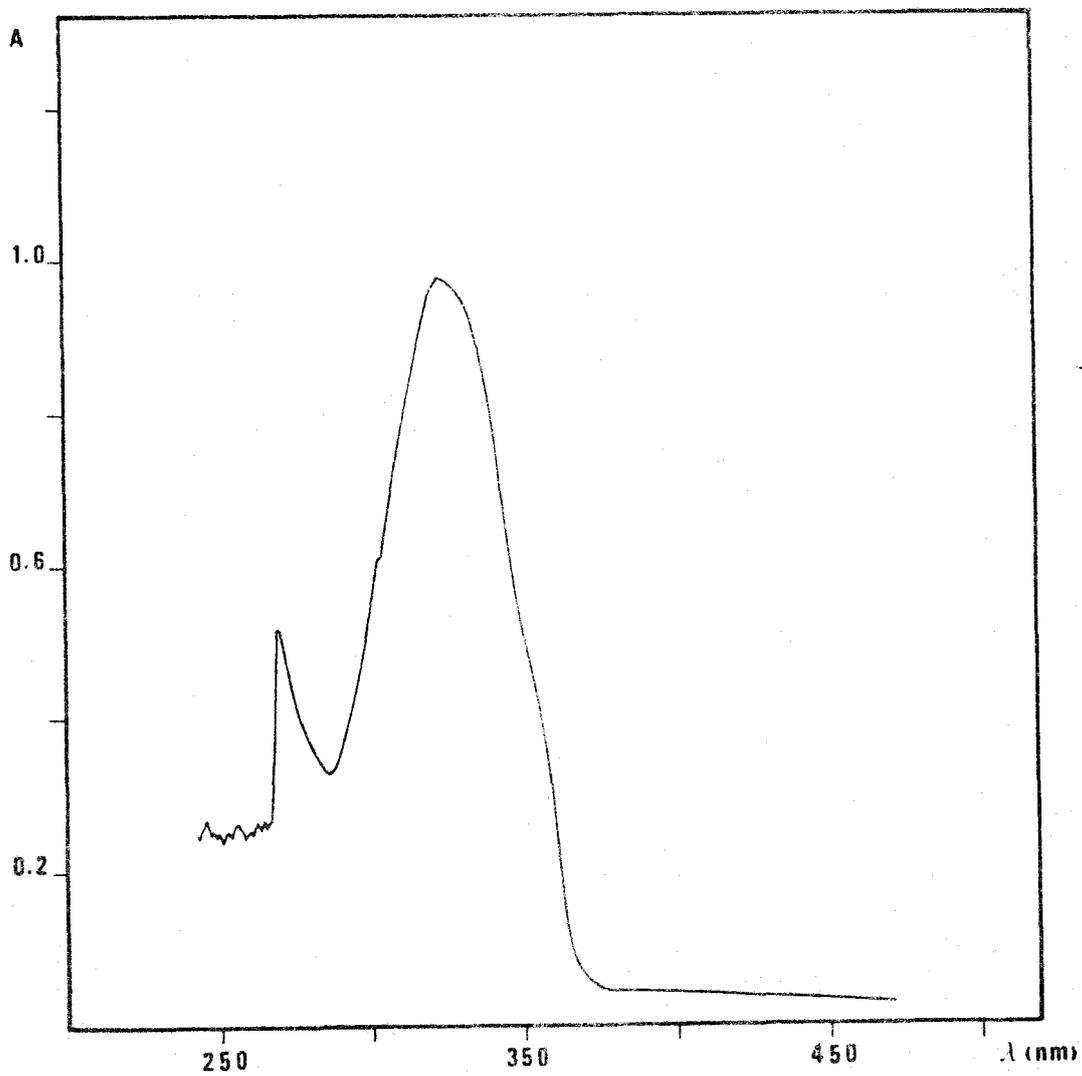


Fig. 6.5 .- Espectro de absorción de la 2-(2-tienil)-benzotiazolina en N,N'-Dimetilformamida

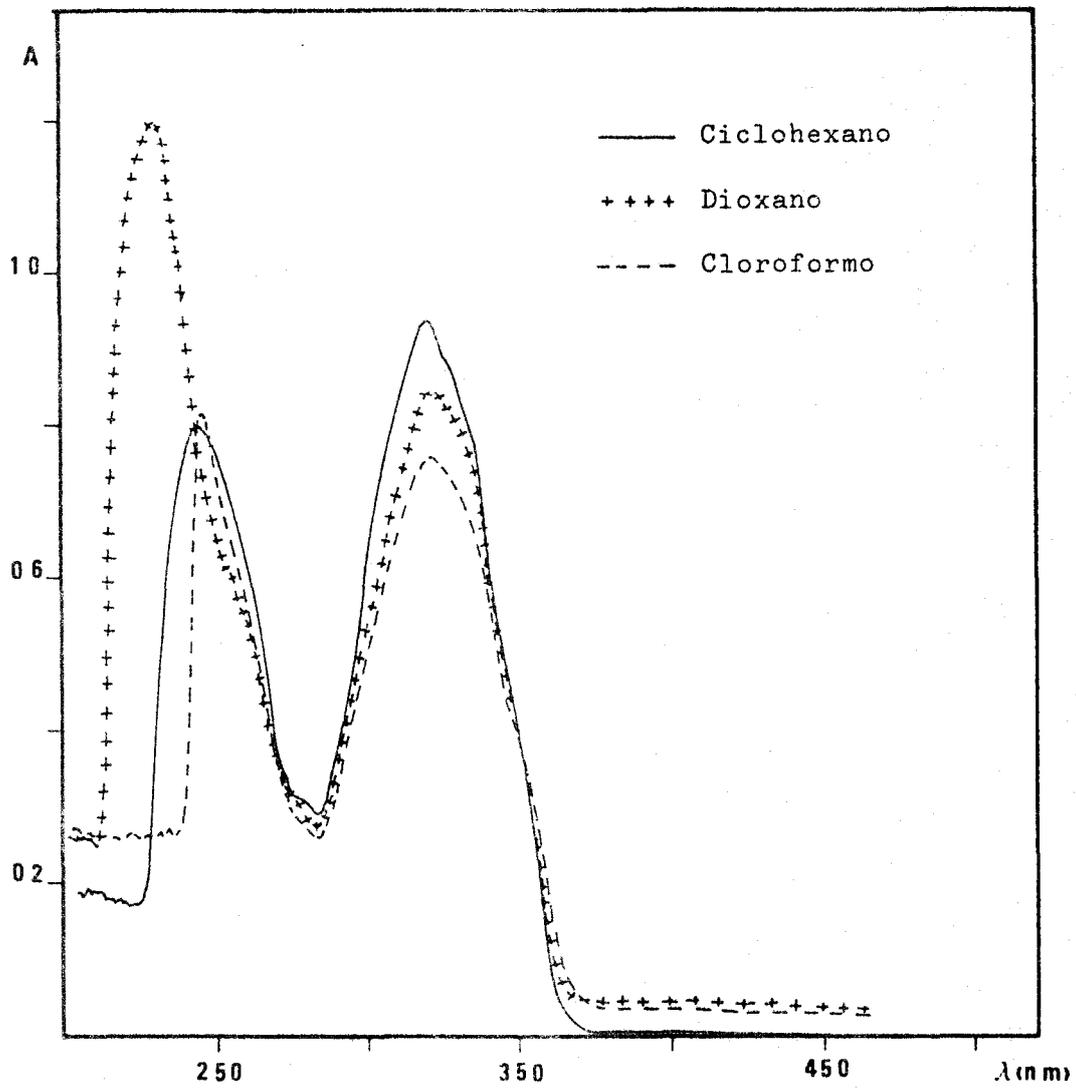


Fig. 6.6 .- Espectros de absorción de la 2-(2-tienil)-benzotiazolina en diversos disolventes

Tabla 6.8

Disolvente	Banda I		Banda II	
	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Ciclohexano	321	12894	245	11000
n-Hexano	317	10947	230	17800
Dioxano	320	11660	230	16460
Cloroformo	322	10425	245	11250
Piridina	323	12483	-	-
Etanol	322	12210	230	19670
Metanol	320	10290	220	16460
DMF	323	13440	270	7130

con el espectro de la benzotiazolina en etanol (Fig. 6.8) observamos la aparición de una débil y ancha banda de absorción que podemos centrar alrededor de 410 nm. Esta absorción es un indicio de formación del tautómero base de Schiff en una proporción muy pequeña, aún cuando el exceso de NaOH llega a ser muy elevado.

Con objeto de poder detectar mejor la aparición del tautómero base de Schiff y conocer, al menos de forma cualitativa, cómo se afecta el equilibrio tautomérico establecido, registramos espectros de una serie de disoluciones etanólicas de 2-(2-tienil)benzotiazolina conteniendo todas ellas la misma concentración de benzotiazolina (10^{-3} M) pero concentraciones variables de etóxido de sodio. Los resultados obtenidos los hemos reunido en la Fig. 6.9 .

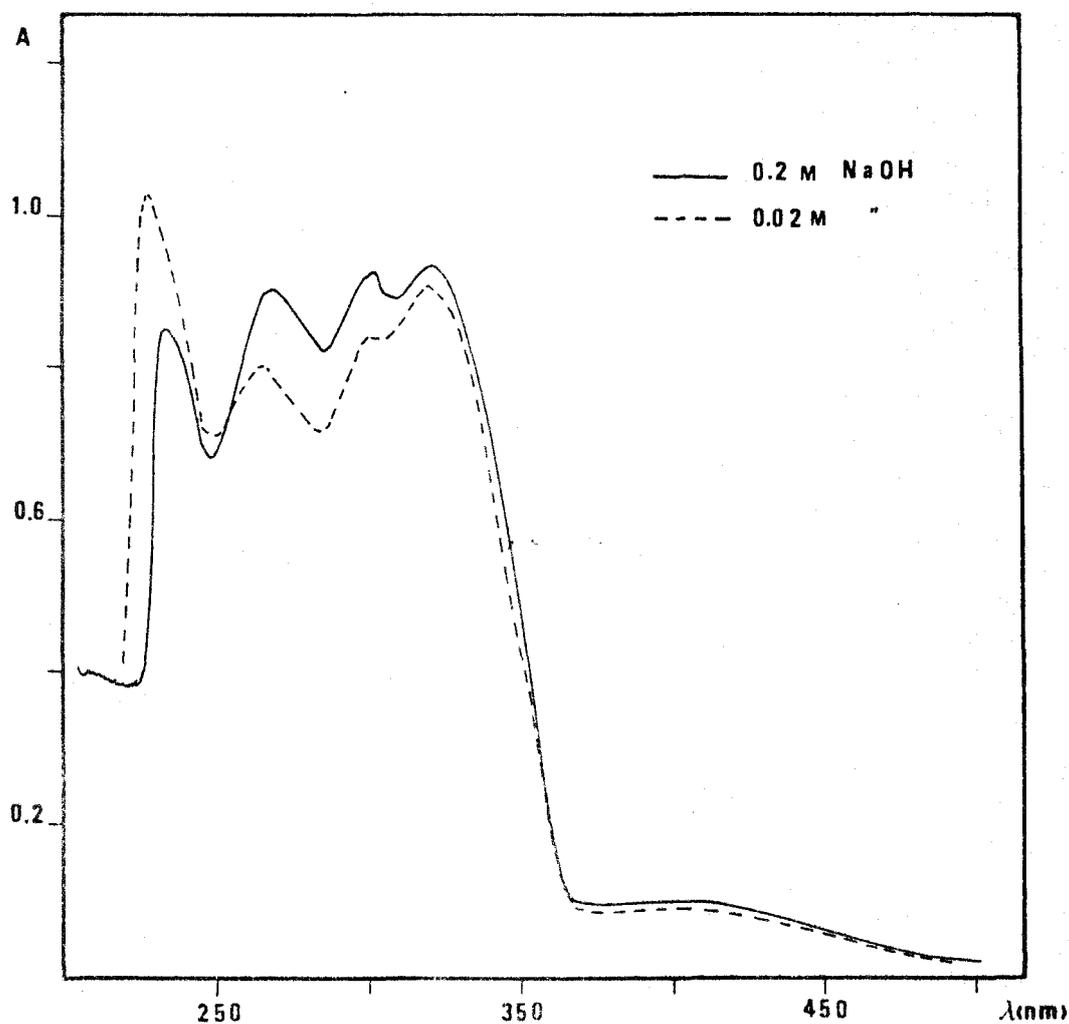


Fig. 6.7 .- Espectro de absorción de la 2-(2-tienil)benzotiazolina en etanol - NaOH (Conc. de benzotiazolina $7.3 \cdot 10^{-5}$ M)

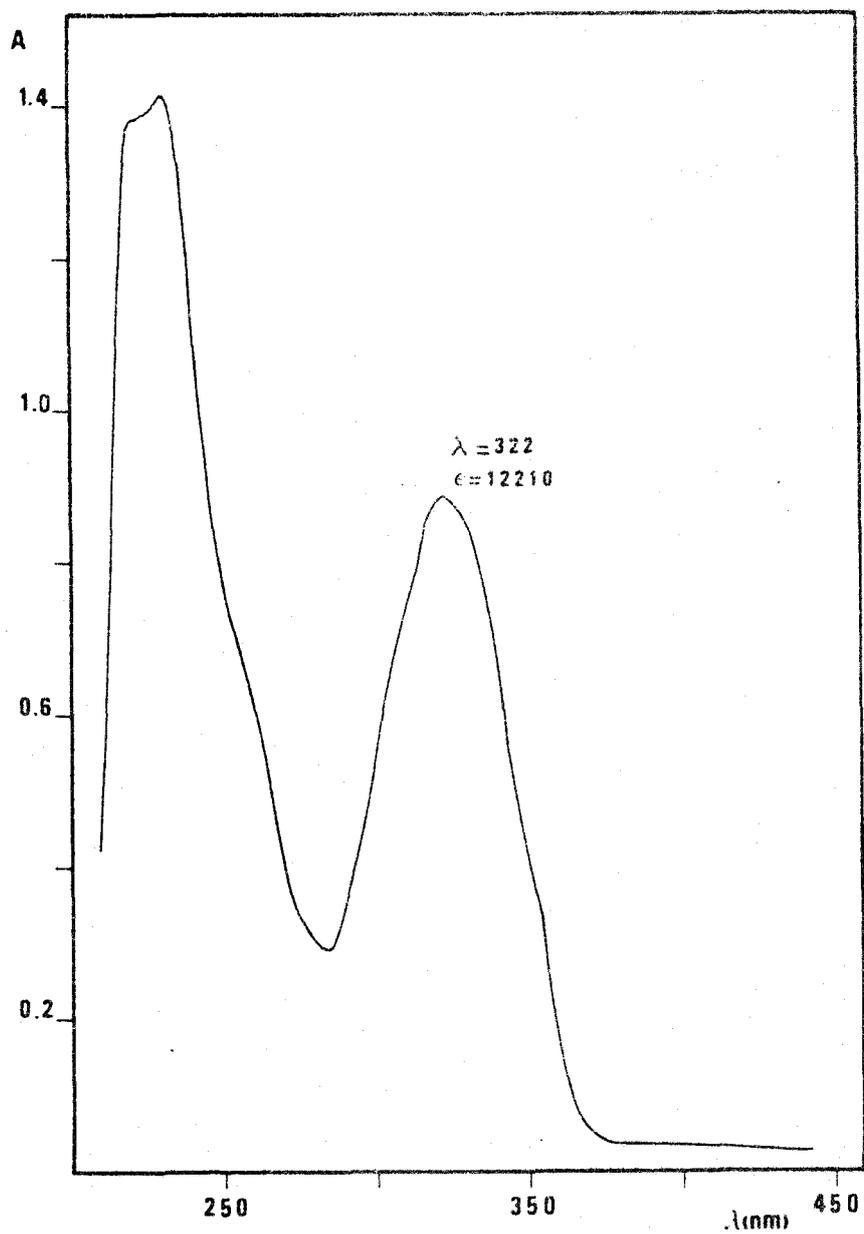


Fig. 6.8 .- Espectro de absorción de la
2-(2-tienil)benzotiazolina en etanol
(Conc. , $7.3 \cdot 10^{-5}$ M)

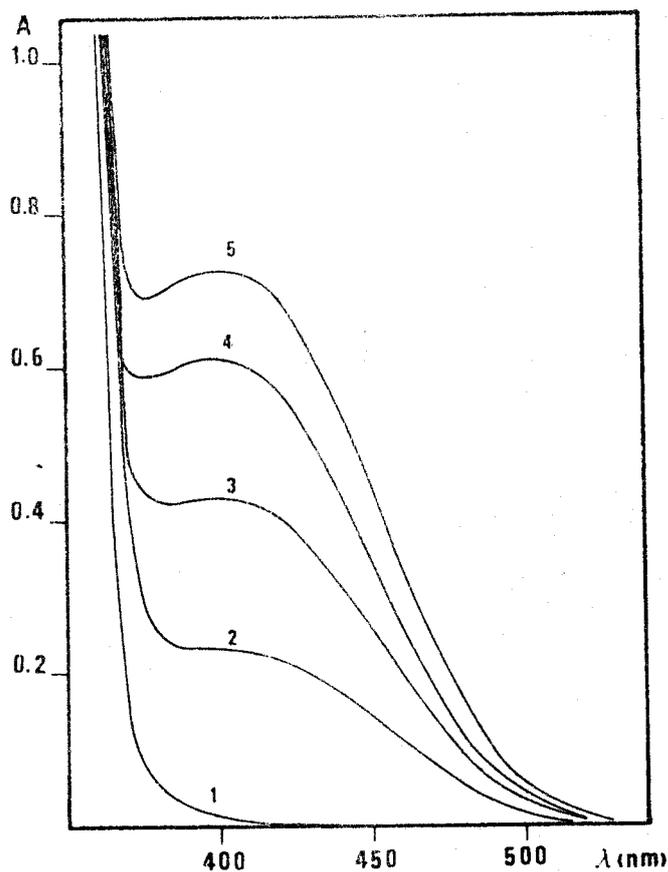


Fig. 6.9 .- Espectros de absorción de la 2-(2-tienil)-benzotiazolina en Etanol y Etoxido sódico.

La concentración de 2-(2-tienil)benzotiazolina en todos los casos fué $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Espectro nº 1 : En Etanol

2 : En Etoxido sódico, conc. de Na $3 \cdot 10^{-3}$ M

3 : " " " " " $6 \cdot 10^{-3}$ M

4 : " " " " " $12 \cdot 10^{-2}$ M

5 : " " " " " $18 \cdot 10^{-2}$ M

Podemos observar que en ausencia de etóxido de sodio la benzotiazolina no presenta absorción en la zona del espectro analizada (Espectro 1). Sin embargo, la adición de etóxido sódico produce la aparición de una ancha banda de absorción que podemos centrar en 400 nm. Esta banda se ha postulado que es debida a la absorción por la sal sódica de la forma reordenada (base de Schiff) del ligando (213), y puede asignarse a transiciones $n-\pi^* \text{ o } \pi-\pi^*$ que implican el doble enlace del grupo azometina (215). La adición de un gran exceso de sodio provoca un aumento en la intensidad de esta banda, lo que sugiere que aún en este caso la conversión a la forma-base de Schiff es sólo parcial.

En este aspecto, como en otros que ya estudiaremos, el comportamiento de la tienil-benzotiazolina es paralelo al de la piridil-benzotiazolina. En la Fig.6.10 presentamos los resultados encontrados con la piridil-benzotiazolina en una experiencia idéntica a la que acabamos de comentar. Obsérvese que aún en presencia de una concentración 0,1 M en sodio se consigue que continúe la formación del tautómero base de Schiff y cómo no existe desplazamiento alguno en la banda de absorción en contra de lo que decían Lindoy y Livingstone (213).

Finalmente como un dato más aportamos el espectro de la 2-(2-tienil)benzotiazolina en ácido sulfúrico (Fig.6.11). Al pié de la figura se dan las condiciones en las que se registró el espectro.

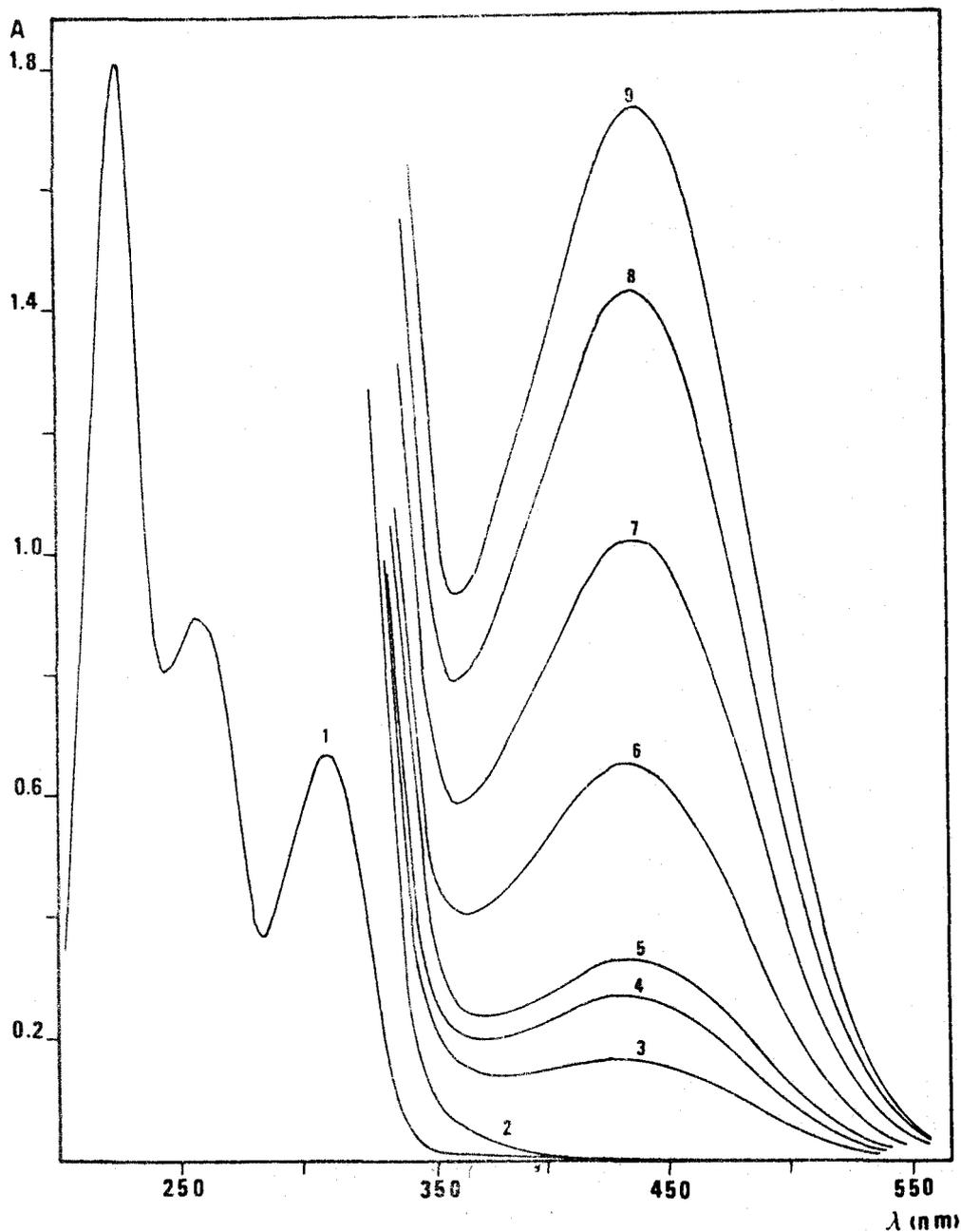


Fig. 6.10 .- Espectros de absorción de la 2-(2-piridil)benzotiazolina en Etanol y Etoxico sodico

Espectro nº 1	:	Conc. de benzotiazolina	$1 \cdot 10^{-4}$ M	(Disol. Etanol)
2	:	"	$1 \cdot 10^{-3}$ M	(Disol. Etanol)
3	:	"	"	, Conc. Na $2'6 \cdot 10^{-3}$ M
4	:	"	"	, " $4'4 \cdot 10^{-3}$ "
5	:	"	"	, " $6'4 \cdot 10^{-3}$ "
6	:	"	"	, " 0'0128 "
7	:	"	"	, " 0'025 "
8	:	"	"	, " 0'05 "
9	:	"	"	, " 0'1 "

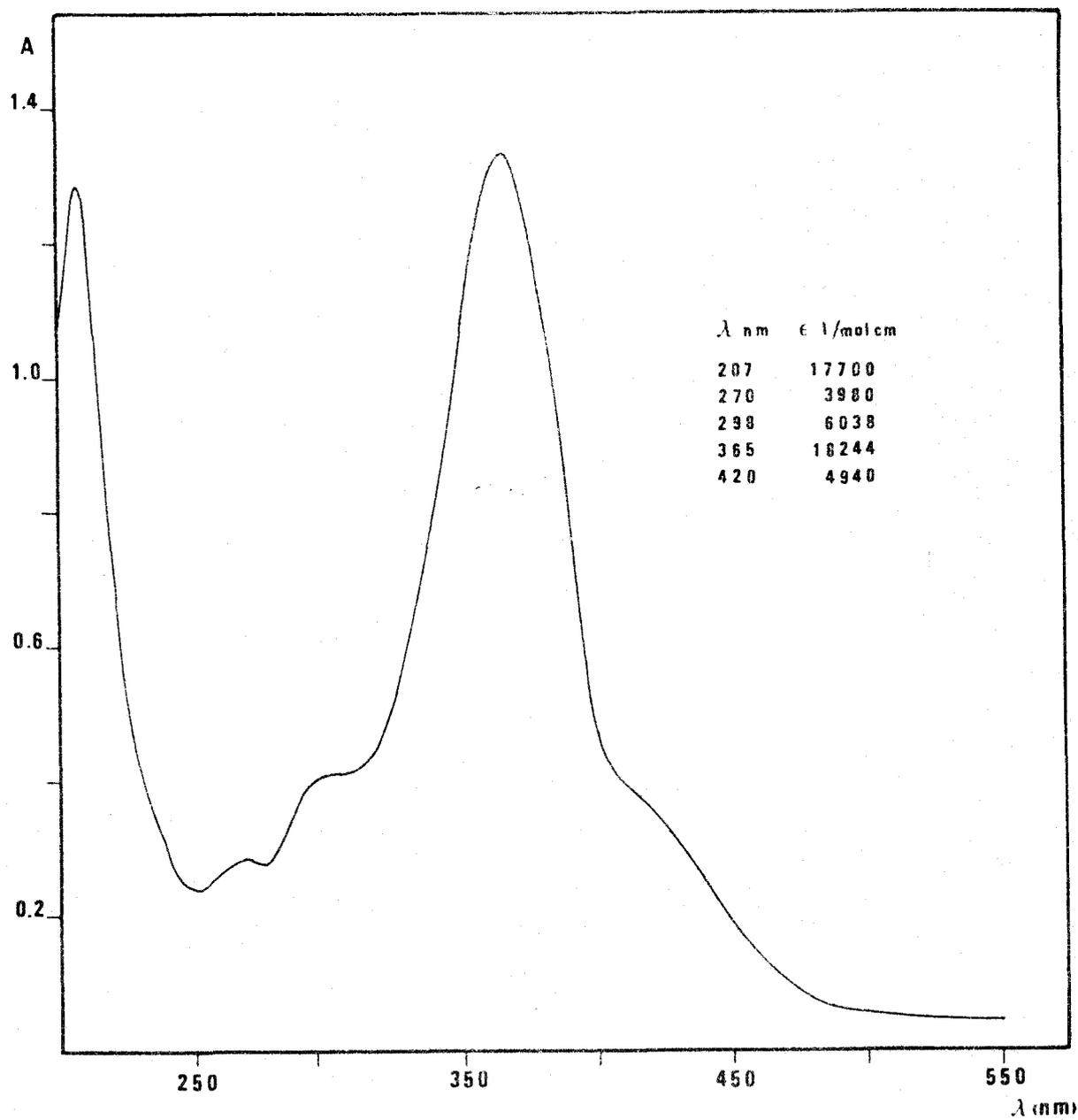


Fig. 6.11 .- Espectro de absorción de la 2-(2-tienil)benzotiazolina
en H_2SO_4 (Conc. $7.3 \cdot 10^{-5}$ M)
(Color de la disolución : amarillo intenso)

6.2.3.2 ANÁLISIS TÉRMICOParte experimental

El aparato y material empleado para el establecimiento de las curvas ATD y ATG se han descrito en un capítulo anterior.

Las condiciones en que se realizó este análisis fueron:

Sensibilidad para el ATD: 100 V

Velocidad de calentamiento: 3° C/min.

Cantidad de muestra pesada: 9,71 mg

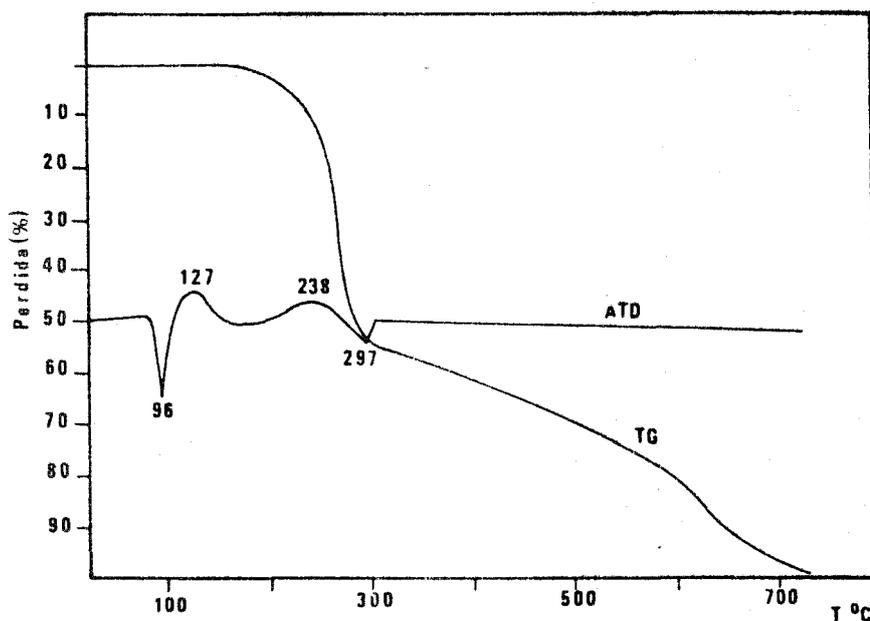
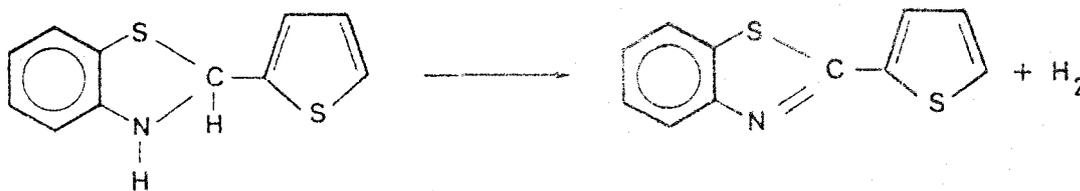


Fig. 6.12

Resultados y discusión

La Fig.6.12 muestra las curvas ATD y ATG obtenidas.

La curva ATD exhibe un acusado efecto endotérmico a 96° C que corresponde a la fusión del compuesto, seguido de un pequeño efecto exotérmico a 127° C- que suponemos debido a la transformación de la benzotiazolina en 2-(2-tienil) benzotiazol por pérdida de una molécula de hidrógeno (Esquema 6.19). Esta suposición está basada en el conocimiento suministrado por la bibliografía del comportamiento de otras benzotiazolinas y en el conocimiento directo - del comportamiento térmico de la 2-(2-piridil) benzotiazolina que ha sido estudiada en este laboratorio (249).



ESQUEMA 6.19

Próximo a 300°C tiene lugar otro efecto endotérmico con una pérdida de masa del 55% que correspondería a la descomposición del benzotiazol formado.

Finalmente a una temperatura algo superior a 700°C el compuesto se ha volatilizado totalmente sin dejar residuos carbonosos.

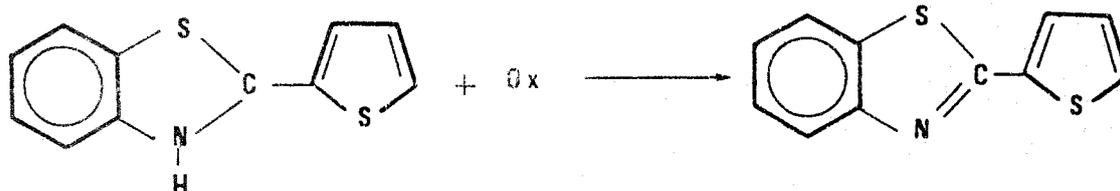
Con objeto de comprobar si efectivamente la benzotiazolina se transforma en benzotiazol, calentamos una muestra a una temperatura próxima a 130°C durante 15 min. En este tiempo se formó un producto cristalino de color naranja. El espectro IR de este compuesto (Fig.6.14) reveló: 1) la ausencia de la absorción correspondiente a la vibración $\nu(\text{N-H})$, 2) la presencia de tres bandas muy fuertes a 1477 , 1436 y 1417 cm^{-1} debidas a la vibración del anillo benzotiazólico (251-2), y 3) una fuerte banda a 913 cm^{-1} asignable al enlace C-S-C (250).

Todos estos datos indican que, en efecto, tiene lugar la transformación. No obstante para confirmarlo plenamente procedimos a la síntesis del 2-(2-tienil)benzotiazol.

6.3. SINTESIS E IDENTIFICACION DEL 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOL

6.3.1. SINTESIS

Para la preparación de este compuesto hemos seguido el método que siguieron Miller y col. (254) en la preparación de otros benzotiazoles puesto que el del 2-(2-tienil)benzotiazol no existe referencia bibliográfica alguna. El método consiste en la oxidación de la benzotiazolina por un agente oxidante débil, FeCl_3 en nuestro caso.

Procedimiento

Se disolvieron 0,45 g (~2,77 mmol) de FeCl_3 en 15 ml de etanol y se adicionaron a una disolución de 0,5 g (2,27 mmol) de 2-(2-tienil)benzotiazolina en 20ml de etanol. La disolución resultante se calentó a reflujo durante 20-30 min. A continuación se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadió agua destilada enfriada a 5° C y se guardó en frío. El compuesto cristalino de color amarillo que precipitó se filtró y se lavó abundantemente con una mezcla 1:1 de etanol:agua destilada. El producto final una vez seco es cristalino y de color amarillo.

Análisis elemental

Encontrado: C,60,7; H,3,4; N,6,6. Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NS}_2$: C,60,8; H,3,25; N,6,45%.

6.3.2. IDENTIFICACION

La identificación del compuesto obtenido se realizó mediante las técnicas espectrofotométricas IR, RMN y Masas.

6.3.2.1. ESPECTRO DE RMN

El espectro RMN (Fig.6.14) se registró por disolución del compuesto en CDCl_3 como disolvente y acetona como referencia.

Comparando con el espectro RMN de la 2-(2-tienil)benzotiazolina observamos lo siguiente: 1) la desaparición de la señal correspondiente al protón N-H ($\delta=4,3$ ppm); 2) la desaparición de la señal correspondiente al protón HC-N ($\delta=6,52$ ppm).

El espectro RMN se reduce a un multiplete complejo formado por las señales de los protones bencénicos y tiofénicos.

6.3.2.2. ESPECTRO IR

Se realizó en pastilla de KBr y se registró en la región $4000-250 \text{ cm}^{-1}$.

El espectro IR del 2-(2-tienil)benzotiazol preparado según el método que hemos descrito es exactamente el mismo que el del compuesto preparado por calentamiento de la benzotiazolina a 130°C . En la Tabla 6.9 damos las bandas de absorción más características y su asignación correspondiente.

6.3.2.3. ESPECTRO DE MASAS

El espectro de masas se realizó por introducción directa de la muestra disuelta en etanol. Las demás condiciones operatorias son las que ya hemos señalado en el caso de la 2-(2-tienil)benzotiazolina,

El dato de mayor interés es, a nuestro entender, el de la aparición del pico molecular M^+ a m/e 217 ($\text{PM} = 217$). Por encima de este pico no se observa como era de esperar, ningún otro, al menos con una abundancia apreciable. Aparecen también naturalmente los picos correspondientes a $(\text{M}^+ + 33)$, $(\text{M}^+ - 34)$ y los de m/e 45 y 39.

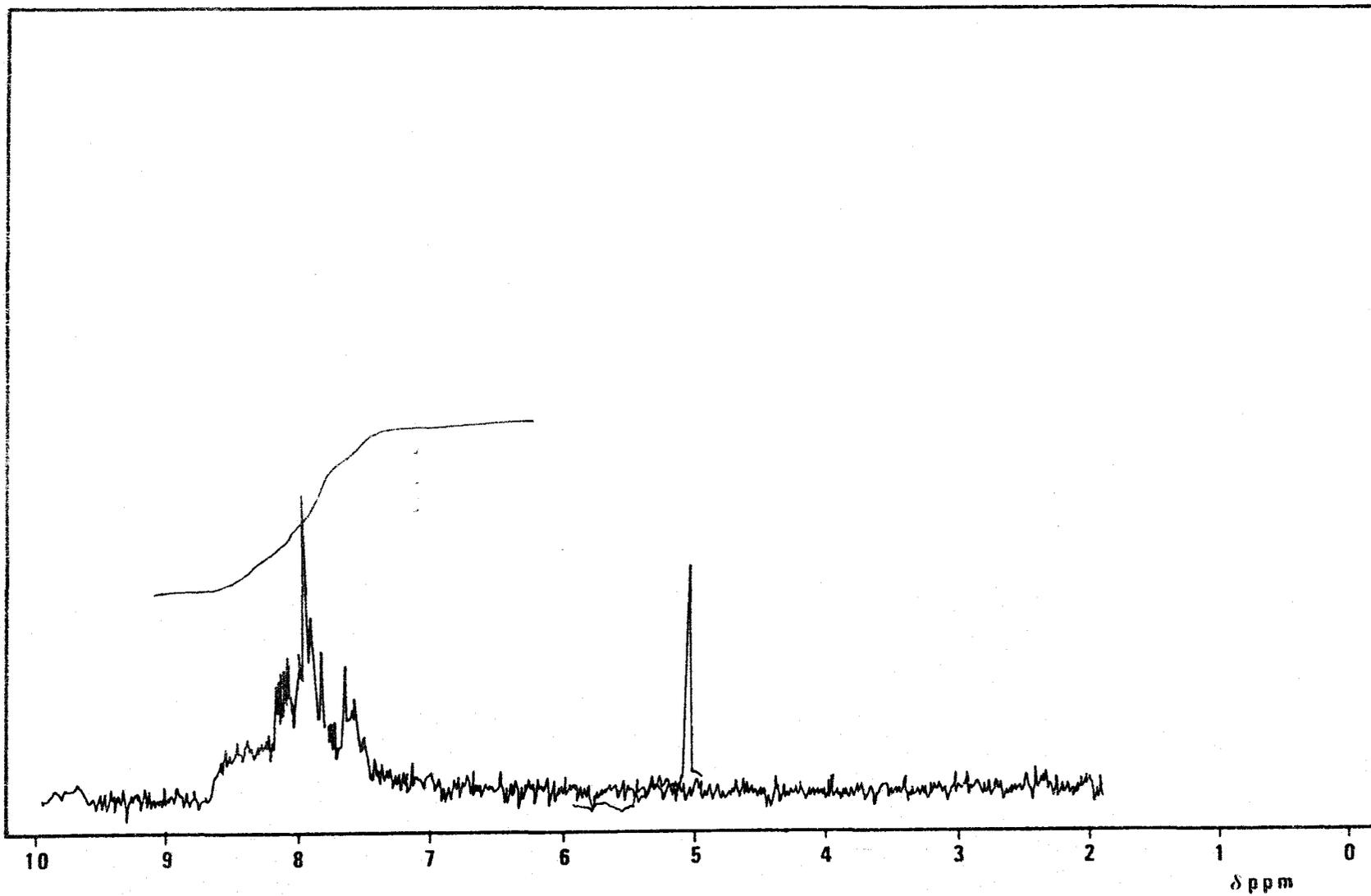


Fig. 6.13 .- Espectro RMN del 2-(2-tienil)benzotiazol



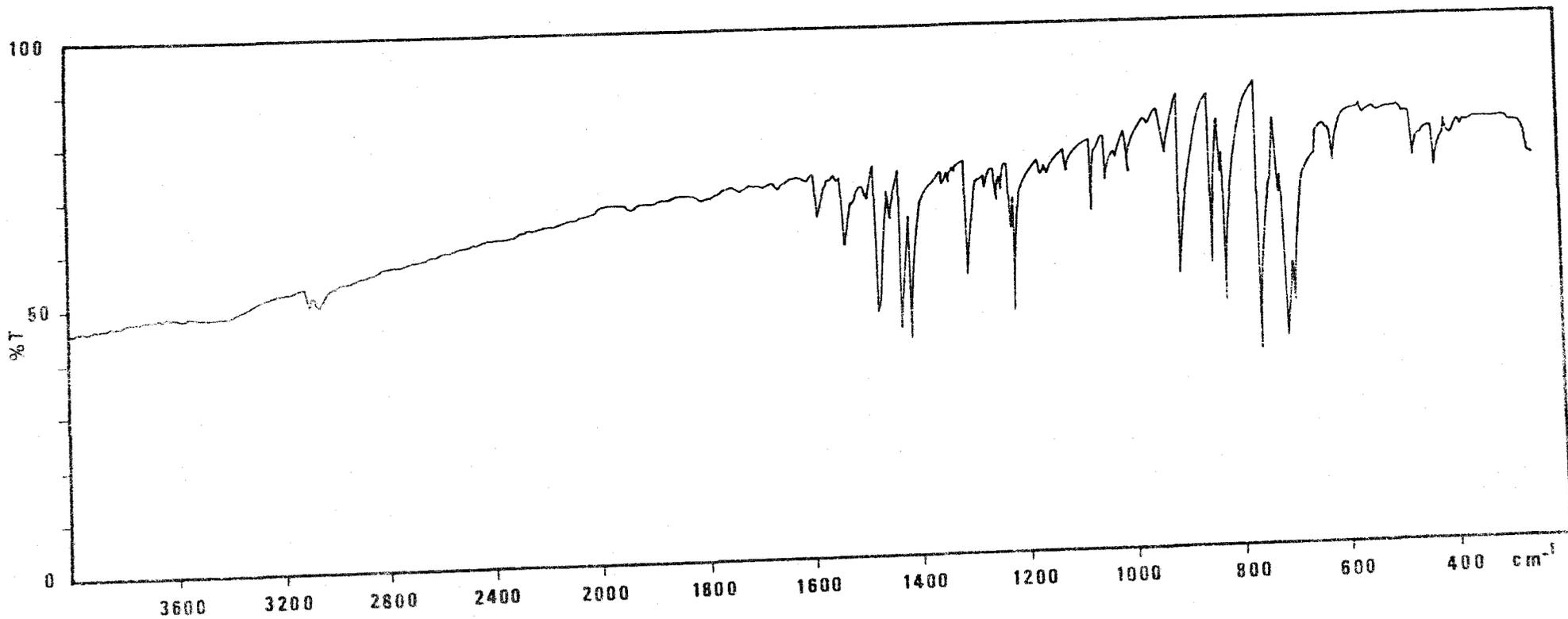


Fig. 6.14 .- Espectro IR del 2-(2-tienil)benzotiazol

Tabla 6.9

Bandas de absorción IR del 2-(2-tienil)benzotiazol

Bandas de absorción (cm^{-1})	Asignaciones
3100 w 3050 w	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos (tiofénicos y fenílicos)
1590 m 1540 m	$\nu(\text{C=C})$ aromáticos
1465 s 1436 s 1417 s	Bandas características del ciclo benzotiazólico
1313 s	$\nu(\text{C-N})$ amínico
1225 s	
913 vs	$\nu(\text{C-S-C})$
852 vs 827 vs	Vibraciones del esqueleto del anillo de tiofeno y $\nu(\text{C-H})$ fuera del plano
760 vs 713 vs 700 m	$\nu(\text{C-H})$ aromáticos fuera del plano

Podríamos proponer un esquema de roturas como el que aparece en el Esquema 6.18. Sin embargo, nuestra intención al realizar el espectro de masas del 2-(2-tienil)benzotiazol es simplemente la de confirmar la aparición del pico molecular y la inexistencia de algún otro asignable a la benzotiazolina por encima de él.

Los resultados encontrados en la identificación del 2-(2-tienil)benzotiazol nos lleva a establecer: 1) que los espectros de RMN, IR y Masas prueban de forma inequívoca que se trata de un benzotiazol; 2) la igualdad de los espectros IR del compuesto sintetizado por el método de Miller y col. a partir de la benzotiazolina y del compuesto cristalino de color naranja obtenido al calentar la benzotiazolina a 130°C .

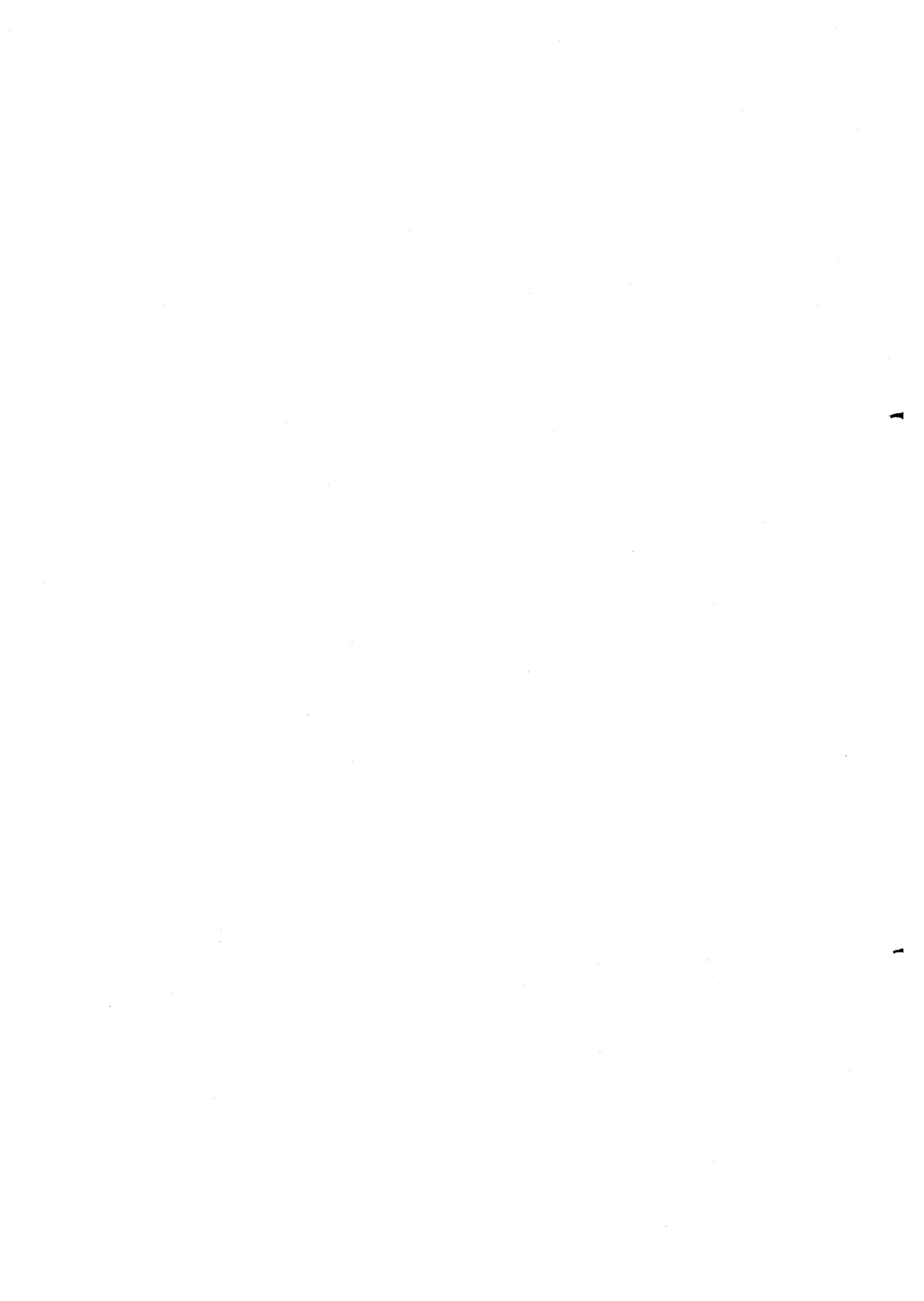
Todo lo cual nos permite concluir que, en efecto, la descomposición térmica de la 2-(2-tienil)benzotiazolina pasa por la transformación previa en 2-(2-tienil)benzotiazol. Existe por tanto en este aspecto una total concordancia entre nuestros resultados y los resultados encontrados por otros investigadores que se han dedicado a estudiar el comportamiento térmico de otras benzotiazolinas (238).

Capítulo 7

ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CUALITATIVA

DE LA 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA

FRENTE A IONES INORGANICOS



7.1. REACCIONABILIDAD DE LA 2-(2-tienil) benzotiazolina

7.1.1. REACCIONABILIDAD EN MEDIO ETANOL-AGUA AL 50% v/v

Disoluciones empleadas

- Disolución de 2-(2-tienil)benzotiazolina de 1 g/l en etanol (99,6%)
- Disolución de o-aminobenzenotiol de 1g/l en etanol (99,6%).
- Disolución de tiofen-2-carboxialdehido de 1 g/l en etanol (99,6%).
- Disoluciones de ácidos clorhídrico, nítrico y acético, y de hidróxidos sódico y amónico de concentraciones 2, 0,2 y 0,02 M.
- Disoluciones de iones de 1 g/l. Las sales empleadas en la preparación de estas disoluciones aparecen en la Tabla 2.1 del Capítulo 2 .

Técnica empleada en los ensayos realizados

La técnica que hemos seguido para el estudio de la reaccionabilidad en este medio aparece descrita en el Capítulo 2 , comparando en cada caso los resultados con los originados por el aldehido y la amina de partida.

Reaccionabilidad

Las reacciones observadas y sus sensibilidades expresadas en concentración-límite las hemos reunido en la Tabla 7.1.

En ninguno de los medios ensayados se originan compuestos fluorescentes.

Tabla 7.1

Reaccionabilidad de la 2-(2-tienil)benzotiazolina
frente a iones inorgánicos. Medio Etanol-Agua 50% v/v

Catión	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Ag(I)	Amarillo (1:330.000)	Amarillo (1:330.000)	Amarillo (1:10 ⁶)	Amarillo (1:200.000)	Amarillo pardo pp (1:200.000)
Pb(II)	—	—	Amarillo (1:10 ⁶)	Amarillo (1:200.000)	Amarillo (1:100.000)
Tl(I)	—	—	Amarillo (1:330.000)	Amarillo (1:250.000)	Amarillo (1:250.000)
Hg(II)	Amarillo (1:200.000)	Amarillo (con turb.) (1:250.000)	Amarillo (con turb.) (1:250.000)	Amarillo pp. amar. (1:250.000)	Amarillo pp. amar. (1:250.000)
Tl(III)	—	—	Amarillo (1:250.000)	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:100.000)
Bi(III)	Amarillo (1:25.000)	Amarillo (1:25.000)	Amarillo (1:25.000)	Amarillo anaranj. pp (1:25.000)	Amarillo anaranj. pp (1:25.000)
Cu(II)	Amarillo pálido (1:100.000)	Pardo rojizo (1:330.000)	Pardo rojizo (1:330.000)	—	—
Cd(II)	—	—	Amarillo (1:10 ⁶)	Amarillo (1:10 ⁶)	—
Pd(II)	Anaranjado pp (1:10 ⁶)	Anaranjado pp (1:10 ⁶)	Anaranjado (1:10 ⁶)	Pardo (1:10 ⁶)	Pardo (1:10 ⁶)
Os(VIII)	Rosa intenso (1:2.10 ⁶)	Pardo amarillento (1:10 ⁶)	—	—	—
Fe(II)	—	Amarillo (1:250.000)	Amarillo (1:250.000)	—	—
Co(II)	—	—	Amarillo (1:10 ⁶)	Amarillo (1:10 ⁶)	—
Ni(II)	—	—	Naranja (1:10 ⁶)	Naranja (1:10 ⁶)	—

Tabla 7.1 (Continuación)

Cation	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Rh(III)	—	—	Amarillo parduzco (1:200.000)	Amarillo parduzco (1:200.000)	Pardo amarillento (1:66.000)
Zn(II)	—	—	Amarillo (1:3'3.10 ⁶)	Amarillo (1:10 ⁶)	—
Mn(II)	—	—	Pardo amarillento (1:250.000)	Pardo amarillento (1:250.000)	—
V(V)	Rosaceo (1:50.000)	Rosaceo (1:50.000)	—	—	—

7.1.2. EXTRACCION EN CLOROFORMO

Disoluciones empleadas

- Disolución de 2-(2-tienil)benzotiazolina de 10 g/l en cloroformo. La disolución se preparaba en el momento de ser utilizada.
- Disolución de o-aminobencenotiol de 10 g/l en cloroformo, igualmente preparada en el momento de ser utilizada.
- Disolución de tiofen-2-carboxialdehido de 10 g/l en cloroformo, preparada en el momento de ser utilizada.
- Disoluciones de iones de 1 g/l.

Técnica empleada en los ensayos realizados

Se utilizaron tubos de ensayo de 1 cm de diámetro por 14,5 cm de longitud. En todos los casos se tomaron 10 gotas (0,5 ml aproximadamente) de disolución del ión en estudio, se ajustó el pH, se completó el volumen a 2 ml y volvió a comprobarse el pH. A continuación se añadió una o dos gotas de disolución clorofórmica de benzotiazolina, agitando y calentando suavemente en baño de agua (30-40°C). Por último se añadió un par de gotas de cloroformo y anotamos la reacción que había tenido lugar.

Los fenómenos observados se compararon frente a los siguientes blancos: - a) reacción del o-aminobencenotiol con el ión metálico, b) reacción del tiofen-2-aldehido con el ión metálico, c) benzotiazolina, y d) el ión metálico. Por supuesto todos los blancos en las mismas condiciones que el ensayo de la benzotiazolina con el ión metálico.

En cada caso se procedió a la observación de las reacciones visualmente y mediante iluminación con luz ultravioleta (de 360 y 245 nm).

Reaccionabilidad

Las reacciones observadas y sus sensibilidades expresadas en concentración límite, las hemos reunido en la Tabla 7.2 .

En ninguno de los medios ensayados se originan compuestos fluorescentes.

Tabla 7.2

Reaccionabilidad de la 2-(2-tienil)benzotiazolina
frente a iones inorgánicos. Extracción en cloroformo

Cation	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Ag(I)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:200.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:330.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:330.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:250.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:2'5.10 ⁶)
Pb(II)	————	————	f.a. Incol. f.o. Naran. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Naran. (1: 10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Naran. (1: 2.10 ⁶)
Hg ₂ (II)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:330.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:750.000)
Tl(I)	————	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:66.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:100.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:250.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:500.000)
Hg(II)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:750.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1 : 10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:2.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:1'1.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:10 ⁶)
Tl(III)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:200.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:200.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:250.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:3'3.10 ⁶)
Bi(III)	————	————	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:200.000)	f.a. Incol. f.o. Naran. (1:10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Naran. (1:1'5.10 ⁶)

Tabla 7.2 (Continuación)

Cation	pH 1 - 3	pH 3 - 5	pH 5 - 7	pH 7 - 9	pH 9 - 12
Cu(II)	_____	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:750.000)	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:1'2.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:2'5.10 ⁶)
Cd(II)	_____	_____	f.a. Incol. f.o. Anaran. (1:2.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Anaran. (1:1'3.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Anaran. (1:10 ⁶)
Se(IV)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:25.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:10.000)	_____	_____	_____
Pd(II)	f.a. Incol. f.o. Naran. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Naran. (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Rojo (1:2.10 ⁶)
Os(VIII)	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:2.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:10 ⁶)	_____	_____	_____
Rh(III)	_____	_____	_____	_____	f.a. Incol. f.o. Pardo (1:330.000)
Sb(III)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:25.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:25.000)	f.a. Incol. f.o. Amar. (1:25.000)	_____	_____
Co(II)	_____	_____	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:500.000)	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:2.10 ⁶)
Ni(II)	_____	_____	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:2'5.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:2'5.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Rojo (1:500.000)
Zn(II)	_____	_____	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:5.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Rojizo (1:5.10 ⁶)	f.a. Incol. f.o. Rojo (1:10 ⁷)

7.1.3. COMENTARIOS

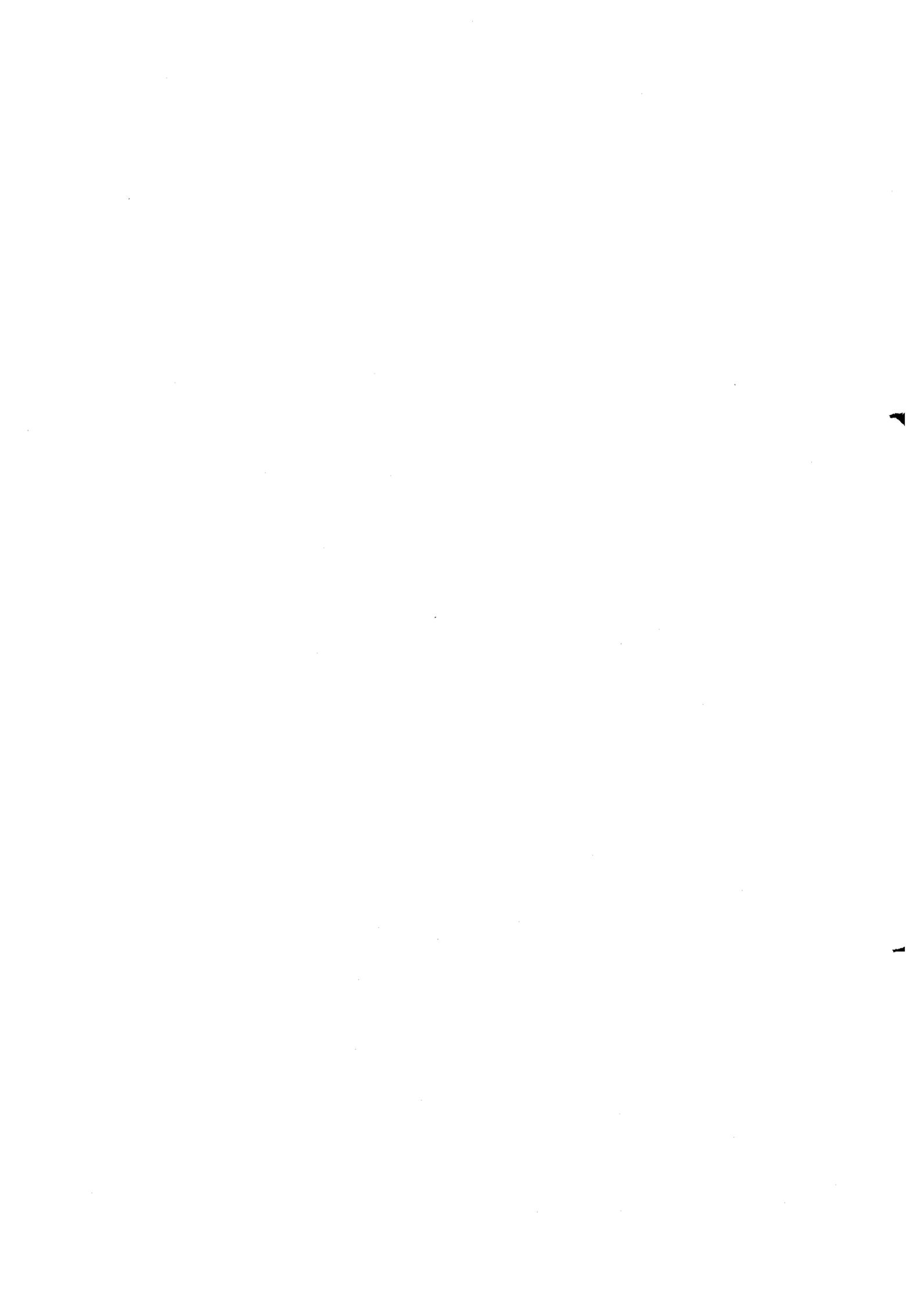
A la vista de las reacciones encontradas creemos oportuno hacer las siguientes puntualizaciones:

1. Que la reaccionabilidad de la 2-(2-tienil)benzotiazolina es muy-similar a las de otras benzotiazolinas y en especial a la 2(2-piridil)benzotiazolina (249).

2. Que, como era presumible, la 2-(2-tienil)benzotiazolina muestra una especial "afinidad" hacia aquellos iones metálicos que forman sulfuros-muy insolubles (Ag, Hg(II), Pb(II), Cd, Zn, etc.).

3. Teniendo en cuenta que los complejos formados lo son de la forma tautómera, es decir de la base de Schiff, desprotonada (afirmación evidente en medios básicos pero que hay que aceptar con algunas reservas en medios -ácidos en donde el ligando podría ser la forma desprotonada de la benzotiazolina) la comparación con la reaccionabilidad encontrada para la N-2-hidroxifenil-2-tienilmetilenimina pone de manifiesto sino una mayor selectividad, como se esperaba que produjese el cambio del átomo de O por el de S, sí al menos sensibilidades más altas.

4. Finalmente, creemos que deben destacarse muy especialmente las reacciones con Zn(II) por su elevada sensibilidad ($1:10^7$), y con Os(VIII) - ($1:2,0 \cdot 10^6$) y Hg(II) por el medio tan ácido en que se dan.



Capítulo 8

ESTUDIO DEL REORDENAMIENTO 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA-

- N-2-MERCAPTOFENIL-2'-TIENILMETILENIMINA

INDUCIDO POR IONES METALICOS.

SINTESIS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS DE Zn(II),

Cd(II), Hg(II) y Pb(II)



En el presente Capítulo se estudia el reordenamiento de la 2-(2-tienil)benzotiazolina inducido por los iones metálicos Zn, Cd, Hg(II) y Pb(II). Se describen los diversos métodos empleados en la preparación de los complejos sólidos, y se procede a la identificación de los mismos por las técnicas habituales, así como al estudio de algunas de sus propiedades.

8.1. PARTE EXPERIMENTAL

8.1.1. APARATOS Y MATERIAL

Los aparatos y el material utilizados en la síntesis y estudio de los complejos son los mismos que hemos citado en el Capítulo 5.

8.1.2. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS

Bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmetilenimina)-Zn(II)

Sobre una disolución de 0,25 g (1,14 mmol) de 2-(2-tienil)benzotiazolina en 20 ml de etanol se agrega de forma lenta y con agitación continua una disolución de 0,11 g (0,5 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 15 ml de etanol. La disolución que inicialmente es ligeramente amarillenta adquiere un color rojo intenso tras la adición del ión metálico, e inmediatamente comienza a depositarse un precipitado del mismo color. Continuamos agitando durante unos minutos más y después se deja reposar el precipitado durante 30 min. A continuación se separa el sólido por filtración en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con una mezcla etanol:agua 1:1 v/v y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

El complejo una vez seco tiene color rojo y aspecto cristalino.

Rendimiento: 0,114 g (45,3%).

Análisis elemental

Encontrado: C, 52,70; H, 3,27; N, 5,60; Zn, 13,00. Calculado para $Zn(C_{11}H_8NS_2)_2$:
C, 52,64; H, 3,21; N, 5,58; Zn, 13,02%.

Este complejo puede prepararse también de la siguiente forma: se mezclan 1,12 g (0,01 mol) de 2-tiofencarboxialdehído y 1,25 g (0,01 mol) de o-aminobenzenotiol en 20 ml de etanol, y se calienta a reflujo durante cinco minutos. A continuación se agrega una disolución de 1,1 g (0,005 mol) de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ en 20 ml de etanol, y se continúa calentando durante 30 minutos más.

Desde el comienzo de la adición de la disolución del ión metálico, se observa la aparición de un precipitado de color rojo.

Una vez enfriada la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtra el precipitado en un crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con una mezcla etanol:agua (1:1 v/v) y se deja secar a vacío sobre $CaCl_2$ y H_2SO_4 .

Rendimiento: 2,1 g (83,66%).

Análisis elemental

Encontrado: C, 52,80; H, 3,34; N, 5,61; Zn, 12,96%

Por último este complejo ha sido preparado condensando 2 ml (0,02 mol) de 2-tiofencarboxialdehído con una suspensión de 0,313 g (~ 0,1 mmol) de bis(o-aminobenzenotiol)-Zn(II), previamente sintetizado (pág.), en 50 ml. de etanol. La suspensión resultante se calienta a reflujo durante seis horas. Una vez enfriada a temperatura ambiente la mezcla de reacción, el precipitado formado, de color rojo, se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava abundantemente con etanol:agua (1:1 v/v) y se deja secar a vacío sobre $CaCl_2$ y H_2SO_4 . Rendimiento: 60%.

Análisis elemental

Encontrado: N, 5,56; Zn, 12,95%.

Acetato bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmetilenimina) Cadmio (II)

Sobre una disolución de 0,23 g (~1 mmol) de 2-(2-tienil)benzotiazolina en 20 ml de etanol, se agrega una disolución de 0,14 g (~0,5 mmol) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de etanol. La disolución adquiere un color naranja intenso y a partir de ella se deposita un precipitado de color amarillo pálido. El precipitado se deja reposar durante 15 min. A continuación se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol:agua 1:1 v/v, y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 . Rendimiento: 49%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 40,10; H, 2,90; N, 3,76; Cd, 31,00. Calculado para $\text{Cd}_2(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2(\text{CH}_3\text{-COO})_2$: C, 40,01; H, 2,66; N, 3,89; Cd, 31,20%.

Este complejo puede sintetizarse también por el método de formación del ligando en presencia del ión metálico. Para ello se mezclan 0,46 g (4,1 mmol) de 2-tiofencarboxialdehído con 0,53 g (4,2 mmol) de o-aminobenzenotiol en 20 ml de etanol, y se calienta la mezcla a reflujo durante cinco minutos. A continuación se añaden 0,82 g (3 mmol) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de etanol, y se sigue calentando durante 20 min más. En este tiempo se forma un precipitado de color amarillo pálido, y una vez enfriada a temperatura ambiente la mezcla de reacción se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol:agua (1:1 v/v) y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 . Rendimiento: 60%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 40,20; H, 2,34; N, 3,80; Cd, 30,9%.

Bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmetilenimina) Cd(II)

Este compuesto ha sido preparado por condensación de 4 g (0,036 mol) de 2-tiofencarboxialdehído con una suspensión de 0,5 g (1,4 mmol) de bis(o-aminobenzenotiol) Cd(II) en 40 ml de etanol. La suspensión resultante se ca -

lenta a reflujo durante 8 h. El compuesto formado, de color naranja intenso, se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

El complejo seco es cristalino y de color naranja. Rendimiento: 62%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 48,23; H, 2,84; N, 4,96; Cd, 21,00. Calculado para $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$:
C, 48,13; H, 2,94; N, 5,10; Cd, 20,47%.

Bis (N-2-tiofenil-2'-tienilmetilenimina) Hg(II)

Se calienta a reflujo durante una hora una mezcla de 0,22 g (~2 mmol) de 2-tiofencarboxialdehído, 0,25 g (2 mmol) de o-aminobenzenotiol y 0,32 g (1 mmol) de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ en 50 ml de etanol.

El precipitado formado se separa por filtración en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol y agua y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

El complejo seco es cristalino y de color amarillo. Rendimiento 3,83 g (60%).

Análisis elemental

Encontrado: C, 42,00; H, 2,63; N, 4,40. Calculado para $\text{Hg}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$: C, 41,5;
H, 2,53; N, 4,4%.

Este complejo puede sintetizarse también mediante la condensación de 1,5 g (13,4 mmol) de 2-tiofencarboxialdehído con una suspensión de 0,5 g (1,1 mmol) del complejo de la amina bis (o-aminobenzenotiol) Hg(II), previamente sintetizado (pág.), en 50 ml de etanol. Tras calentar a reflujo durante 30 min. se logra un 100% de rendimiento (total transformación del complejo de la amina).

Análisis elemental

Encontrado: C, 41,8; H, 2,59; N, 4,40%

Bis (N-2-tiofenil-2'-tienilmetilenimina) Pb(II)

Se mezclan 1,1 g (9,8 mmol) de 2-tiofencarboxialdehido con 1,2 g (9,6 mmol) de o-aminobencenotiol en 30 ml de etanol, y se calienta a reflujo durante cinco minutos. Sobre la mezcla anterior se añade una disolución de 1,86 g (4,9 mmol) de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de etanol:agua (5:1 v/v) y se continúa calentando durante 30 minutos más. La adición del catión provoca la inmediata aparición de un precipitado de color anaranjado. Una vez enfriada a temperatura ambiente la mezcla de reacción, se filtra el precipitado en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava abundantemente con una mezcla hidroalcohólica (1:1) y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 . Rendimiento: 60,5%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 40,76; H, 2,64; N, 4,35; Pb, 32,73. Calculado para $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$:
C, 41,04; H, 2,50; N, 4,35; Pb, 32,18%.

Acetato bis (N-2-tiofenil-2'-piridilmetilenimina) Pb(II)

Se mezcla 1,6 g (~15 mmol) de 2-piridincarboxialdehido recién destilado con 1,9 g (~15 mmol) de o-aminobencenotiol en 20 ml de etanol, y se calienta a reflujo la mezcla durante 10 min. A continuación se agrega una disolución de 4,8 g (~13 mmol) de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 35 ml de etanol:agua (5:1 v/v) y se continúa calentando durante una hora más.

La mezcla de reacción, de color rojo oscuro, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, y posteriormente se guarda en refrigerador a 5°C durante varias horas. Durante este tiempo se deposita un sólido de color rojo.

El precipitado se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol y agua y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

El complejo seco es cristalino y de color rojo oscuro. Rendimiento: 61%.

Análisis elemental

Encontrado: N, 6,20; Pb, 46,16. Calculado para $Pb_2(C_{12}H_9N_2S)_2(CH_3-COO)$: -
N, 6,23; Pb, 46,04%.

Bis (N-2-tiolofofenil-2'-piridilmetilenimina) Cd(II)

Sobre una disolución fuertemente alcalina de 0,22 g (~1 mmol) de 2-(2-piridil)benzotiazolina, se añade lentamente y con agitación continua una disolución de 0,16 g (0,52 mmol) de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en 10 ml de etanol.

El complejo precipita en forma de cristales de color rojo oscuro a partir de la disolución del mismo color.

El complejo se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol y agua abundantemente, y se deja secar a vacío sobre $CaCl_2$ y H_2SO_4 . Rendimiento: 62%.

Análisis elemental

Encontrado: N, 10,20; Cd, 21,12. Calculado para $Cd(C_{12}H_9N_2S)_2$: N, 10,39; -
Cd, 20,85%.

Acetato bis (N-2-tiolofofenil-2'-piridilmetilenimina) Cd(II)

Se mezclan 0,8 g (7,5 mmol) de 2-piridincarboxialdehído recién destilado y 0,94 g (7,5 mmol) de o-aminobencenotiol en 20 ml de etanol, y se calienta a reflujo durante 30 min. Sobre la mezcla anterior se añade una disolución de $Cd(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$ en 35 ml de etanol:agua (6:1 v/v). Casi inmediatamente se observa la formación de un precipitado de color amarillo.

Tras continuar calentando durante 30 minutos más se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

El precipitado formado se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol y agua y se deja secar a vacío sobre $CaCl_2$ y H_2SO_4 .

El complejo seco es cristalino y de color amarillo. Rendimiento: 61,5%.

Análisis elemental

Encontrado: N, 7,8; Cd, 31,76. Calculado para $\text{Cd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{-COO})_2$:
N, 7,88; Cd, 31,64 %.

Cloro 2-(2-piridil)benzotiazolato Cd(II)

Se mezclan 0,80 g (7,5 mmol) de 2-piridincarboxialdehído recién destilado con 0,94 g (7,5 mmol) de o-aminobencenotiol en 60 ml de etanol, y se calienta a reflujo durante 10 min.

Sobre la mezcla anterior se añade una disolución de 1,50 g (7,45 mmol) de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de agua, y continuamos calentando durante 15 minutos más.

Desde el comienzo de la adición de la disolución de Cd(II) se forma un precipitado de color amarillo naranjá.

El precipitado formado se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con etanol y agua y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

Rendimiento: 83%.

Análisis elemental

Encontrado: N, 7,70; Cd, 31,80. Calculado para $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S})\text{Cd-Cl}$: N, 7,76; -
Cd, 31,12%.

Bis (o-aminobenzenotiol) Zn(II)⁽⁺⁾

Sobre una disolución de 2,2 g (0,01 mol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de ácido acético glacial: agua (1:1 v/v), se añaden 4 ml de o-aminobenzenotiol disueltos en 70 ml de ácido acético glacial. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 10 minutos.

El complejo, de color blanco, que cristaliza a partir de la disolución en caliente, se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con metanol y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 . Rendimiento: 97%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 46,50; H, 4,03; N, 8,60; Zn, 21,40. Calculado para $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$: C, 45,94; H, 3,86; N, 8,98; Zn, 20,84%.

Espectro IR (Fig. 8.2)

$\nu(\text{N-H})$: 3270, 3040 cm^{-1} ; $\delta(\text{N-H})$ = 1535 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ = 1587, 1465, 1438 cm^{-1} ;
 $\nu(\text{C-N})$ = 1270 cm^{-1} .

Bis (o-aminobenzenotiol) Cd(II)⁽⁺⁾

Sobre una disolución de 1,4 g (5,25 mmol) de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de ácido acético glacial: agua (1:1 v/v) se añaden 2 ml de o-aminobenzenotiol disueltos en 70 ml de ácido acético glacial. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 40 minutos.

Una vez enfriada a temperatura ambiente la mezcla de reacción, el precipitado de color blanco formado se filtra en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con metanol y se deja secar a vacío sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

Una vez seco el complejo es cristalino y de color blanco. Rendimiento: 97,5%.

(+) La síntesis de estos complejos se ha realizado siguiendo el método descrito por Jadamus y col. (212).

Análisis elemental

Encontrado: C, 41,00; H, 3,80; N, 7,90; Cd, 30,80. Calculado para $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$:
C, 39,95; H, 3,35; N, 7,77; Cd, 31,16%.

Espectro IR (Fig. 8.5).

ν (N-H) = 3285, 3160 cm^{-1} ; δ (N-H) = 1555 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1585, 1470, 1435 cm^{-1} ;
 ν (C-N) = 1225 cm^{-1} .

Bis (o-aminobenzenotiol) Hg(II)⁽⁺⁾

Sobre una disolución de 3,20 g (0,01 mol) de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{-COO})$ en 20 ml de ácido acético glacial: agua (1:1 v/v) se añaden 3 ml de o-aminobenzenotiol disueltos en 70 ml de ácido acético glacial. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 10 minutos.

Antes de que la adición de amina sea completa se observa la aparición transitoria de una coloración violeta, seguida de la formación de un precipitado de color amarillo que se disuelve al calentar.

El complejo cristaliza al dejar enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se separa por filtración en crisol de vidrio molido (nº 3), se lava con metanol y se deja secar sobre CaCl_2 y H_2SO_4 .

Una vez seco el complejo es cristalino y de color amarillo. Rendimiento: 98%.

Análisis elemental

Encontrado: C, 32,53; H, 2,96; N, 6,32. Calculado para $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$: C, 32,10; H, 2,69; N, 6,24%.

Espectro IR (Fig. 8.2)

ν (N-H) = 3400, 3205 cm^{-1} ; δ (N-H) = 1560 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1590, 1470, 1440 cm^{-1} ;
 ν (C-H) aromáticos = 3050, 3010 cm^{-1}

(+) La síntesis de este complejo se ha realizado siguiendo el método descrito por Jadamus y col. (212).

8.2. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

En la Tabla 8.1 hemos reunido los valores de conductividad molar de los complejos en estudio, medidos a diferentes tiempos y a 25° C, en dimetilformamida.

Los valores experimentales de la conductividad específica, K , los hemos transformado en valores de conductividad molar, siendo la concentración de complejo en todos los casos 10^{-3} M.

Tabla 8.1

Compuesto	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) en DMF a 25 C				
	0 h	6 h	12 h	24 h	48 h
$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$	1'0	1'4	1'9	2'5	3'0
$\text{Cd}_2(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$ ($\text{CH}_3\text{-COC}$)	2'2	2'3	2'4	2'6	2'8
$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$	0'2	0'3	0'4	0'5	0'5
$\text{Hg}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$	0'9	1'2	1'4	1'7	2'0
$\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$	1'2	1'6	2'0	2'3	2'5

A la vista de los resultados encontrados, y teniendo en cuenta los estudios de Quagliano y col. (174) ya comentados en el Capítulo 5, los complejos que estamos estudiando deben ser considerados como no-electrolitos.

8.3. ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros IR de los complejos, en pastilla de KBr, han sido registrados en un espectrofotómetro Beckman IR 4240, entre 4000 y 250cm^{-1} y a una velocidad de $300\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

8.3.1. RESULTADOS

En las Figs. 8.1, 8.3, 8.4, 8.6 y 8.8 hemos representado los espectros IR de los complejos, y en la Tabla 8.2 hemos reunido las bandas de mayor interés y sus correspondientes asignaciones.

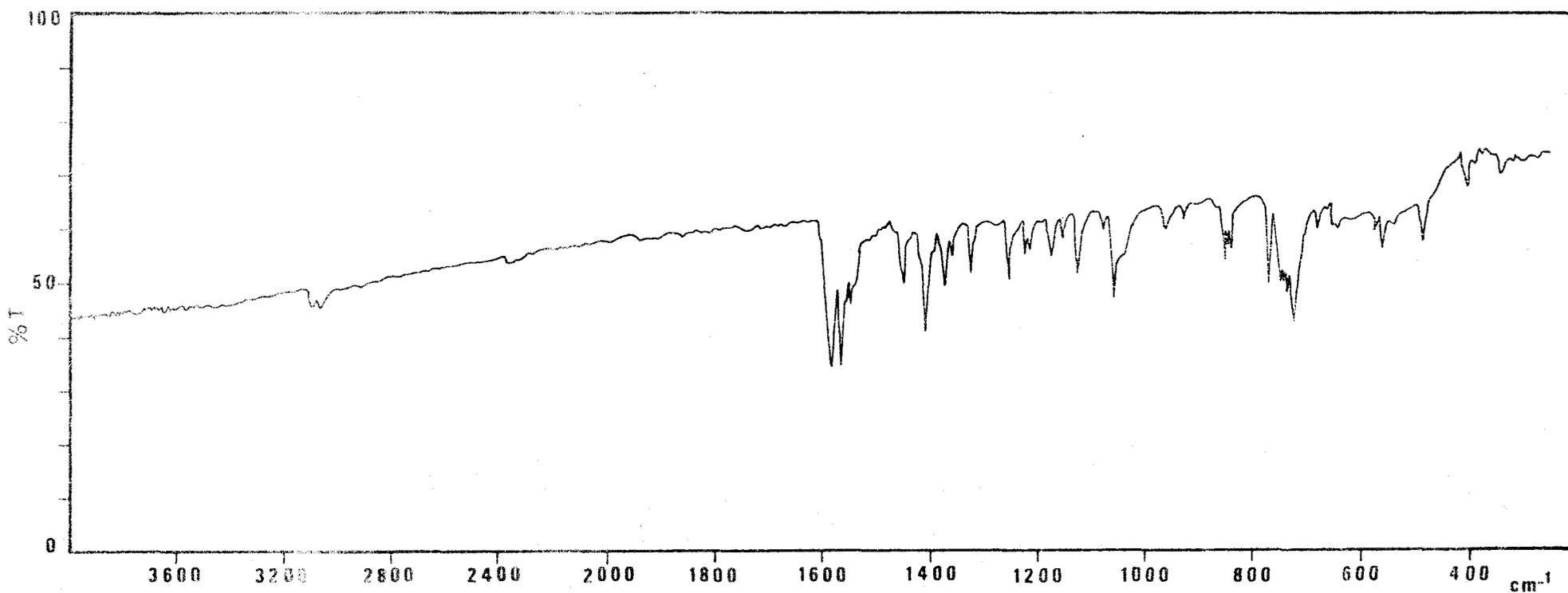


Fig. 8.1.- Espectro IR del complejo Bis (N-2-tiolofofenil-2'-tienilmetylenimina) - Zn(II)

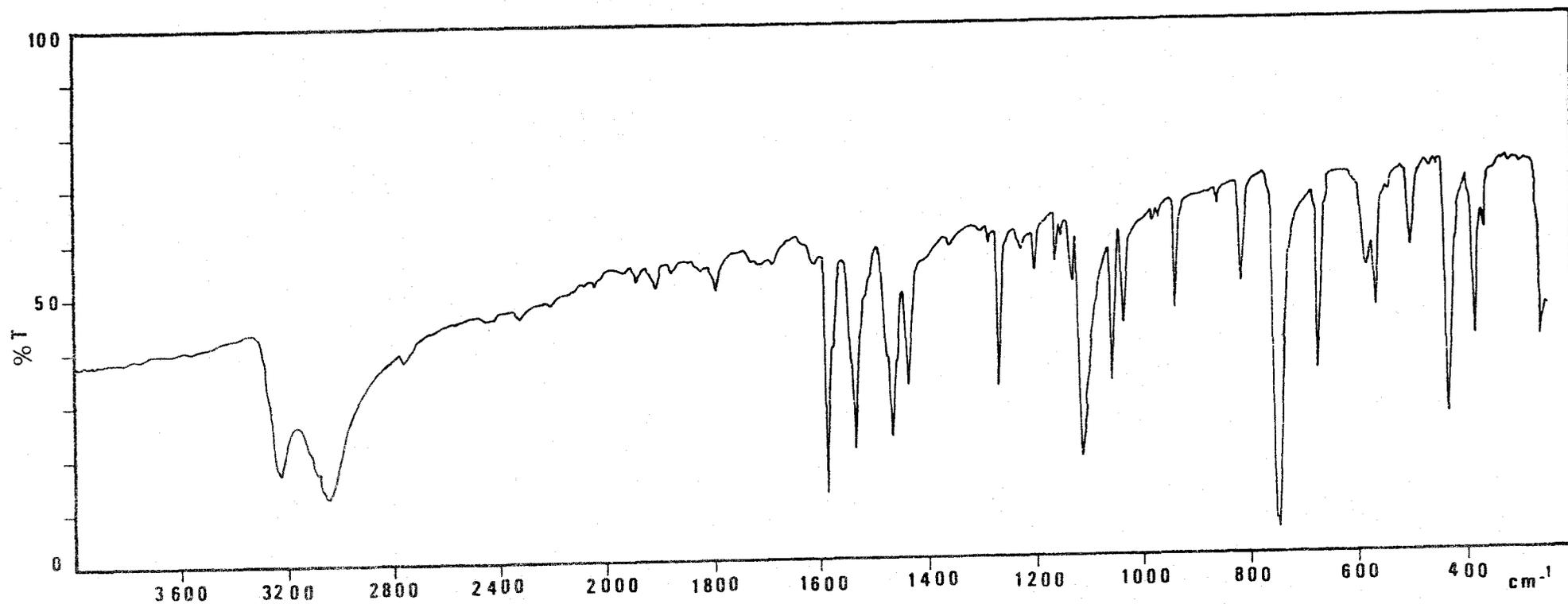


Fig. 8.2 .- Espectro IR del complejo Bis (o-aminobenzenotiol) -.Zn(II)

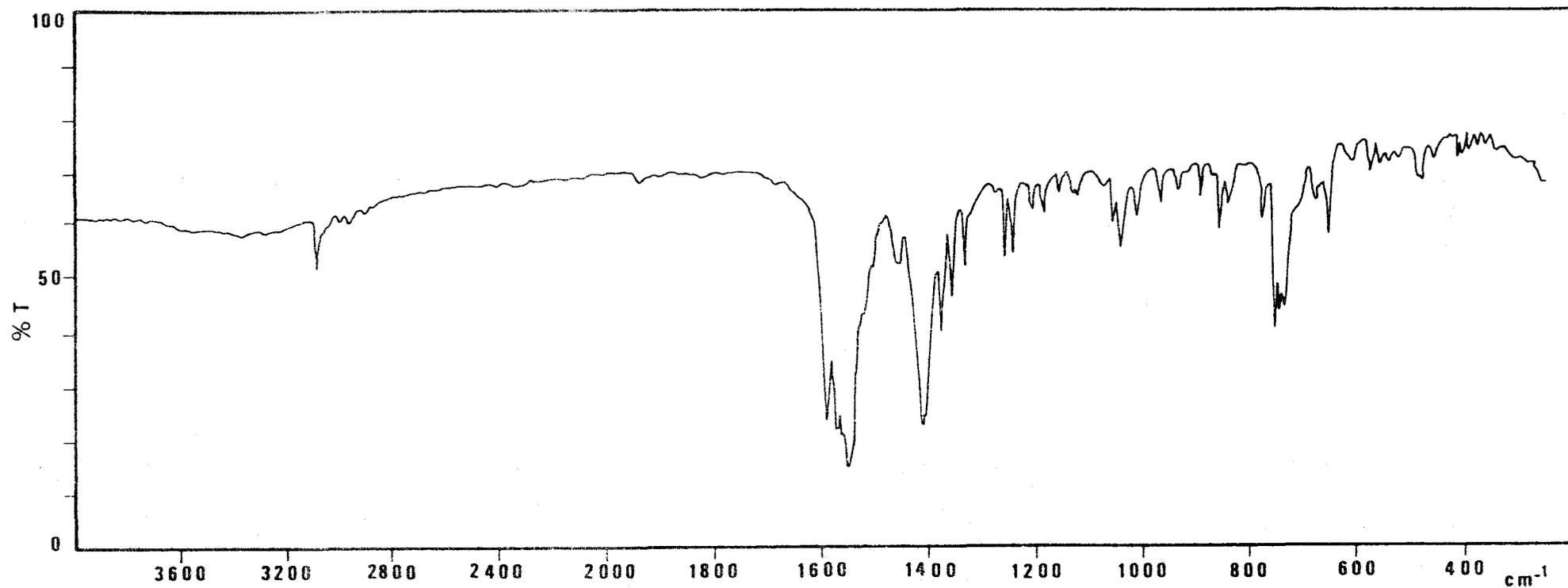


Fig. 8.3 .- Espectro IR del complejo Acetato bis (N-2-tiolfenil-2'-tienilmетенimina) Cadmio(II)

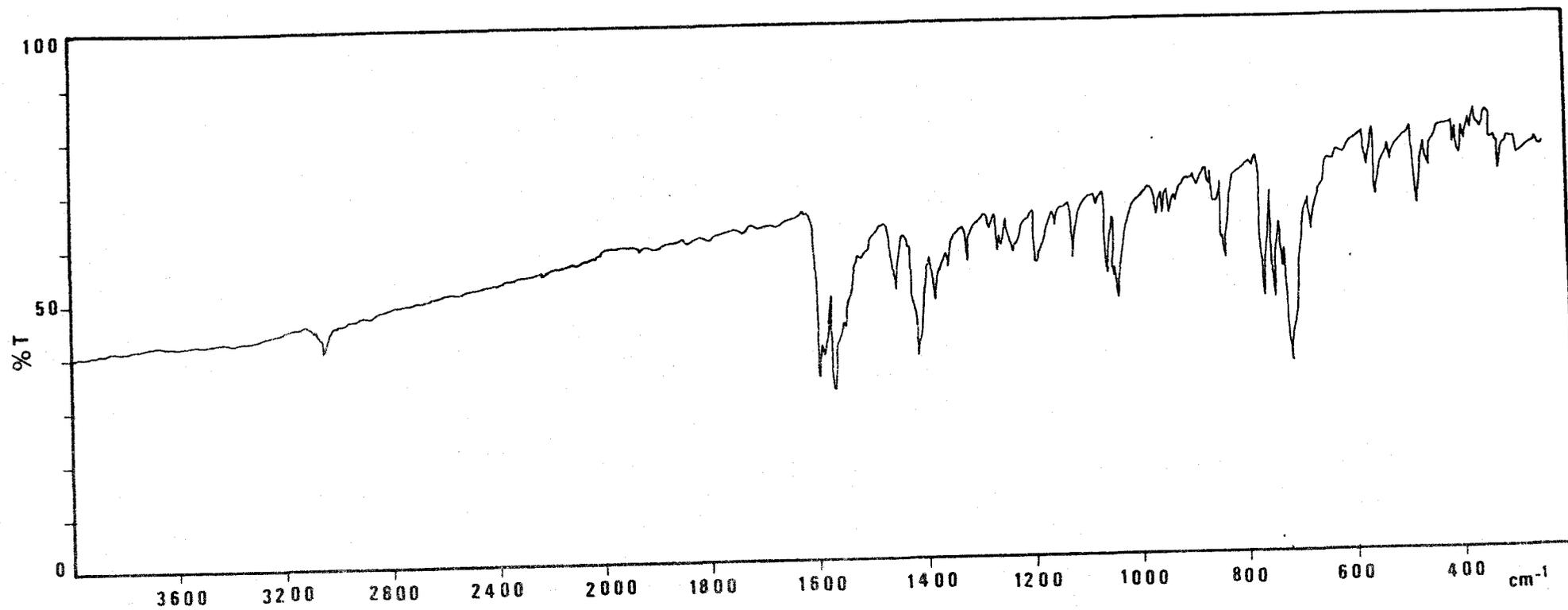


Fig. 8.4 .- Espectro IR del complejo Bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmetilenimina) - Cd(II)

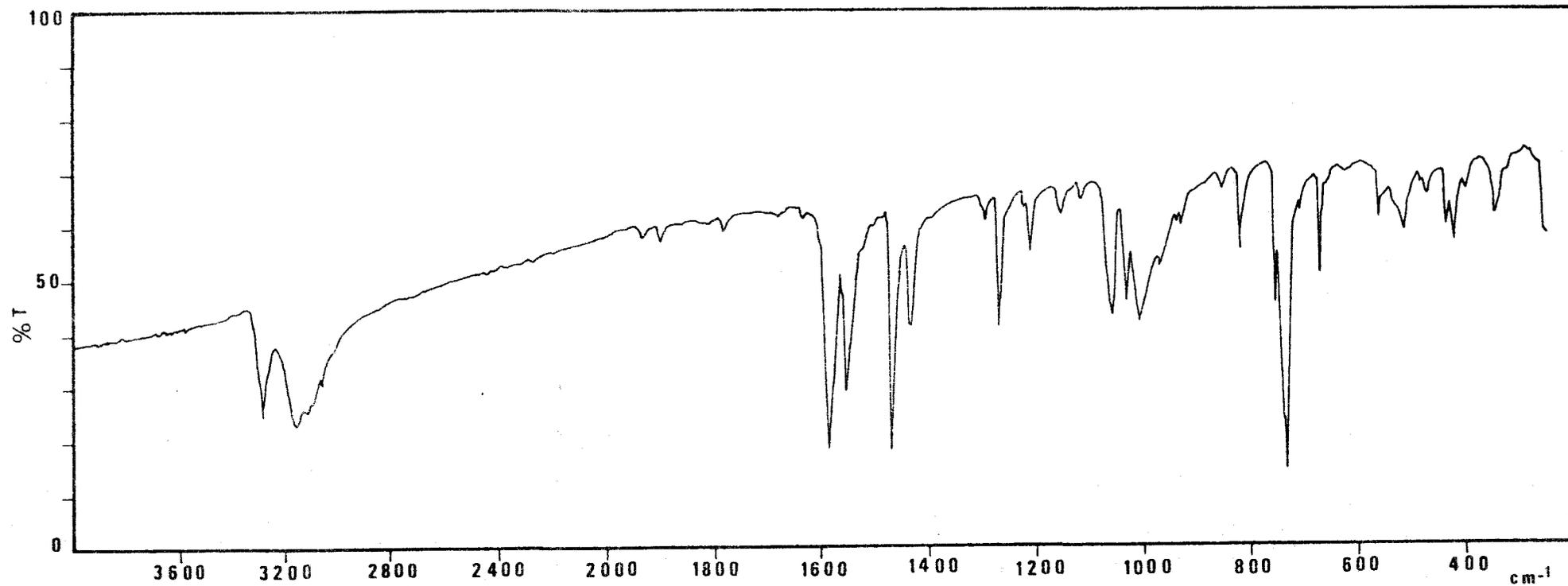


Fig. 8.5 .- Espectro IR del complejo Bis (o-aminobenzenotiol) - Zn(II)

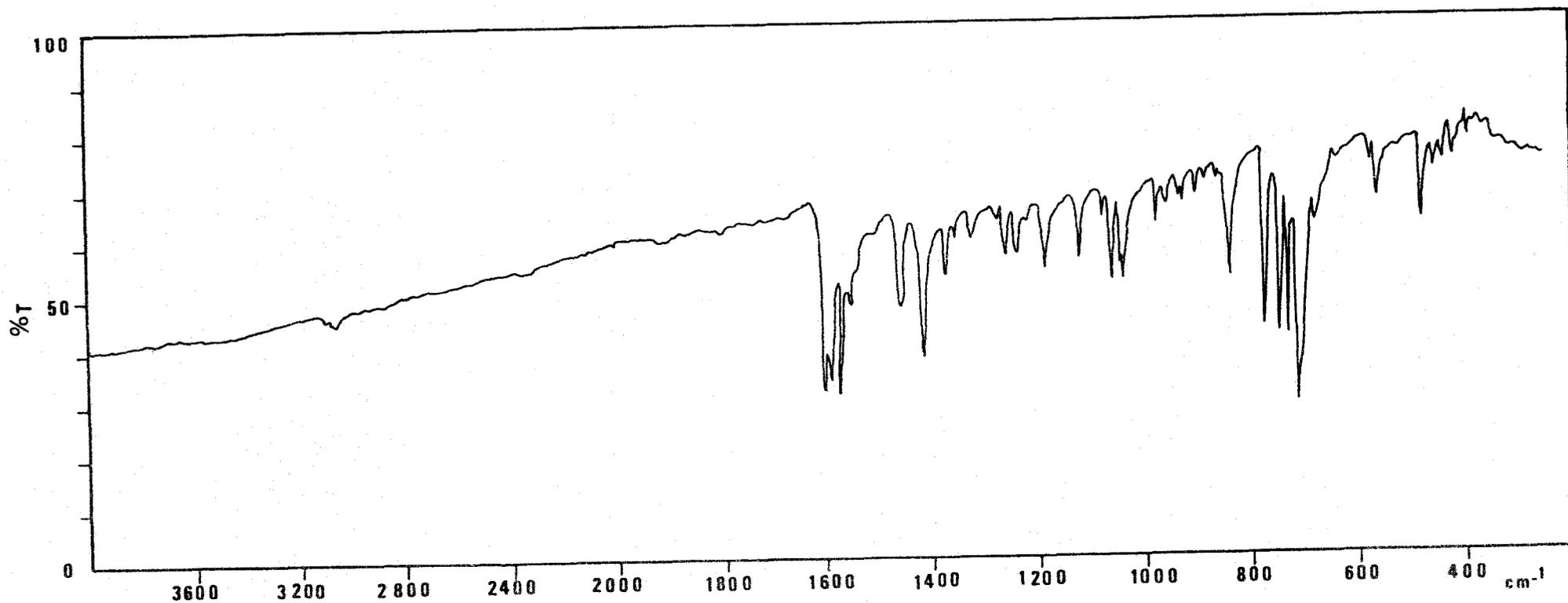


Fig. 8.6 .- Espectro IR del complejo Bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmетенimina) - Hg(II)

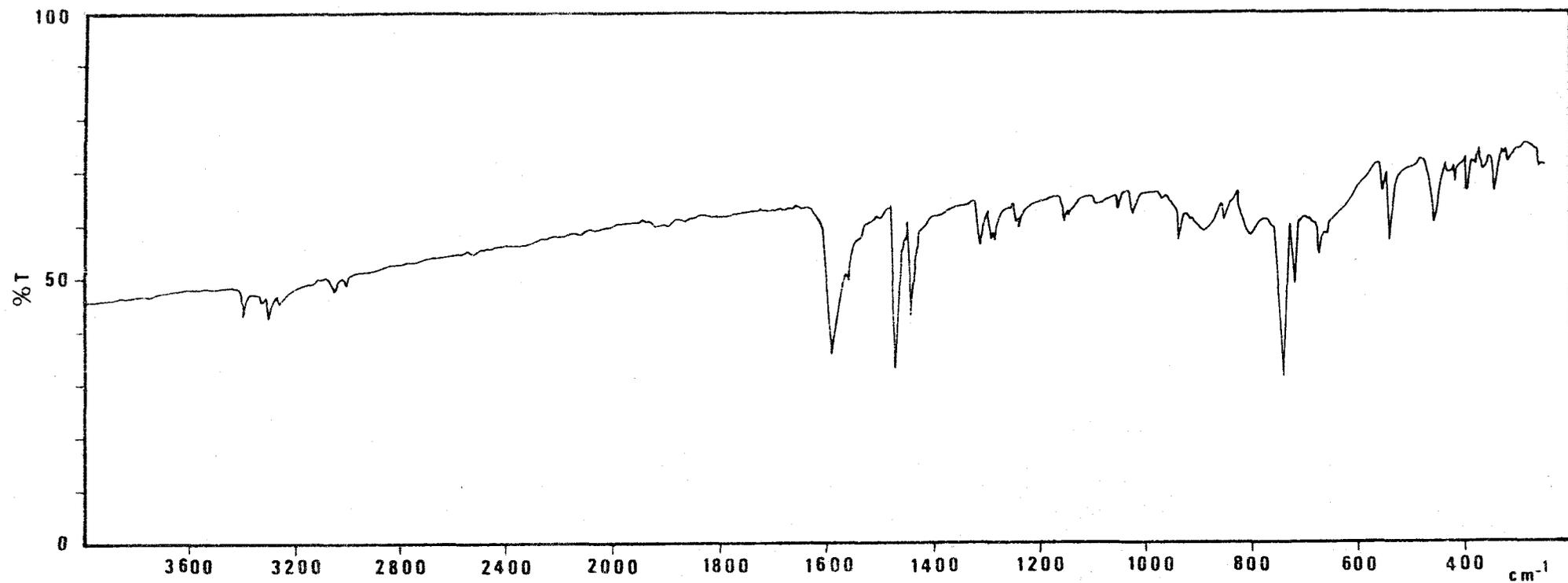


Fig. 8.7 .- Espectro IR del complejo Bis (o-aminobenzenotiol) - Hg(II)

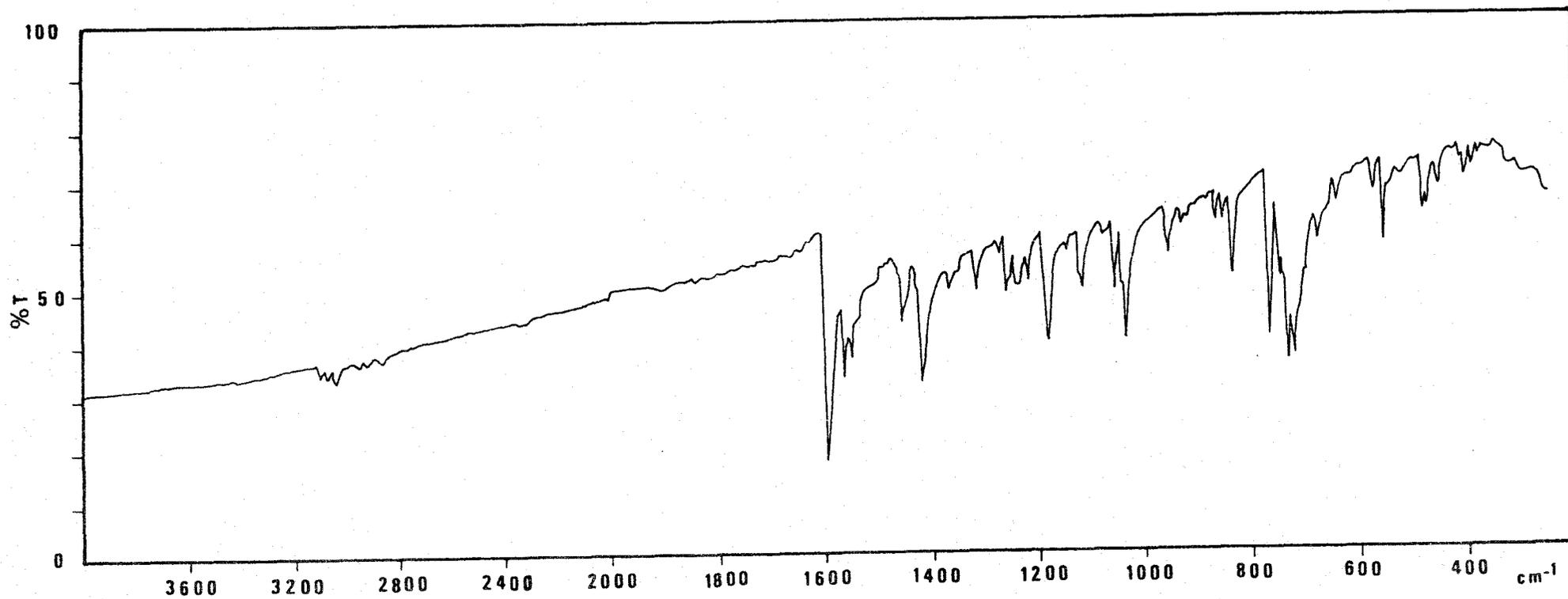


Fig. 8.8 .- Espectro IR del complejo Bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmilenimina) - Pb(II)

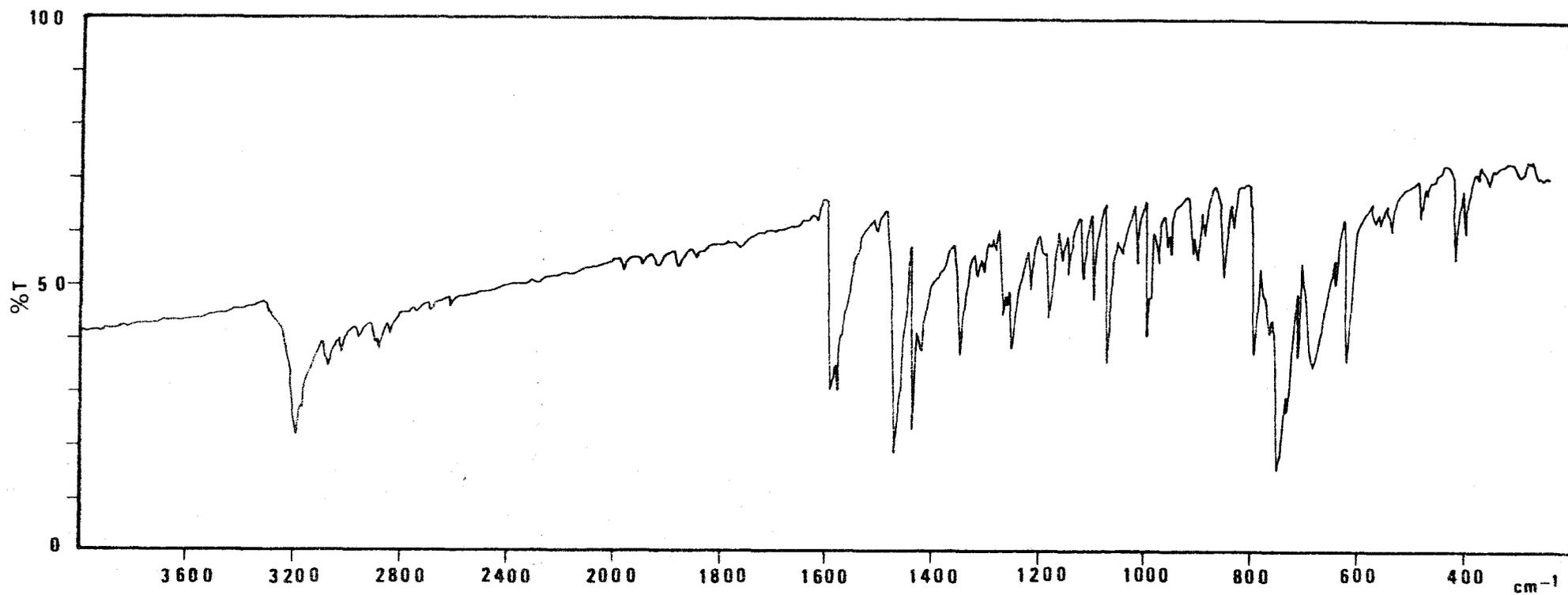


Fig. 8.9 .- Espectro IR de la 2-(2-piridil) benzotiazolina

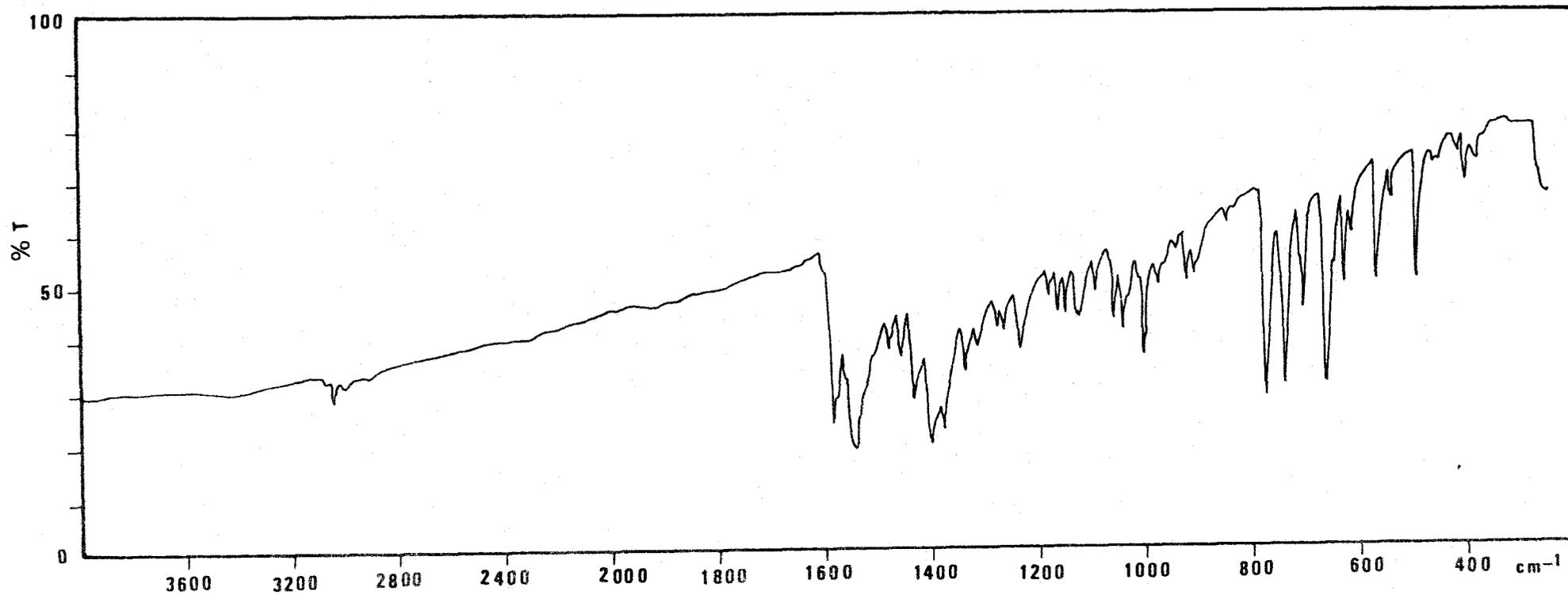


Fig. 8.10 .- Espectro IR del complejo Acetato bis(N-2-tiolofenil-2'-tienilmetilenimina) - Pb(II)

340

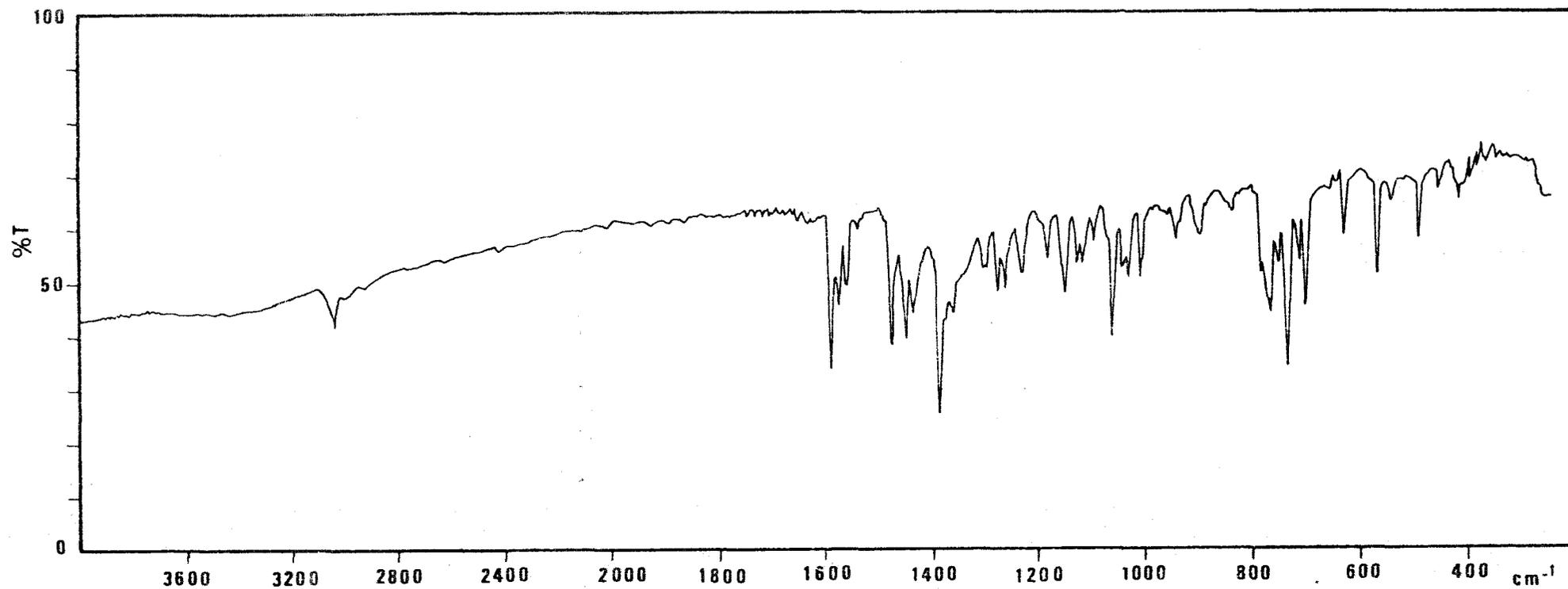


Fig. 8.11 .- Espectro IR del complejo Bis (N-2-tiolofofenil-2'-piridilmetilenimina)- Cd(II)
(Metodo de sintesis en frió)

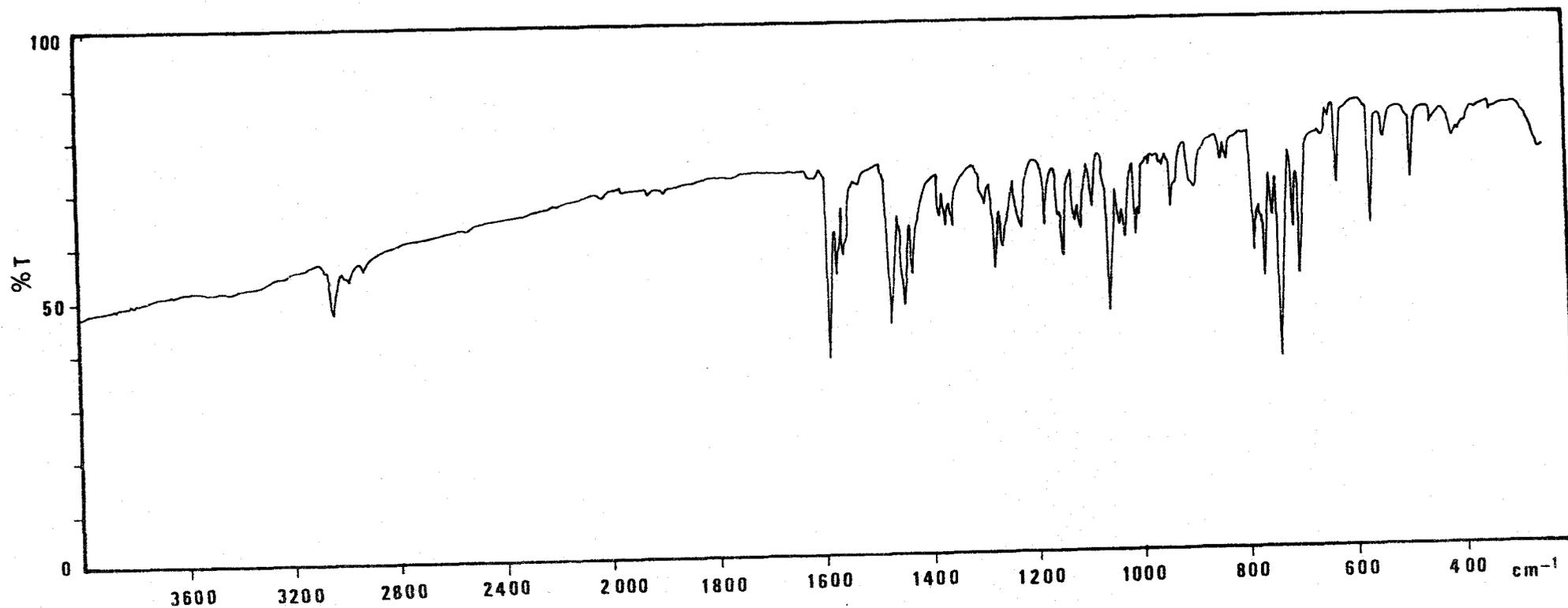


Fig. 8.12 .- Espectro IR del complejo Bis (N-2-tiolofenil-2'-piridilmetilenimina)- Cd(II)
(Metodo de sintesis en caliente : Mezcla de disoluciones alcoholicas de 2-(2-piridil)ben-
zotiazolina y Cd(II) y calentamiento a reflujo durante 30 min)

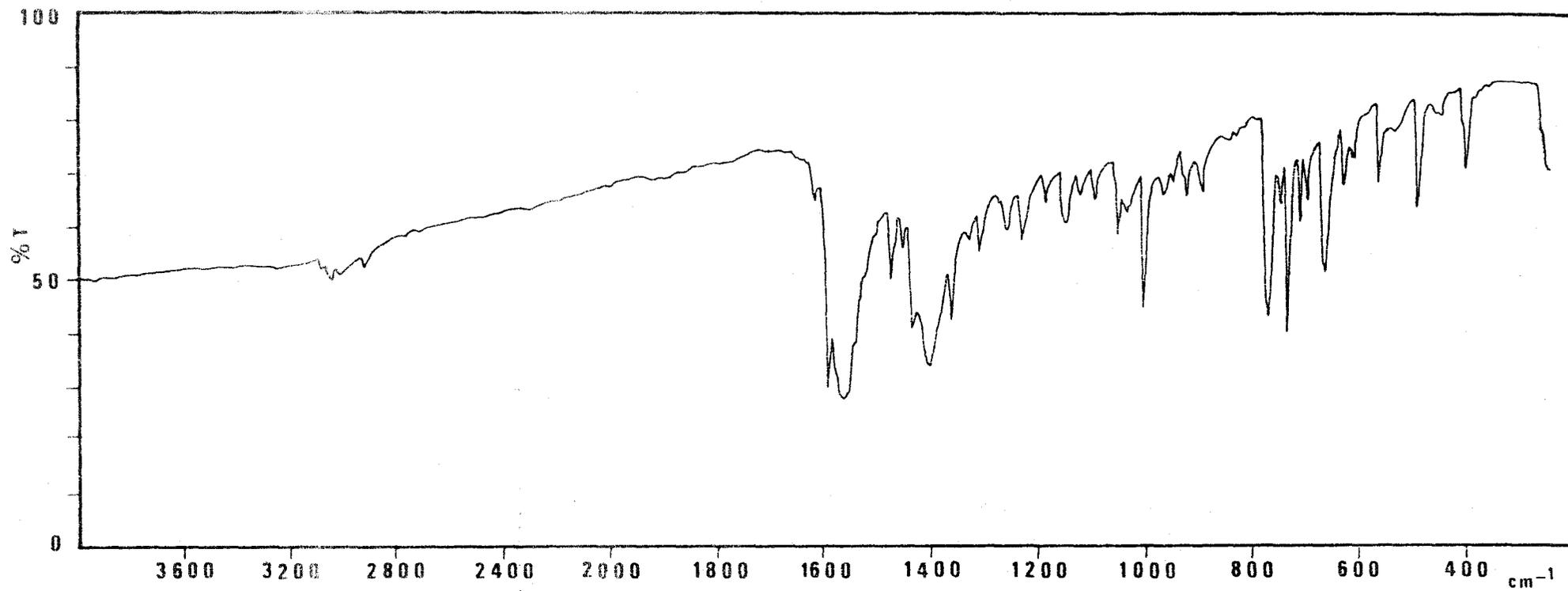


Fig. 8.13 .- Espectro IR del complejo Acetato bis(N-2-tiofenil-2'-piridilmetilenimina) - Cd(II)

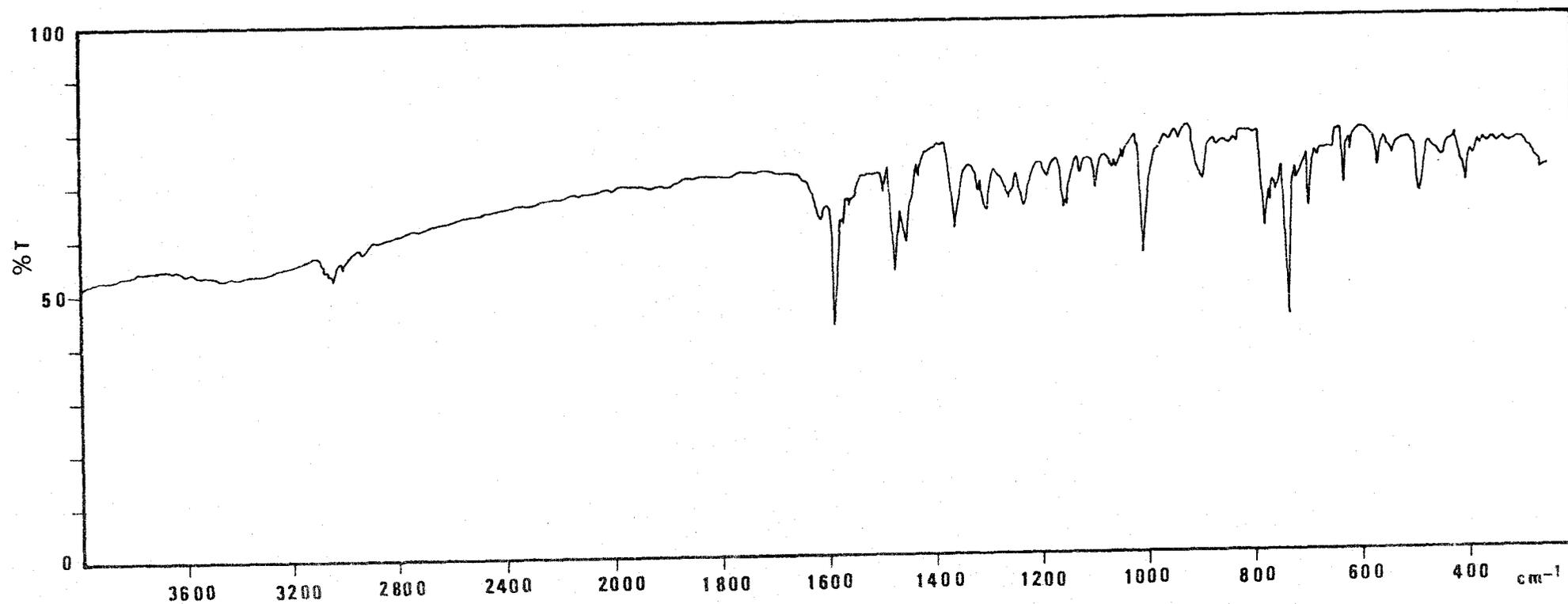


Fig. 8.14 .-- Espectro IR del complejo Cloro 2-(2-piridil)benzotiazolato- Cd(II)

Tabla 8.2

Bandas de absorción IR^{a,b}

Complejo	ν (N-H)	ν (C-H) arom.	ν (C=N) y ν (C=C) arom.			ν (C=O)	(C-O)	ν (C-S-C)
Zn(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	—	3090(w)	3065(w)	1585(s)	1566(s)	1557(sh)	—	—
				1548(w)				
C ₂₄ H ₁₉ N ₂ O ₂ S ₄ Cd ₂	—	3090(w)		1589(w)	1570(w)	1548(s,b)	1410(s,b)	—
Cd(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	—	3060(w)		1598(s)	1589(w)	1569(s)	—	—
				1550(w)				
Hg(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	—	3070(vw)	3050(w)	1603(s)	1590(m)	1568(s)	—	—
				1550(w)				
Pb(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	—	3080(w)	3040(w)	1596(s)	1566(m)	1551(w)	—	—

a: La posición de las bandas está dada en cm⁻¹

b: s= fuerte , m= media , sh= hombro , b= ancha , w= débil , vw= muy débil

8.4. ESPECTROS ELECTRONICOS

En la Fig. 8.15 hemos representado los espectros de absorción de los complejos en DMF, y en la Tabla 8.3 hemos reunido las características más importantes de dichos espectros.

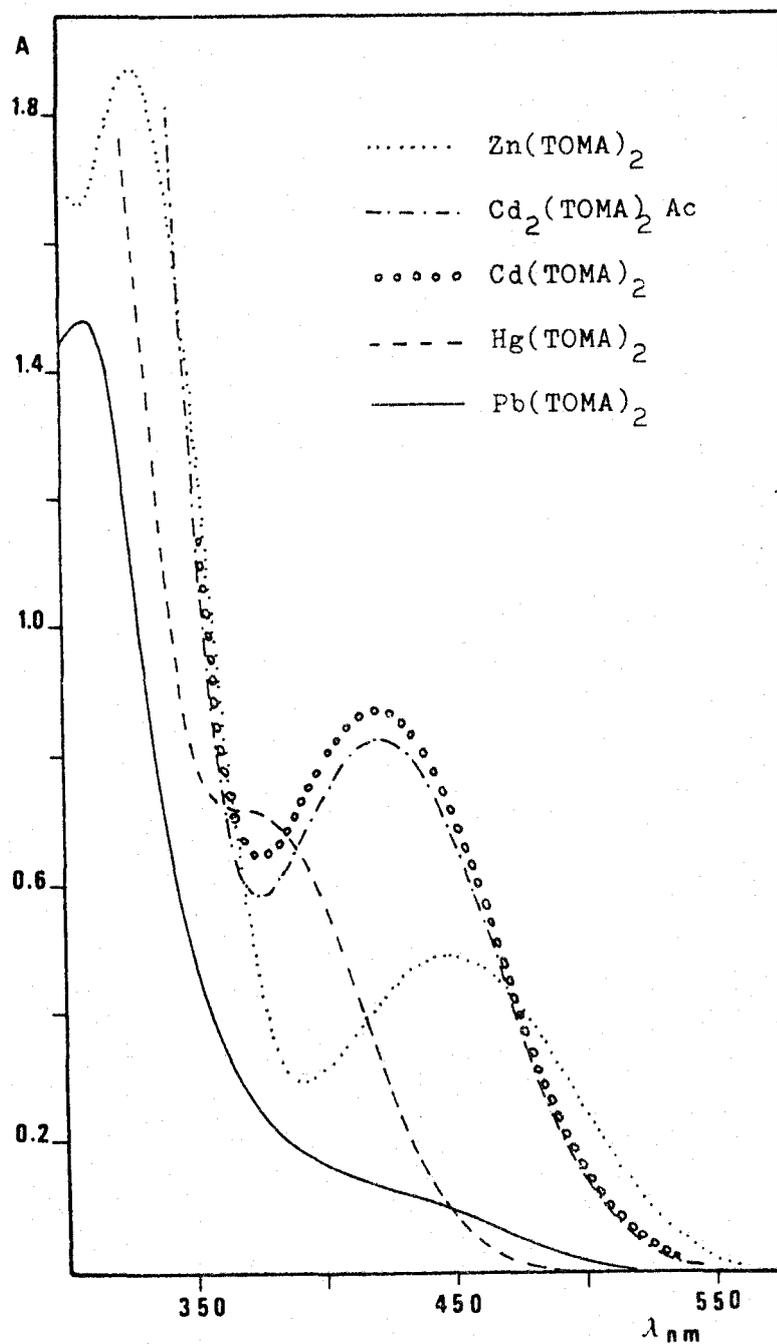


Fig. 8.15

Tabla 8.3

Complejo	λ max	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Zn(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	449	5400
Cd ₂ (C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂ (CH ₃ -COO)	426	4850
Ca(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	420	4600
Hg(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	365	6300
Pb(C ₁₁ H ₈ NS ₂) ₂	425	1600

Los espectros electrónicos de los complejos muestran una sola banda en la región visible (Fig. 8.15, Tabla 8.3) atribuible a transiciones electrónicas que implican el doble enlace del grupo azometina (52, 215, 255, 256).

8.5. ANALISIS TERMICO

8.5.1. CONDICIONES OPERATORIAS

En la realización de los análisis termogravimétrico y térmicodiferencial se emplearon crisoles de aluminio de ~0,28 g de peso, conteniendo aproximadamente 10 mg de muestra.

Se trabajó siempre en atmósfera estática de aire, y como material de referencia en ATD se utilizó alúmina calcinada a 1000°C.

En las Figs. 8.16, 8.17 y 8.18 se han representado las curvas TG y ATD correspondientes a los complejos estudiados. Al pié de dichas figuras hemos indicado las condiciones en que se realizaron los análisis.

8.5.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los cuatro complejos analizados son térmicamente estables hasta una temperatura algo superior a 200°C . A partir de esa temperatura tiene lugar una rápida-descomposición del complejo que se traduce en una gran pérdida de masa en la curva TG. En esta zona de temperaturas los complejos de Cd y el de Pb presentan un exotérmico acusado, mientras que el complejo de Zn presenta dos efectos exotérmicos próximos y un efecto endotérmico intermedio.

Todos los complejos presentan un acusado efecto exotérmico final entre 530 y 580°C acompañado de una fuerte pérdida de masa, que corresponde a su combustión. A partir de 600°C el residuo está constituido por el óxido del metal, térmicamente estable.

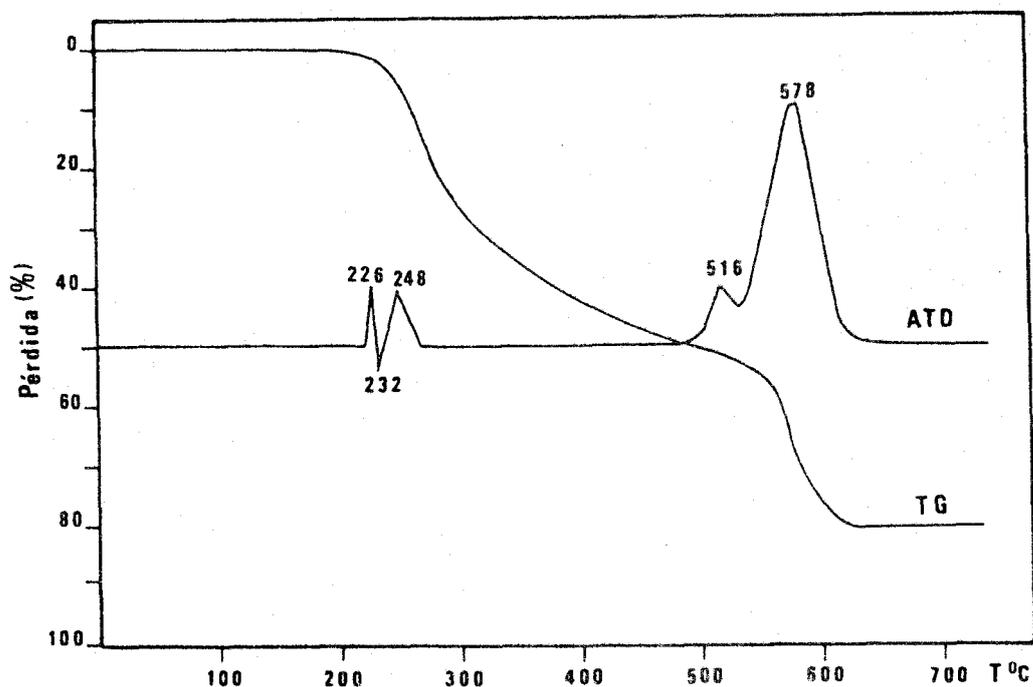


Fig. 8.16 .- Complejo $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$. Velocidad de calentamiento, 7 C/min ; Sensibilidad, 250 V

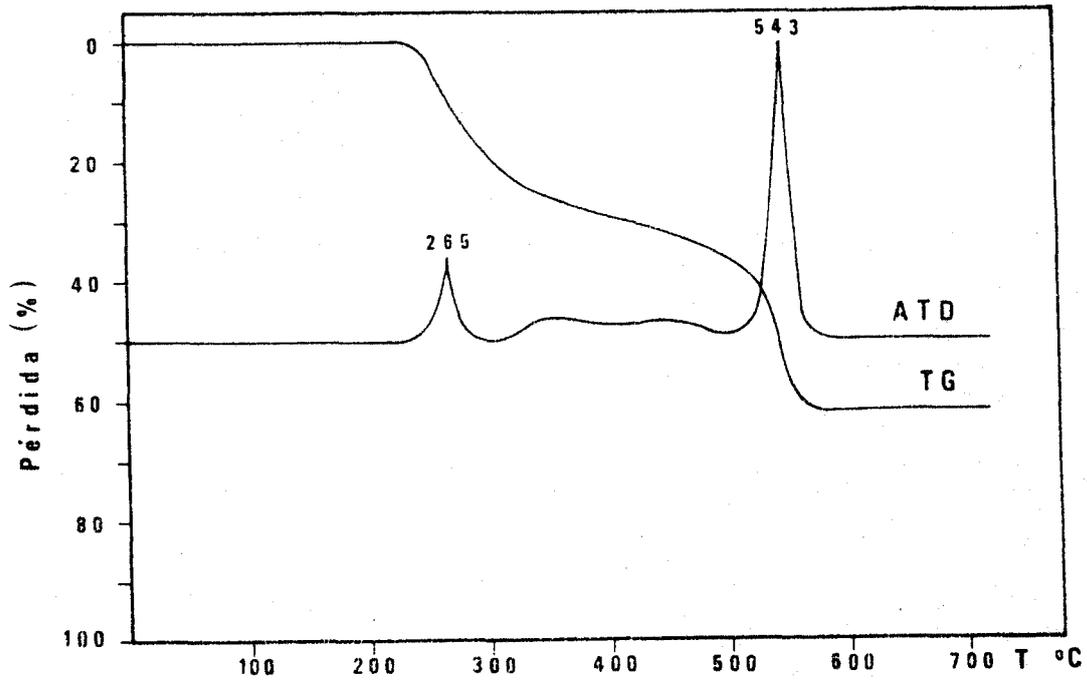


Fig. 8.17 .- Complejo $\text{Cd}_2(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)(\text{CH}_3\text{COO})$.
 Velocidad de calentamiento, 7 °C/min ; Sensibilidad, 250 V

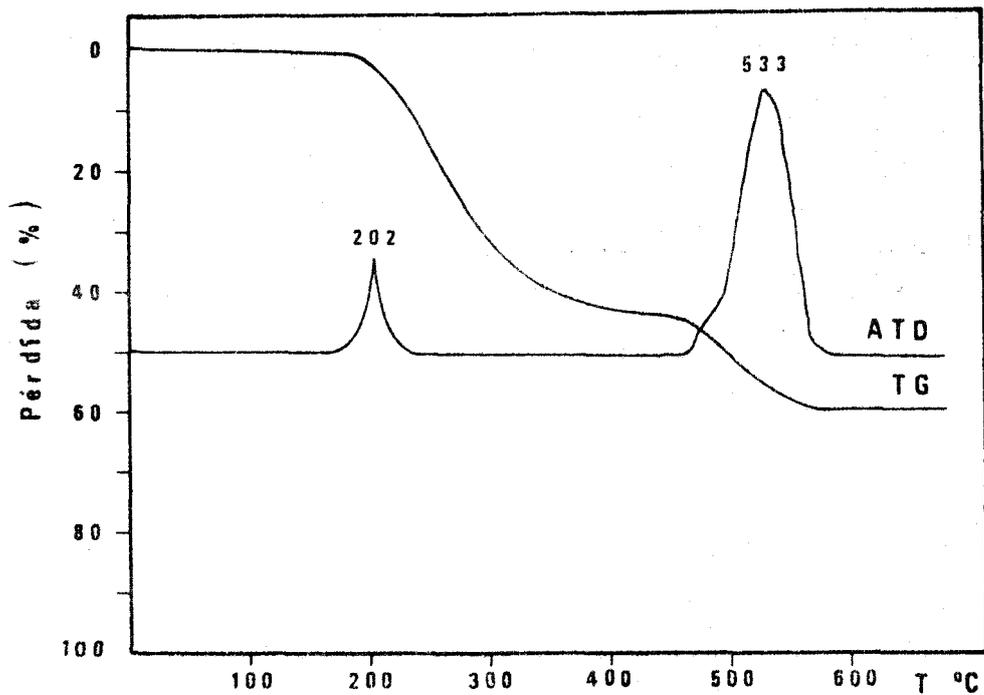


Fig. 8.18 .- Complejo $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$. Velocidad de calentamiento, 7 °C/min ; Sensibilidad, 250 V

8.6. ESPECTROS DE RMN

De los complejos sintetizados a partir de la 2-(2-tienil)benzotiazolina solamente $Zn(C_{11}H_8NS_2)_2$, $Cd(C_{11}H_8NS_2)_2$ y $Hg(C_{11}H_8NS_2)_2$ son lo suficientemente solubles como para poder registrar sus espectros de RMN.

Los espectros de RMN se han realizado en Cl_3CD (los complejos de Zn y Hg) o DMS (el de Cd) y utilizando TMS como referencia interna. Dichos espectros los hemos representado en las Figs. 8.19, 8.20 y 8.21.

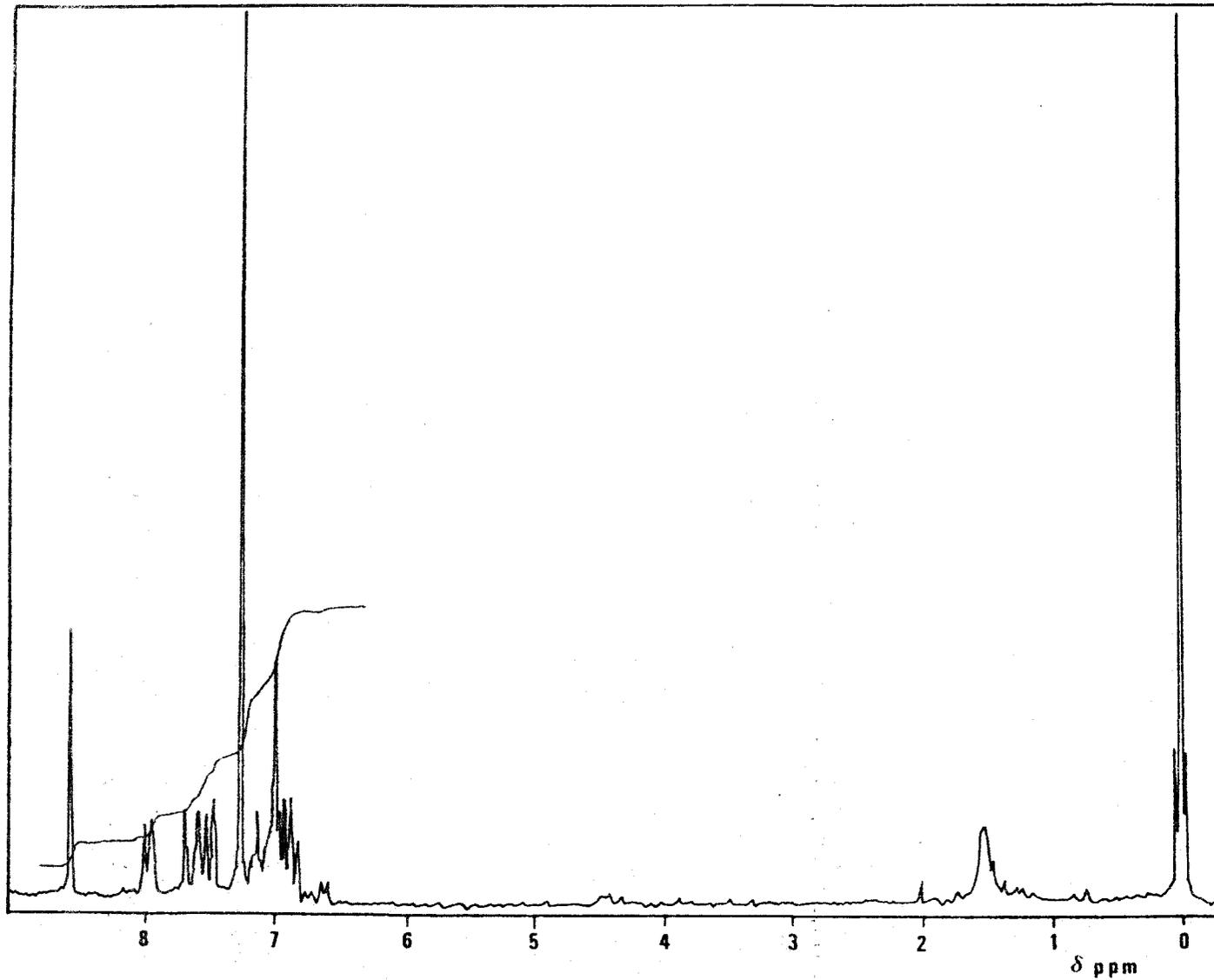


Fig. 8.19 .- Espectro de RMN del complejo Bis (N-2-tiolofenil-2'-tienilmilenimina)-Zn(II)
(Disolvente, Cl_3CD ; Referencia interna, TMS)

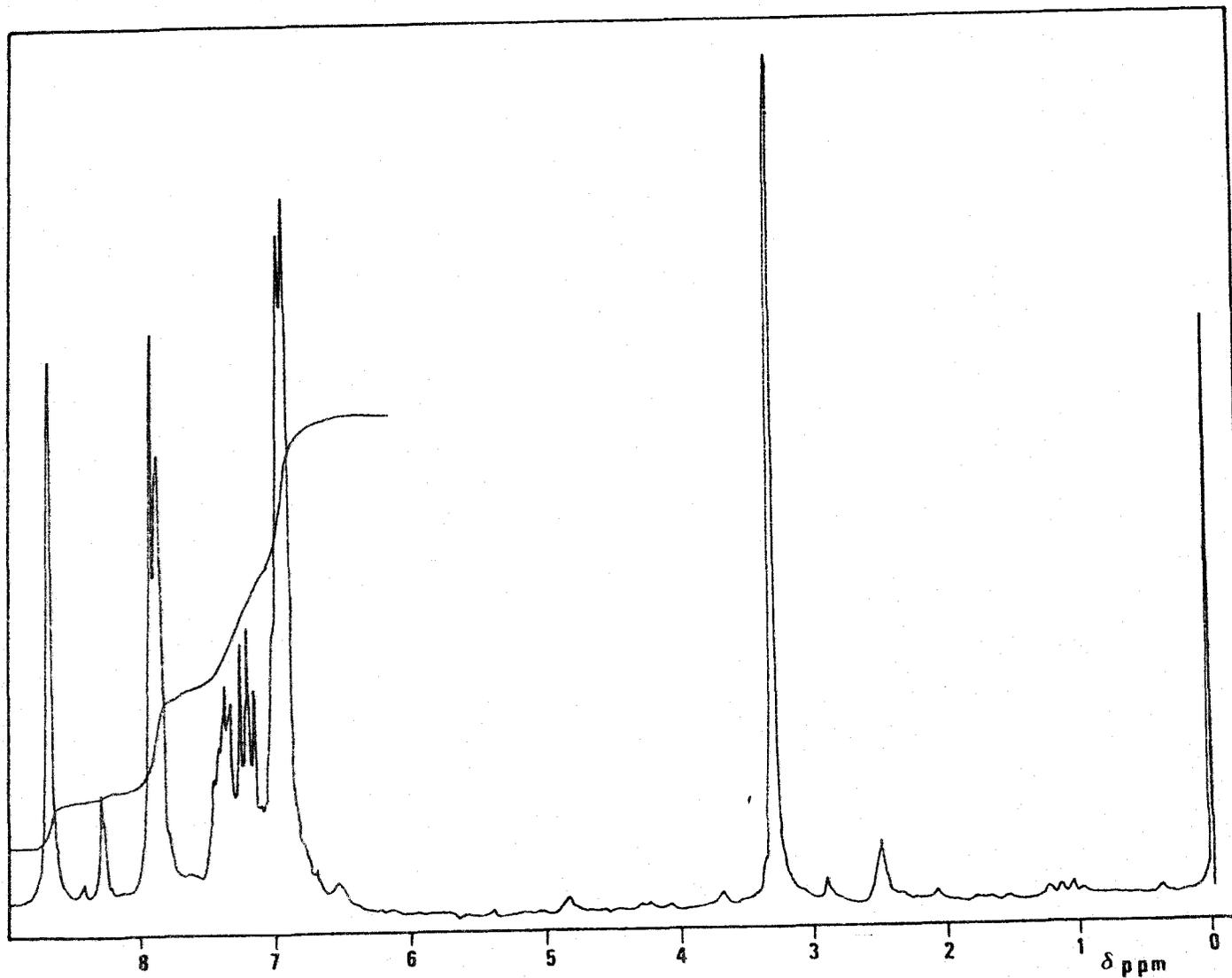


Fig. 8.20 .- Espectro de RMN del complejo Bis (N-2-tiolofofenil-2'-tienilmetilenimina) Cd(II)
(Disolvente, Dimetilsulfoxido ; Referencia interna, TMS)

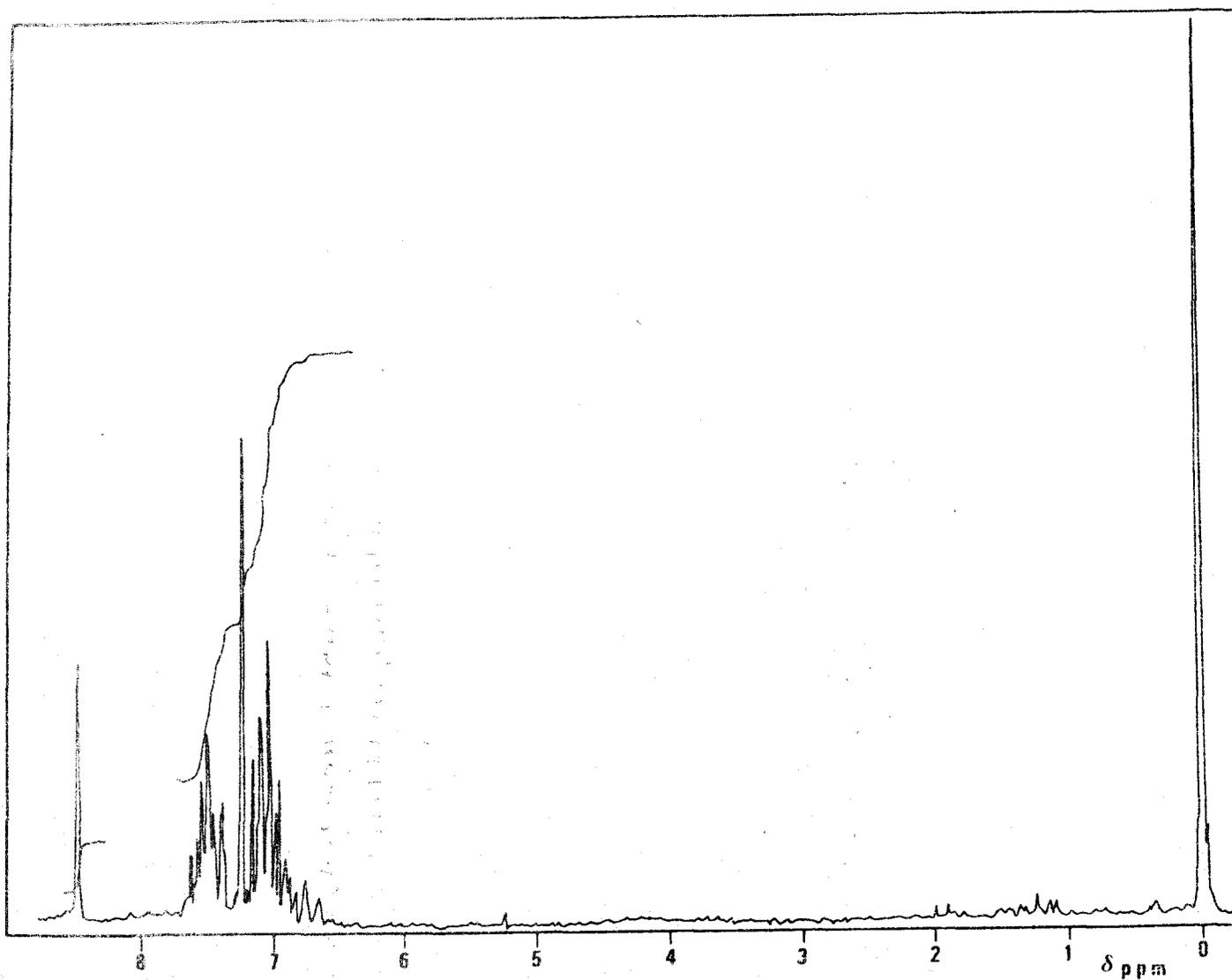


Fig. 8.21 .- Espectro de RMN del complejo Bis (N-2-tiolofofenil-2'-tienilmetilenimina) Hg(II)
(Disolvente, Cl_2CD ; Referencia interna, TMS)

8.7. DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y ESTEREOQUIMICA

8.7.1. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La reacción de 2-(2-tienil)benzotiazolina y acetato de cinc en etanol a temperatura ambiente, permite el aislamiento del complejo de color rojo de composición $Zn(C_{11}H_8NS_2)_2$ (XLVI) (Esquema 8.1a).

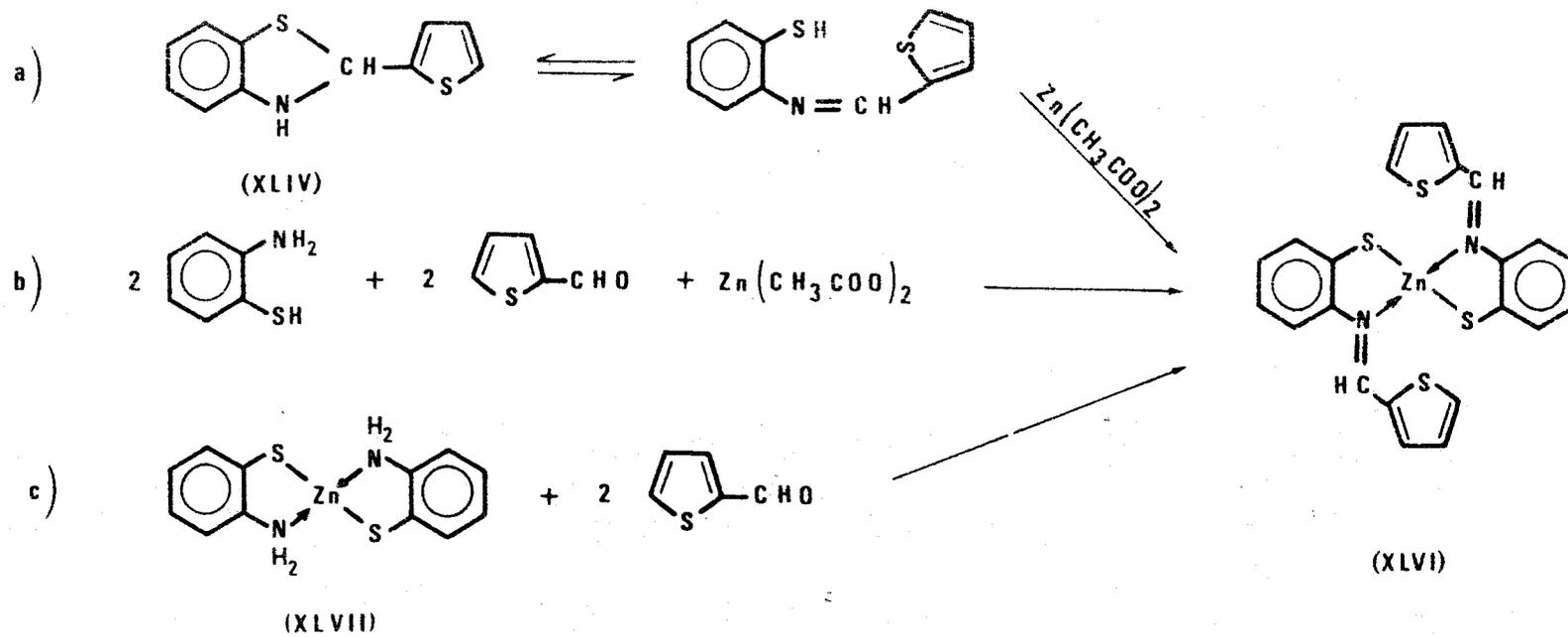
Las características más importantes del espectro IR de este complejo (Fig. 8.1, Tabla 8.2) son:

- 1) la presencia de bandas de absorción a 1585, 1566, 1557 y 1548 cm^{-1} , asignables a vibraciones de tensión C=N imínico y C=C aromáticos.
- 2) la ausencia de banda alguna que pueda asignarse al enlace C-S-C característico de la estructura de anillo cerrado (benzotiazolina).

Por otra parte el espectro de RMN (Fig. 8.19) muestra una señal a $\delta=8,55$ ppm claramente asignable al protón azometínico (215,245).

Estos resultados indican que los iones Zn promueven el reordenamiento de XLIV y que, por tanto, el complejo obtenido es el de la base de Schiff tautómera.

Este complejo se ha preparado también mediante la formación del ligando "in situ", es decir, por reacción del 2-tiofencarboxialdehído y del o-aminobenzenotiol en presencia de acetato de cinc (Esquema 8.1b). En este caso el efecto principal del ión Zn parece que es originar el producto de reacción más adecuado para formar el complejo más estable.



ESQUEMA' 8.1.

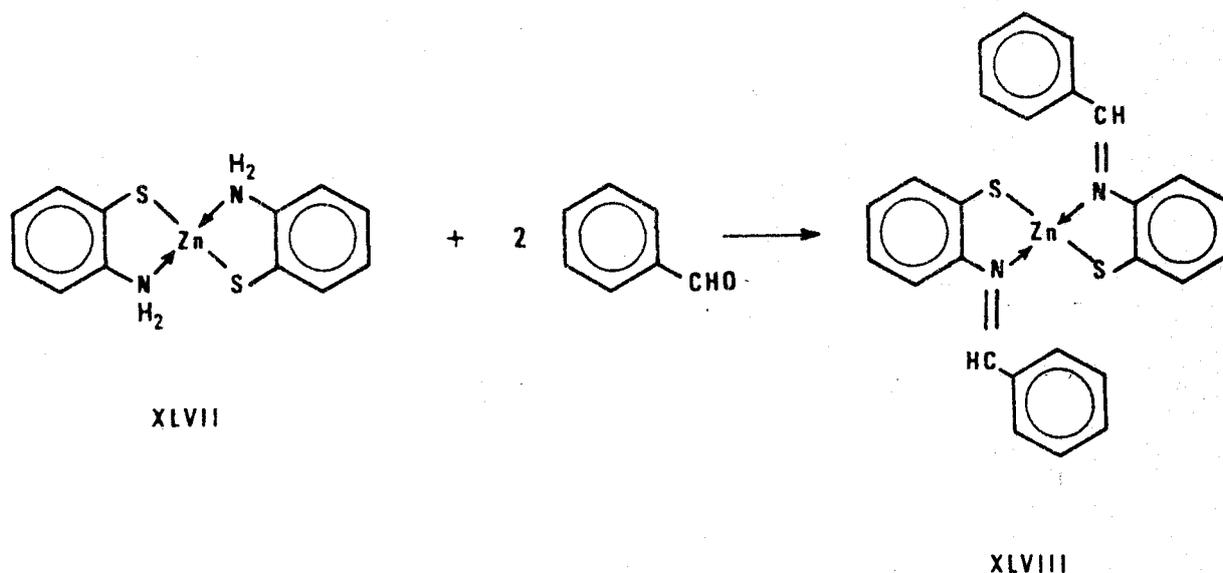
También se ha procedido a la síntesis del complejo de Zn por reacción del 2-tiofencarboxialdehído con una suspensión de bis(o-aminobenzenotiol) Zn(II) (XLVII) en etanol.

Un detallado análisis de los espectros IR del complejo de la amina (Fig.8.2) y del compuesto obtenido confirman que se ha producido la condensación. En efecto, el espectro IR de (XLVII) muestra dos bandas fuertes a 3230 y 3040 cm^{-1} asignables a vibraciones de tensión N-H de amina coordinada. En el caso del o-aminobenzenotiol estas bandas se presentan a 3470 y 3370 cm^{-1} y se sabe que la coordinación produce normalmente un desplazamiento de la vibración de tensión N-H hacia frecuencias menores (257). Por otra parte, el espectro exhibe también una banda fuerte a 1535 cm^{-1} debida a la formación (vibración) en el plano del grupo N-H.

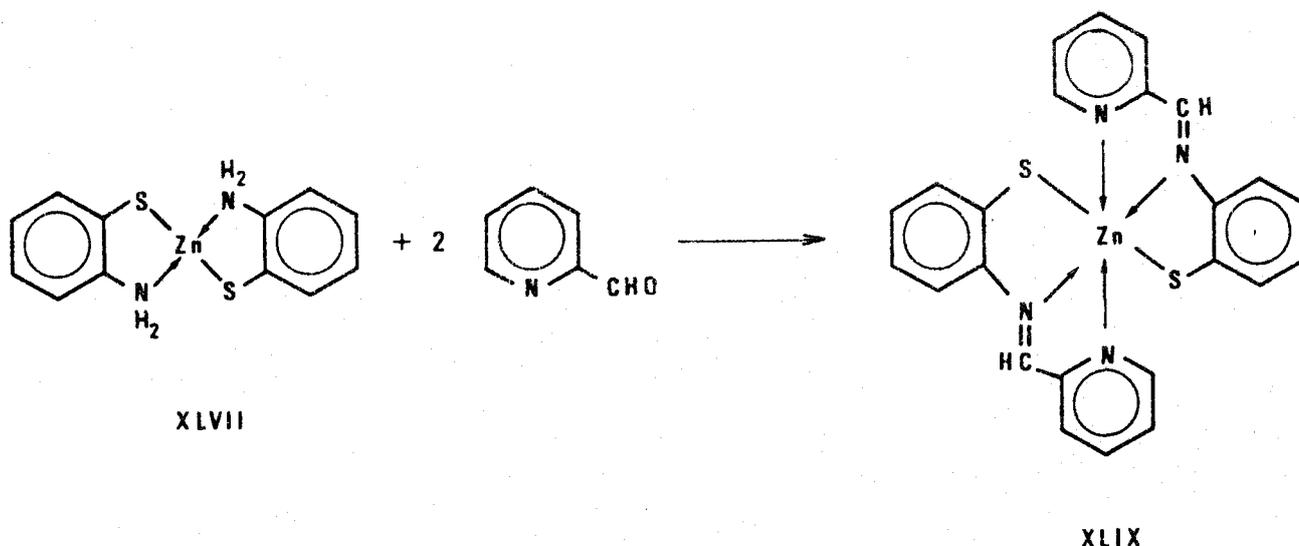
El espectro IR del compuesto de Zn preparado según este último procedimiento es idéntico al de los complejos preparados por los dos procedimientos anteriormente descritos, y no presenta por tanto ninguna de las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo N-H.

Al objeto de intentar una mejor comprensión del mecanismo por el cual transcurre esta reacción, resulta interesante y necesario comparar nuestros resultados con los encontrados en bibliografía en compuestos similares.

En 1935 Bogert y Naiman (199) sintetizaron por primera vez el complejo bis (N-2-tiolofenil-2'-bencilmtilenimina) Zn(II) (XLVIII) por reacción de (XLVII) con benzaldehído en etanol (Esquema 8.2.).



Posteriormente, en 1967, Lindoy y Livingstone (213) repitieron esta reacción y tras varias horas de calentamiento a reflujo lograron aislar el complejo XLVIII en forma de cristales de color naranja-rojizo, pero con un rendimiento muy bajo. Sin embargo, cuando sustituyeron el benzaldehído por 2-piridincarboxialdehído en la reacción anterior, esta transcurrió mucho más rápidamente. Así, en tan solo 25 minutos de calentamiento a reflujo, consiguieron aislar el complejo bis (N-2-tiolofenil-2'-piridilmetilenimina) Zn(II)(XLIX) (cristalino, color rojo oscuro) con un rendimiento del 85% (Esquema 8.3).



ESQUEMA 8.3

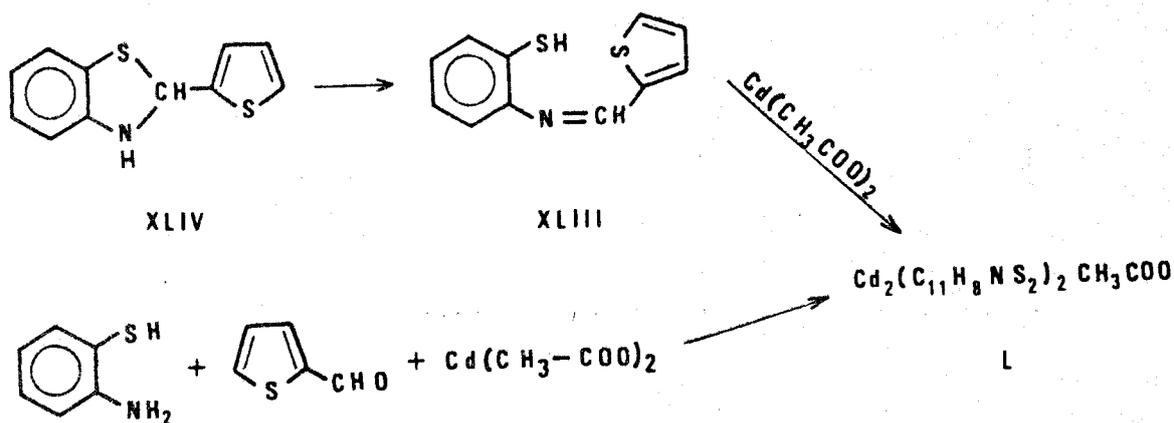
Estos resultados indican que el comportamiento del 2-tiofencarboxialdehído es similar al del 2-piridincarboxialdehído (Ver Sección Experimental).

Se ha sugerido por parte de algunos autores (210,258) que existen pocas evidencias para afirmar que los ligandos amina participan en reacciones de condensación para dar bases de Schiff mientras están coordinados. De ser esto así, la velocidad de reacción del benzaldehído con (XLVII) debe depender de un equilibrio entre el ligando libre (o grupos amina libres) y el complejo de Zn en la mezcla de reacción. Las velocidades de reacción con 2-piridincarboxialdehído y 2-tiofencarboxialdehído, mucho más altas, pueden ser el resultado de una mayor concentración de ligando libre (o grupos amina) en solución debido a que los desplazamientos están siendo efectuados por ambos aldehídos. No obstante, no deben descartarse otros mecanismos menos claros.

La reacción de una solución etanólica de 2-(2-tienil)benzotiazolina (XLIV) con acetato de cadmio es particularmente interesante puesto que lleva al aislamiento de un complejo de composición $\text{Cd}_2 (\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2 (\text{CH}_3\text{-COO})_2 (\text{L})$ según indica el análisis elemental. En este caso el análisis elemental re-

sulta ser de utilidad relativa, puesto que los complejos $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{-COO})$ y $\text{Cd}_2(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{-COO})$ tienen porcentajes elementales teóricos similares (sólo existe una diferencia significativa en el porcentaje del metal, 23,7 y 31,20% respectivamente). Sin embargo, el espectro IR del compuesto obtenido (Fig. 8.3) exhibe dos bandas de absorción muy intensas a 1548 y 1410 cm^{-1} asignables a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{O})$ del grupo carboxilato ($\Delta\nu = 138 \text{ cm}^{-1}$) que por su posición sugieren la presencia de un grupo acetato puente (179,259). Desafortunadamente el compuesto obtenido no es lo suficientemente volátil para su caracterización por espectrometría de masas, ni lo suficientemente soluble como para poder registrar su espectro de RMN.

Si bien es cierto que los complejos con grupos acetato puente no son muy frecuentes, sin embargo en la bibliografía consultada hemos encontrado complejos de bases de Schiff con similares características (256, 260).



ESQUEMA 8.4.

Otra cuestión importante, y que constituye uno de los objetivos fundamentales de nuestro estudio, es determinar la naturaleza del ligando en el complejo.

Debido a la presencia de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión (C=O) y (C-O) del grupo carboxilato, no se ha podido identificar la banda correspondiente a la vibración ν (C=N). Sin embargo, la total ausencia de absorción en la región próxima a 920 cm^{-1} , región característica de la estructura de anillo cerrado (250), nos sugiere que en presencia de los iones de cadmio la benzotiazolina sufre una reordenación con lo que finalmente se obtiene el complejo de la base de Schiff (Esquema 8.4a).

Este complejo se ha obtenido también por condensación de 2-tiofencarboxialdehído y o-aminobenzenotiol en presencia de acetato de cadmio (Esquema 8.4b). Todas las consideraciones que se han hecho sobre el efecto del ión metálico en el estudio del complejo de Zn, son plenamente válidas en este caso.

El tratamiento de una disolución fuertemente básica de 2-(2-tienil)benzotiazolina (XIV) en etanol con acetato de cadmio, lleva también a la formación del complejo (L). Sin embargo, la precipitación del complejo se produce en este caso a partir de una disolución de color naranja. Esto nos hizo pensar en la posible existencia en disolución de un complejo de composición diferente, que por determinadas razones (solubilidades relativas, tipo de disolvente empleado, etc.) no llega a precipitar. Casi con toda seguridad debe tratarse del complejo $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$.

Con objeto de aislar este complejo pusimos a reaccionar una suspensión de bis(o-aminobenzenotiol) Cadmio (LI) en etanol con un gran exceso de 2-tiofencarboxialdehído. Mediante el procedimiento descrito en la Sección Experimental, logramos aislar un compuesto cristalino de color naranja cuyo análisis elemental concuerda con la composición $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$.

Un análisis detallado del espectro IR del compuesto aislado (Fig. 8.4, Tabla 8.2) pone de manifiesto lo siguiente:

1º. La ausencia de absorciones que puedan atribuirse a vibraciones $\nu(N-H)$ y $\delta(N-H)$ de amina coordinada.

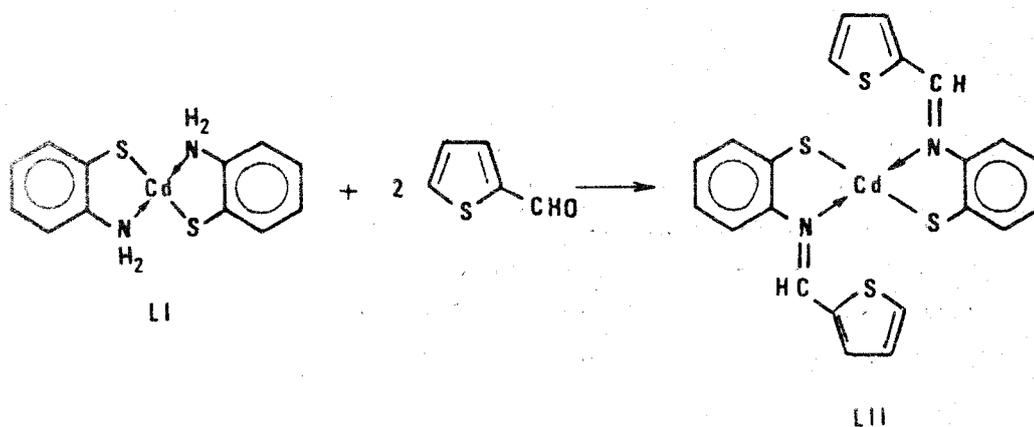
En el espectro IR del bis(o-aminobenzenotiol) cadmio (Fig.8.5) dichas absorciones de amina coordinada se presentan a: 3285 y 3160 cm^{-1} las de $\nu(N-H)$, y a 1555 cm^{-1} la de $\delta(N-H)$.

2º. La ausencia de la banda de absorción correspondiente al agrupamiento C-S-C característico de la estructura cerrada.

3º. La presencia de cuatro bandas de absorción a 1598 , 1589 , 1569 y 1550 cm^{-1} que son atribuibles a las vibraciones $\nu(C=N)$ y $\nu(C=C)$ aromáticos.

Por otra parte el espectro de RMN registrado en DMS (Fig.8.20) muestra una señal aguda a $\delta=8.70\text{ ppm}$ asignable al protón azometínico.

Todo lo anterior nos sugiere que se logró la condensación y que el complejo obtenido es el de la base de Schiff correspondiente (LII) (Esquema 8.5).

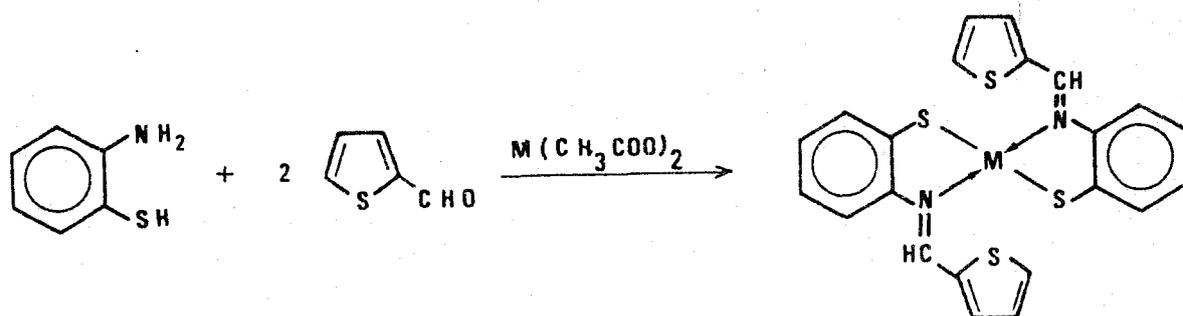


ESQUEMA 8.5.

La reacción de 2-tiofencarboxialdehído y o-aminobenzenotiol en presencia de acetato de mercurio y acetato de plomo respectivamente, lleva al aislamiento de complejos del tipo $M(C_{11}H_8NS_2)_2$ ($M=Hg, Pb$). Los espectros IR de ambos com-

plejos (Figs. 3.6 y 8.8, Tabla 8.2) exhiben bandas de absorción asignables a $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromáticos, mientras que en la región $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ no existe banda alguna asignable a la vibración C-S-C. Todo ello nos lleva a suponer que en ambos complejos el ligando se encuentra en la forma imina (Esquema 8.6).

Por otra parte la señal a $\delta=8,50\text{ ppm}$ encontrada en el espectro RMN del complejo $\text{Hg}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NS}_2)_2$ medida en Cl_3CD (Fig.8.21) confirma plenamente la anterior suposición.



LIII, M = Hg

LIV, M = Pb

ESQUEMA 8.6

Con objeto de comprobar si también en este caso se lograría la condensación pusimos a reaccionar una suspensión etanólica del complejo bis (o-aminobencenotiol) Hg(II), previamente sintetizado e identificado (ver Secc.Exp., Espec. IR: Fig. 8.6), con 2-tiofencarboxialdehído.

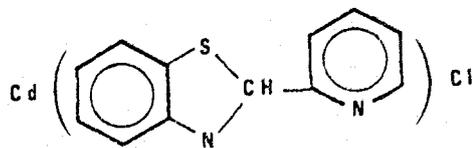
En este caso, a diferencia de los anteriores, la reacción de "condensación" es muy rápida, y el rendimiento del complejo de mercurio, (LIII), obtenido es del 100%. Este comportamiento está de acuerdo con el encontrado por Jadamus y col. (212) quienes comprobaron que el complejo bis (o-aminobencenotiol) Hg(II) reacciona con glioxal mucho más rápidamente que lo hacen los complejos de Cd y Zn del mismo ligando. Según hemos indicado anteriormente, esta elevada velocidad de reacción puede ser el resultado de una gran concentración de amina libre como consecuencia de una menor estabilidad del complejo de la amina. Todo ello sin descartar otros posibles mecanismos.

Lindoy y Livingstone (213) han señalado en su estudio del reordenamiento de la 2-(2-piridil)benzotiazolina por iones metálicos, que el color de los complejos es un indicio de tal reordenamiento. "Si un ión metálico induce el reordenamiento de la benzotiazolina el complejo obtenido, que será el de la base de Schiff tautómera, tendrá color intenso (rojo oscuro, violeta, etc.). Si por el contrario el complejo obtenido tiene color claro (amarillo, etc.) significa que no ha tenido lugar el reordenamiento". En este último caso estos autores postulan que los sólidos tendrán la forma desprotonada de la benzotiazolina como ligando.

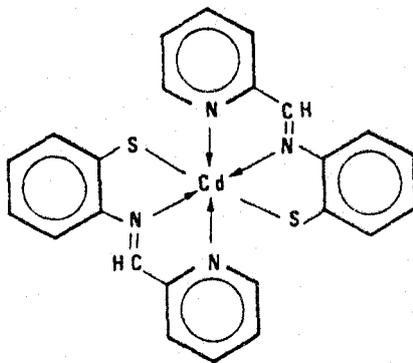
En nuestro caso, los complejos de Cd, Hg y Pb tienen colores claros (amarillo, naranja) y el complejo de Zn tiene color rojo, y hemos demostrado la existencia de la disposición imina del ligando en todos ellos. No obstante, con objeto de encontrar algunas evidencias espectrales que pudiesen ser útiles en nuestro estudio, hemos sintetizado los siguientes complejos de la 2-(2-piridil)benzotiazolina: Acetato (N-2-tiolo-fenil-2'-piridilmetilenimina) cadmio (LV) (amarillo); Cloro 2-(2-piridilbenzotiazolinato) cadmio (LVI) (amarillo); Bis (N-2-tiolo-fenil-2'-piridilmetilenimina) cadmio (LVII) (rojo intenso); Acetato bis (N-2-tiolo-fenil-2'-piridilmetilenimina) plomo (LVIII) (rojo intenso).

Sobre la base de los espectros IR de la 2-(2-piridil)benzotiazolina y de los complejos (Figs. 8.9-8.14) no nos ha sido posible distinguir la disposición del ligando en la molécula. Las bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$ piridínica, $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometínica y $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromáticos, aparecen en regiones próximas y a veces existe un apreciable solapamiento que hace difícil una asignación correcta de las mismas. Por otra parte, la banda $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$ correspondiente a la disposición benzotiazolina no ofrece un diagnóstico tan claro como en el caso de la 2-(2-tienil)benzotiazolina y sus complejos. Sin embargo, los complejos (LV) y (LVIII) parecen tener grupos acetato puentes, a la vista de sus espectros IR. Tanto la posición de las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{O})$ como su separación así lo indican (179,259) [(LV): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1562 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1405 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 157 \text{ cm}^{-1}$;

(LVIII) $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 140 \text{ cm}^{-1}$].



(LVI)



(LVII)

8.7.2. ESTEREOQUIMICA DE LOS COMPLEJOS

Complejos del tipo $M(C_{11}H_8NS_2)_2$

Los análisis térmicos de los complejos no parecen aportar ningún dato de interés salvo que no tienen agua en su molécula y que tienen una estabilidad térmica relativamente baja.

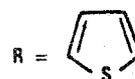
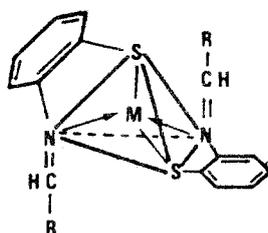
Las medidas de conductividad en DMF ponen de manifiesto que todos los complejos se comportan como no electrolitos en disolución.

Los espectros IR de todos los complejos muestran bandas de absorción asignables a $\nu(C=N)$ y $\nu(C=C)$ de la forma imina del ligando.

Los espectros de absorción en DMF presentan una sola banda en la región visible debida posiblemente a una transferencia de carga que implica el doble enlace C=N.

Los espectros de RMN de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) exhiben singletes agudos en la región 8'50 - 8'70 ppm que nosotros hemos atribuido al protón azometínico.

Teniendo en cuenta la distribución electrónica del ligando, y no existiendo evidencia de hexacoordinación, pensamos que la estructura más probable de estos complejos es la tetraédrica.



M= Zn, Cd, Hg y Pb

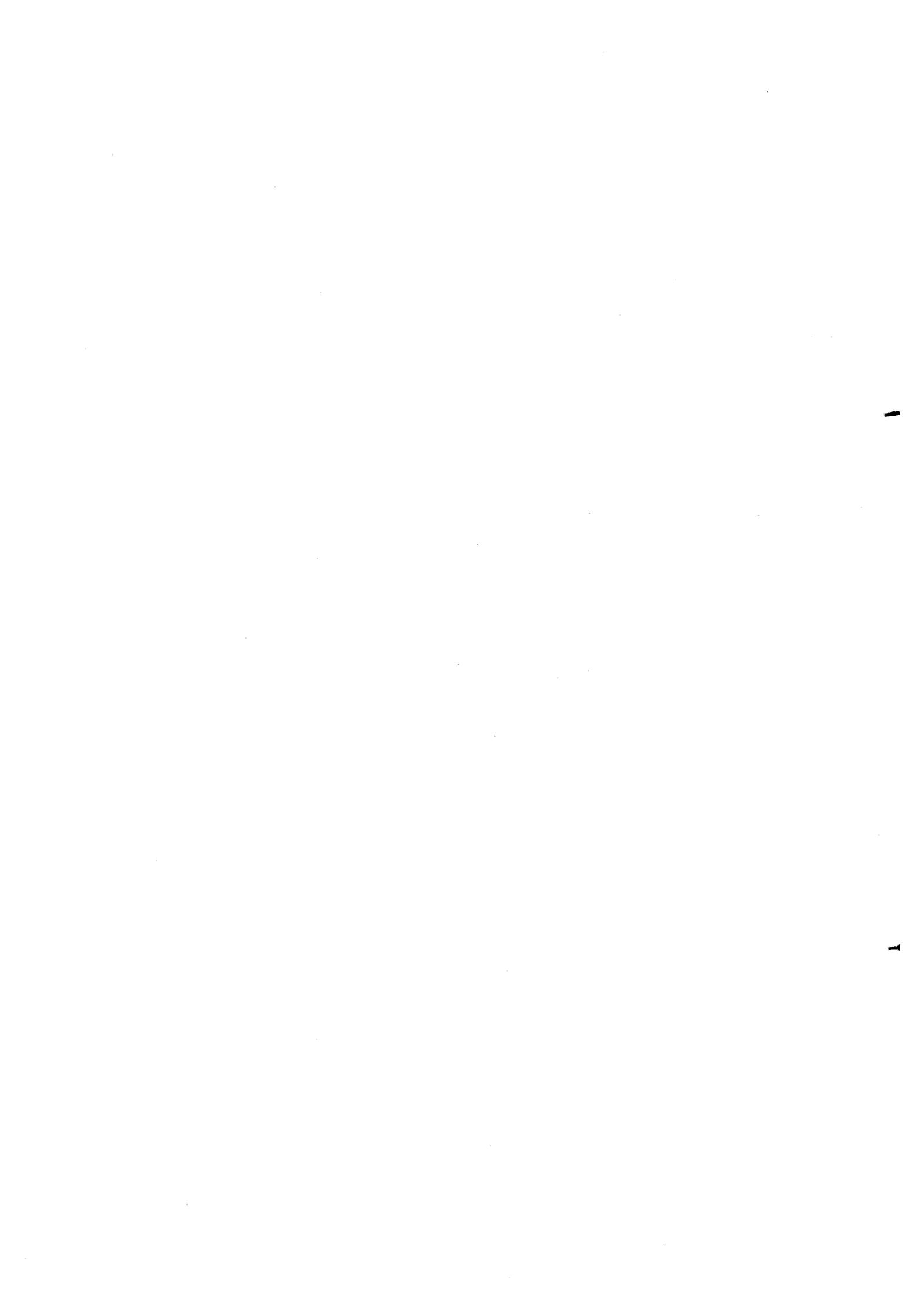
Se sabe que el Zn(II) forma complejos en los que el número de coordinación es mayor que cuatro (264). Podríamos por tanto pensar en la posibilidad de una estructura de tipo octaédrico para el complejo de Zn(II). Sin embargo, esto exigiría la participación de los átomos de S tiofénicos en la coordinación, lo que es altamente improbable y de lo que no existe ninguna constancia bibliográfica.



Capítulo 9

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA

2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA - Ni(II)



ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA 2-(2-TIENIL) BENZOTIAZOLINA-Ni(II)

Al estudiar la reaccionabilidad de la 2-(2-tienil)benzotiazolina frente a iones inorgánicos en medio hidroalcohólico, observamos que origina un color anaranjado con el Ni(II), un complejo soluble de color naranja, siendo la sensibilidad de esta reacción en medio amoniacal de 1.10^6 .

Por ello hemos creído interesante realizar el estudio espectrofotométrico de la reacción con objeto de establecer las condiciones óptimas de formación del complejo, determinar su estequiometría y su constante de estabilidad, y por último investigar su posible aplicación analítica.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Disoluciones empleadas

- Disoluciones de 2-(2-tienil)benzotiazolina $2,3.10^{-3}$ M, 4.10^{-3} M y 1.10^{-2} M, preparadas todas ellas en el momento de su utilización por pesada y disolución del reactivo en etanol del 99,5%.
- Disolución de Ni(II) 4.10^{-2} M $f=0,999$ preparada a partir de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ANALAR, y contrastada gravimétricamente con dimetilgloxima en la forma habitual. Las restantes disoluciones de Ni(II) se han preparado por dilución a partir de la anterior.
- Disoluciones reguladoras de $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 0,1 M de diferentes valores de pH.

Aparatos

- Espectrofotómetro UV-VIS Beckman ACTA III
- pH-metro digital CRISON Mod.501 provisto de electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

Espectro de absorción

En la Fig.9.1 hemos reunido los espectros registrados a diferentes tiempos desde la mezcla de una disolución hidroalcohólica (70% etanol) $4 \cdot 10^{-3}$ M en 2-(2-tienil)benzotiazolina, $2 \cdot 10^{-3}$ M en Ni(II) y de pH=7,20 (fijado con tampon $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 0,1 M) frente a un blanco del reactivo en idénticas condiciones.

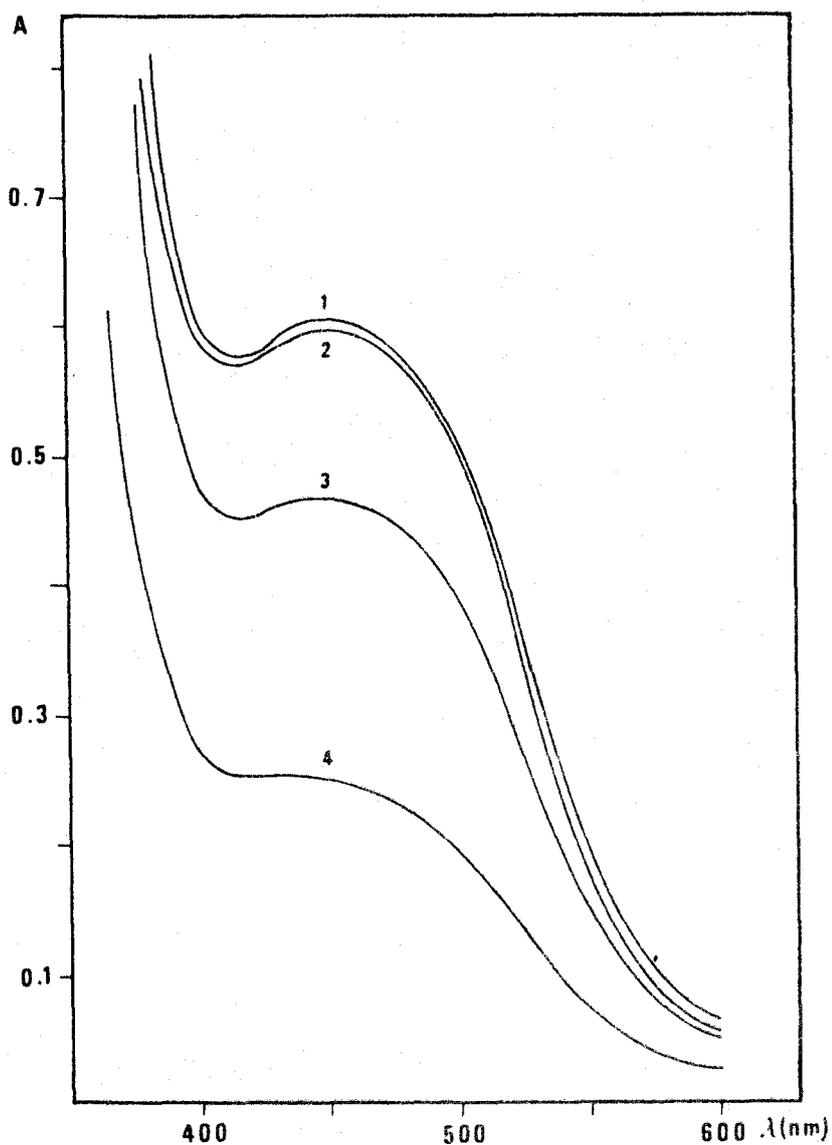


Fig. 9.1 .- Espectro de absorción del sistema
2-(2-tienil)benzotiazolina - Ni(II)
1: t= 2 min , 2: t= 15 min ,
3: t= 30 min , 4: t= 50 min

Según se observa en la Fig. 9.1, el espectro del complejo en la zona 400-600 nm, consiste en una banda ancha con máximo de absorbancia a 450-460 nm.

Si bien la posición del máximo no se modifica apreciablemente con el tiempo, no puede decirse lo mismo de la absorbancia, que aumenta de forma notable durante 30 minutos a partir del momento en que se preparó la disolución, para estabilizarse después, al menos durante 20 minutos.

Influencia del pH

Se estableció sobre disoluciones hidroalcohólicas (70% de etanol) $1,6 \cdot 10^{-3}$ M en 2-(2-tienil)benzotiazolina y $8 \cdot 10^{-4}$ M en Ni(II) a diferentes valores de pH conseguidos por adición de disoluciones reguladoras de $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$.

Puesto que la experiencia anterior demostró que se requiere un cierto intervalo de tiempo hasta lograr la máxima absorbancia, es evidente que debemos establecer cual es ese intervalo de tiempo durante el cual podemos realizar las medidas. Para ello registramos, a cada valor de pH, la variación de la absorbancia con el tiempo manteniendo constante la longitud de onda a 450 nm. Los registros realizados se muestran en la Fig. 9.2. En ella podemos observar que para valores de pH comprendidos entre 7,20 y 8,55, el tiempo necesario para alcanzar la $A_{\text{máx.}}$ es de 25 minutos, manteniéndose este valor de absorbancia durante 20 minutos. A valores de pH inferiores a 6,70 puede decirse que no se logra la formación del complejo, mientras que a valores de pH superiores a 8,80 se observa la aparición de un precipitado.

A partir de la Fig. 9.2 resulta evidente que el intervalo de tiempo óptimo durante el cual deben realizarse las medidas de absorbancia es de 25 a 40 minutos a partir del momento de la preparación de cada disolución.

En la Fig. 9.3 hemos reunido los espectros de absorción de disoluciones del complejo para valores de pH comprendidos entre 7,20 y 8,55, después de

transcurridos 30 minutos desde que fueron preparadas. Las absorbancias medidas a 450 nm se encuentran en la Tabla 9.1, y se representan en la Fig.9.4, en donde se pone de manifiesto la decisiva influencia del pH sobre la complejación.

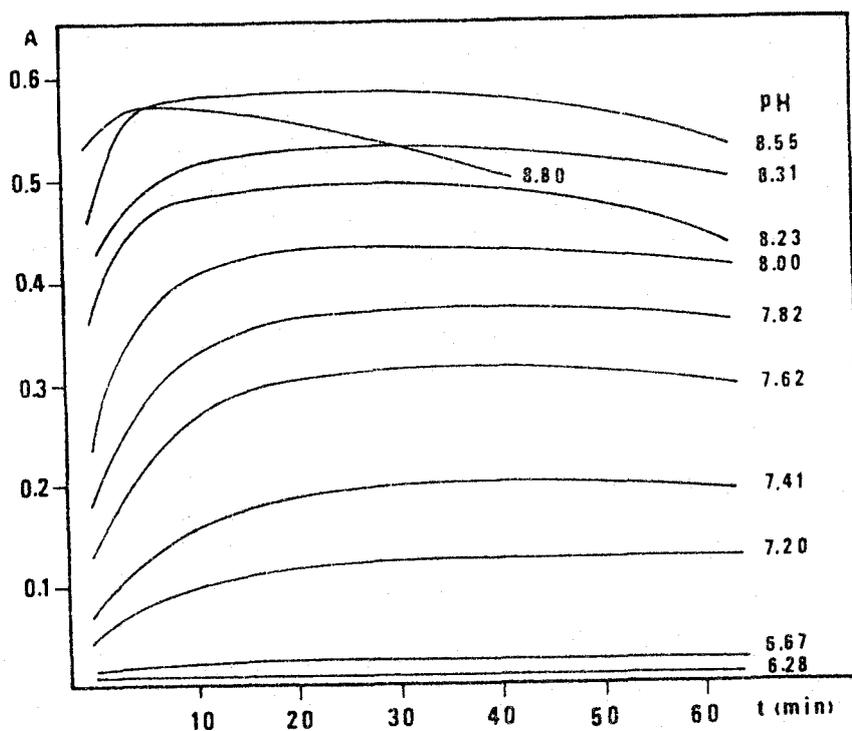


Fig. 9.2 .- Estabilidad de una disolución $1 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$ M en benzotiazolina y $8 \cdot 10^{-4}$ M en Ni(II) en función del pH (medio etanol 70% - agua).

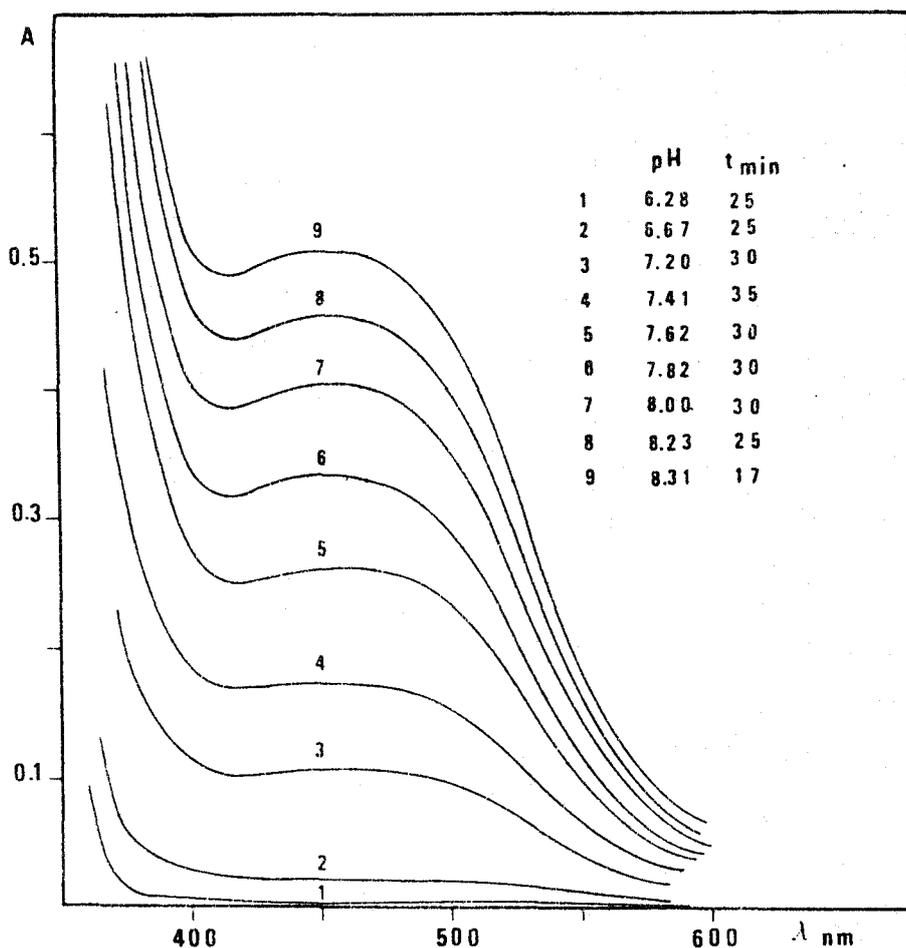


Fig. 9.3 .- Espectros de absorción de una disolución $1,6 \cdot 10^{-3}$ M en benzotiazolina y $8 \cdot 10^{-4}$ M en Ni(II) en función del pH (medio etanol 70% - agua).

Tabla 9.1

A	pH
0'014	6'28
0'027	6'67
0'115	7'20
0'190	7'41
0'285	7'62
0'365	7'82
0'435	8'00
0'507	8'23
0'530	8'31
0'585	8'55
0'545	8'80
0'420	9'10

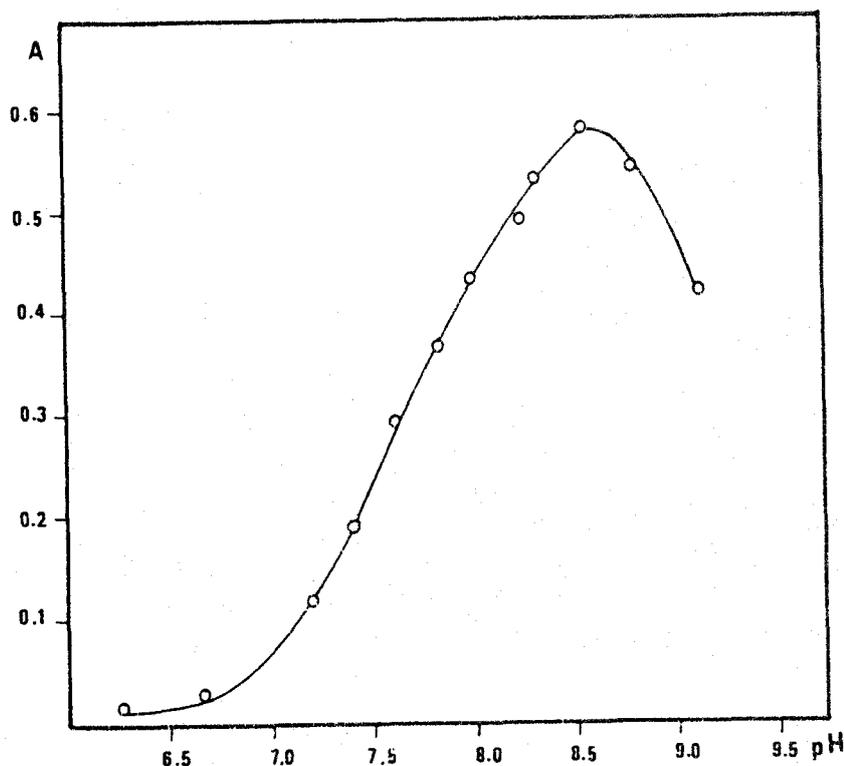


Fig. 9.4 .- Representación de la absorbancia ($\lambda = 450 \text{ nm}$) medida a $t = 30 \text{ min}$ en función del pH.

A pesar de que no existe una zona adecuada de pH donde la absorbancia sea independiente de él, decidimos continuar nuestro estudio operando en lo sucesivo a $\text{pH} = 8,3$, empleando disoluciones reguladoras cloruro amónico/amoniaco para mantenerlo constante.

Influencia del porcentaje de etanol

Con objeto de determinar la influencia de la proporción de etanol-agua sobre la formación y estabilidad del complejo, se registró la variación de la absorbancia ($\lambda = 450 \text{ nm}$) con el tiempo para una serie de disoluciones todas ellas $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en 2-(2-tienil)benzotiazolina, $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en Ni(II) y $\text{pH} = 8,3$, pero con proporciones variables de etanol-agua.

Los resultados obtenidos (Fig. 9.5, Tabla 9.2) muestran que para proporciones de etanol comprendidas entre el 90% y el 60% la absorbancia máxima se logra una vez transcurridos 25 minutos, manteniéndose constante al menos durante 20 minutos. Para proporciones de etanol del 50% o inferiores se observa la formación de un precipitado.

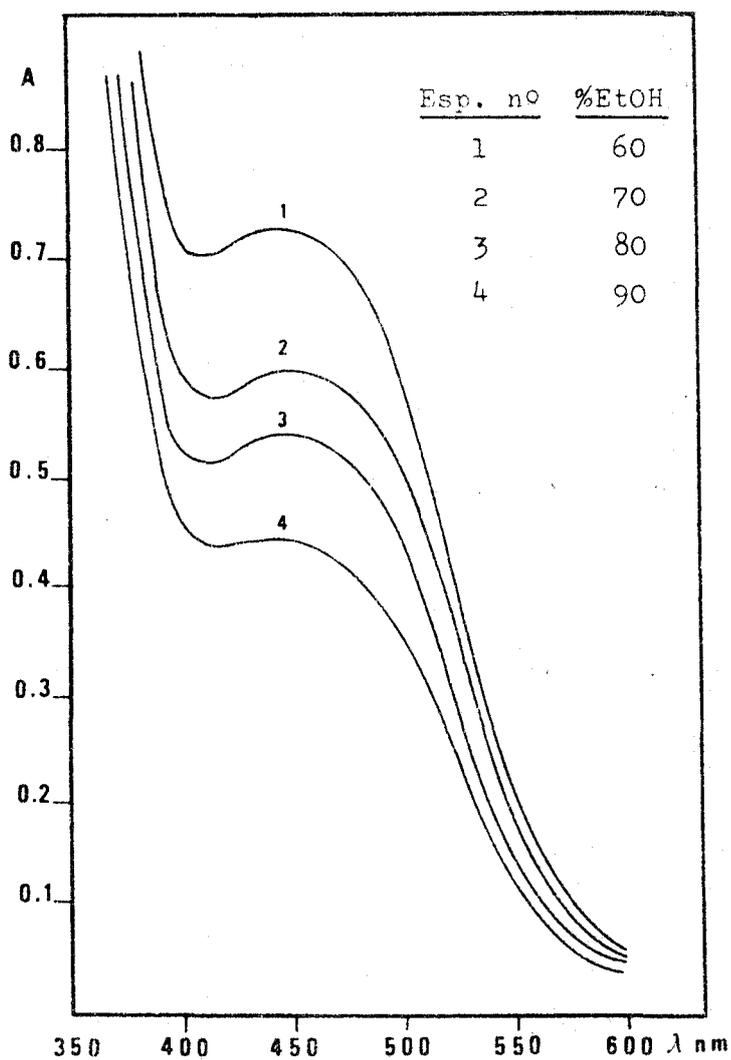


Fig. 9.5

Tabla 9.2

% EtOH	$\lambda=450 \text{ nm}$ $A_t=30 \text{ min}$
90	0,430
80	0,556
70	0,606
60	0,736
50	pp

A la vista de estos resultados hemos creído conveniente emplear en lo sucesivo una proporción de etanol del 70%. Esta elección está justificada porque si bien con una proporción de etanol del 60% se tiene una mayor absorbancia, es sin embargo mayor el rango de concentraciones de Ni(II) que puede emplearse sin que se produzca precipitación al operar con el 70%.

Estequiometría del complejo que forma la 2-(2-tienil)benzotiazolina con el Ni(II)

Para determinar la estequiometría del complejo que forma la 2-(2-tienil)benzotiazolina con el Ni(II), hemos seguido los métodos de Yoe-Jones (261) (o de la razón molar) y de Job (o de las variaciones continuas) (262).

En todas las experiencias se han mantenido las condiciones previamente establecidas: medio hidroalcohólico (70% etanol), pH=8,3 (conseguido con una mezcla reguladora $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$) y tiempo de formación del complejo (30 minutos).

Las absorbancias se midieron a 450 y 490 nm, frente a blancos que contenían idéntica concentración de todos los reactivos excepto Ni(II).

Método de Yoe-Jones

Para su aplicación se realizaron dos experiencias. En una de ellas se mantuvo constante la concentración de reactivo y en la otra la concentración de catión.

En la primera experiencia se prepararon 18 matraces aforados de 25 ml en los que se mantuvo constante la concentración de reactivo a $1,6 \cdot 10^{-3}$ M y se fue variando la concentración de catión entre $8 \cdot 10^{-5}$ y $1,92 \cdot 10^{-3}$ M.

En la segunda experiencia se prepararon 17 matraces de 25 ml. en los que se mantuvo constante la concentración de Ni(II) a $8 \cdot 10^{-4}$ M y se fue variando la concentración de 2-(2-tienil)benzotiazolina entre $1,60 \cdot 10^{-4}$ M y $2,72 \cdot 10^{-3}$ M.

Los resultados obtenidos se han reunido en las Tablas 9.3 y 9.4. A partir de ellas hemos realizado las representaciones de las Figs. 9.6 y 9.7, de las cuales se deduce que la reacción entre la 2-(2-tienil)benzotiazolina y el Ni(II) tiene lugar con relación estequiométrica 2:1.

Tabla 9.3

Método de Yoe-Jones

[Tbtz] = cte = $1.6 \cdot 10^{-3}$ MTampon : $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ (pH=8.3)

Medio : Hidroalcoholico (70% de etanol)

Tiempo transcurrido hasta realizar la medición : 30 min

Ni(II) 10^{-2} M (ml)	[Ni ²⁺]	[Ni ²⁺]/[Tbtz]	A. 10^3	
			450 nm	490 nm
0.2	$8 \cdot 10^{-5}$	0.05	115	95
0.4	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.10	160	135
0.6	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.15	195	170
0.8	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.20	250	213
1.0	$4.0 \cdot 10^{-4}$	0.25	290	252
1.2	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.30	335	290
1.4	$5.6 \cdot 10^{-4}$	0.35	380	331
1.6	$6.4 \cdot 10^{-4}$	0.40	415	354
1.8	$7.2 \cdot 10^{-4}$	0.45	452	380
2.0	$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.50	475	400
2.2	$8.8 \cdot 10^{-4}$	0.55	494	415
2.4	$9.6 \cdot 10^{-4}$	0.60	510	429
2.8	$1.12 \cdot 10^{-3}$	0.70	520	440
3.2	$1.28 \cdot 10^{-3}$	0.80	531	460
3.6	$1.44 \cdot 10^{-3}$	0.90	539	466
4.0	$1.60 \cdot 10^{-3}$	1.00	545	481
4.4	$1.76 \cdot 10^{-3}$	1.10	550	491
4.8	$1.92 \cdot 10^{-3}$	1.20	562	505

Tbtz = 2-(2-tienil)benzotiazolina

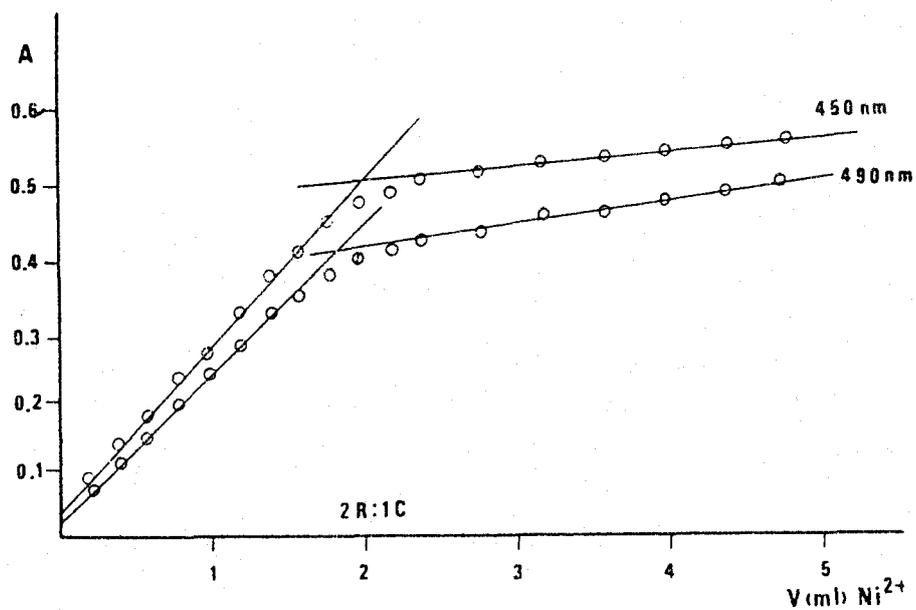


Fig. 9.6 .- Determinación de la estequiometría del complejo formado a partir de Tbtz y Ni(II).
Método de Yoe-Jones. [Tbtz] = cte.

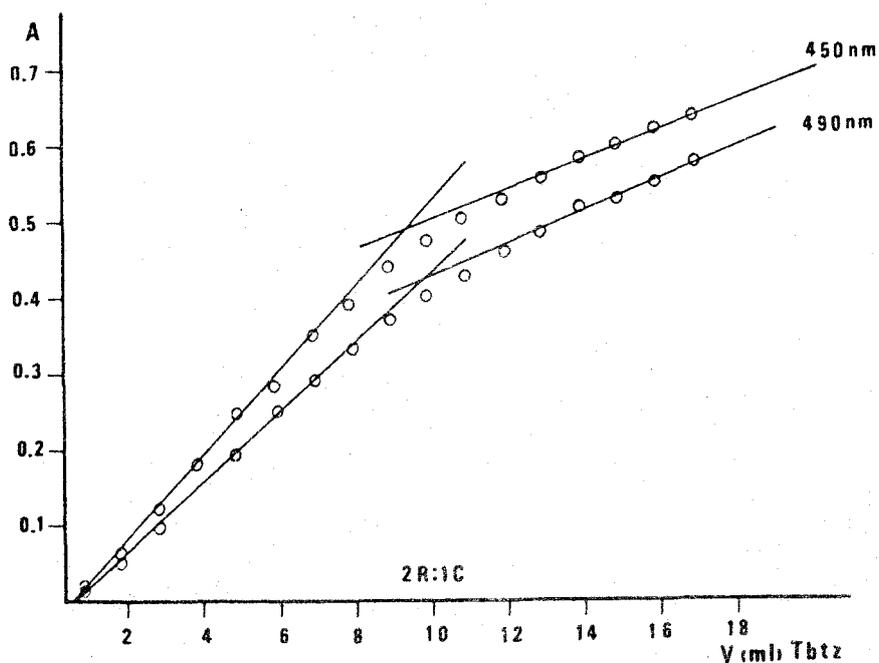


Fig. 9.7 .- Determinación de la estequiometría del complejo formado a partir de Tbtz y Ni(II).
Método de Yoe-Jones. [Ni(II)] = cte.

Tabla 9.4

Método de Yoe-Jones

$$[\text{Ni}^{2+}] = \text{cte} = 8 \cdot 10^{-4}$$

Tampon : $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ (pH=8.3)

Medio : Hidroalcoholico (70% de etanol)

Tiempo transcurrido hasta realizar la medición : 30 min

Tbtz $4 \cdot 10^{-3}$ M (ml)	[Tbtz]	[Tbtz] / [Ni ²⁺]	A.10 ³	
			450 nm	490 nm
1	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.2	13	12
2	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.4	60	50
3	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.6	120	95
4	$6.4 \cdot 10^{-4}$	0.8	180	152
5	$8.0 \cdot 10^{-4}$	1.0	250	195
6	$9.6 \cdot 10^{-4}$	1.2	285	250
7	$1.12 \cdot 10^{-3}$	1.4	350	295
8	$1.28 \cdot 10^{-3}$	1.6	390	335
9	$1.44 \cdot 10^{-3}$	1.8	440	375
10	$1.60 \cdot 10^{-3}$	2.0	475	402
11	$1.76 \cdot 10^{-3}$	2.2	505	429
12	$1.92 \cdot 10^{-3}$	2.4	531	462
13	$2.08 \cdot 10^{-3}$	2.6	560	490
14	$2.24 \cdot 10^{-3}$	2.8	581	520
15	$2.40 \cdot 10^{-3}$	3.0	605	530
16	$2.56 \cdot 10^{-3}$	3.2	625	555
17	$2.72 \cdot 10^{-3}$	3.4	640	580

Tbtz = 2-(2-tienil)benzotiazolina

Método de Job

Para su aplicación se prepararon 16 matraces aforados de 25 ml en los que se introdujeron cantidades variables de reactivo y de catión, ambos de concentración $1,2 \cdot 10^{-2}$ M, de tal forma que en todos los matraces la suma de sus concentraciones fuese constantes e igual a $2,4 \cdot 10^{-4}$ M.

Las lecturas de absorbancia se hicieron a 450 y 490 nm, frente a blancos que contenían al reactivo en idénticas condiciones operatorias. La estequiometría del complejo se deduce de la representación de dichos valores de absorbancia frente al cociente $X / X + Y$, siendo X la concentración de 2-(2-tienil)benzotiazolina e Y la concentración de Ni(II).

Los resultados obtenidos se han reunido en la Tabla 9.5, y se han representado en la Fig. 9.8. A partir de dicha figura se deduce, como en el método de Yoe-Jones, que la reacción estudiada transcurre según una relación estequiométrica 2:1.

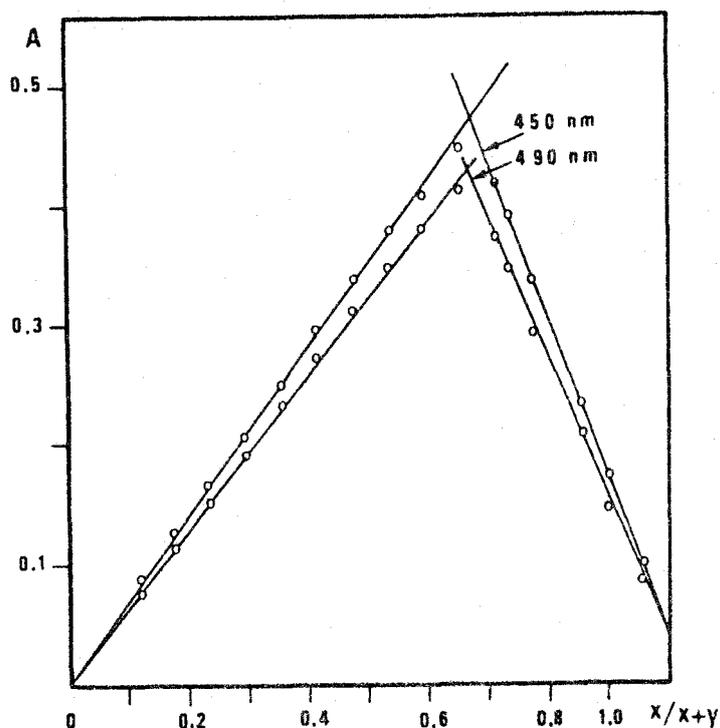


Fig. 9.8 .- Determinación de la estequiometría del complejo formado a partir de la Tbtz y Ni(II).
Método de Job.

Tabla 9.5

Método de Job

Tampon : $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ (pH=8'3)

Medio : Hidroalcoholico (70% de etanol)

Blancos : Disoluciones hidroalcoholicoas (70% de etanol)
de 2-(2-tienil)benzotiazolina de pH = 8'3
con las concentraciones respectivas de cada
matraz problema

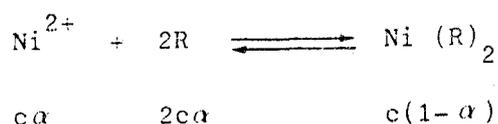
Ni(II) $1'2 \cdot 10^{-2}$ M (ml)	Tbtz $1'2 \cdot 10^{-2}$ M (ml)	X / X+Y	A. 10^3	
			450 nm	490 nm
0'2	4'8	0'96	100	90
0'5	4'5	0'90	175	150
0'7	4'3	0'86	235	211
1'1	3'9	0'78	340	295
1'3	3'7	0'74	395	348
1'4	3'6	0'72	423	375
1'7	3'3	0'66	450	417
2'0	3'0	0'60	408	381
2'3	2'7	0'54	382	349
2'6	2'4	0'48	341	312
2'9	2'1	0'42	297	272
3'2	1'8	0'36	252	232
3'5	1'5	0'30	206	192
3'8	1'2	0'24	167	153
4'1	0'9	0'18	126	115
4'4	0'6	0'12	89	80

Tbtz = 2-(2-tienil)benzotiazolina

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo

Se ha realizado a partir de los resultados obtenidos por el método de Job a las longitudes de onda de 450 y 490 nm.

Teniendo en cuenta que



donde c = concentración analítica de complejo, y

α = grado de disociación del complejo

se llega a la siguiente expresión para la constante de estabilidad aparente:

$$K_{\text{est}} = \frac{c(1-\alpha)}{c\alpha(2c\alpha)^2} = \frac{1-\alpha}{4c^2\alpha^3}$$

El valor de α puede calcularse a partir de los datos espectrofotométricos A_t (absorbancia teórica suponiendo que el complejo no se disocia y que se obtiene por extrapolación gráfica en la representación de Job) y A (absorbancia experimental correspondiente a la concentración analítica c del complejo). La expresión para el cálculo de α es

$$\alpha = \frac{A_t - A}{A}$$

Los valores de K_{est} obtenidos, así como los datos de A_t , A y α , se han reunido en la Tabla 9.6. De ellos se deduce para la constante de estabilidad aparente el valor

$$K_{\text{est}} = 9,7 \cdot 10^9$$

Tabla 9.6

	$\lambda = 450 \text{ nm}$	$\lambda = 450 \text{ nm}$
A_t	0'465	0'431
A	0'450	0'417
α	0'033	0'033
K_{est}	$9'83 \cdot 10^9$	$9'65 \cdot 10^9$
pK_{est}	9'99	9'98

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

La ley de Beer se estableció empleando matraces aforados de 25 ml conteniendo todos ellos una concentración de reactivo de $1,6 \cdot 10^{-3}$ M, disolución reguladora $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ y concentraciones de Ni(II) variables entre 0,6 y 14 ppm. En todos los casos el pH fue 8,3 y el medio hidroalcohólico (70% etanol).

Las absorbancias se midieron a 450 nm frente a un blanco que contenía todos los reactivos excepto el Ni(II). En la Tabla 9.7 se encuentran los resultados obtenidos, que se representan en la Fig. 9.9.

Puede observarse que existe un buen cumplimiento de la ley de Beer hasta 10 ppm de Ni(II).

Tabla 9.7

Ni ²⁺ (ppm)	A.10 ³ ($\lambda = 450$ nm)
0'6	35
1'0	64
2'0	134
4'0	270
6'0	385
8'0	504
10'0	617
12'0	675
14'0	747

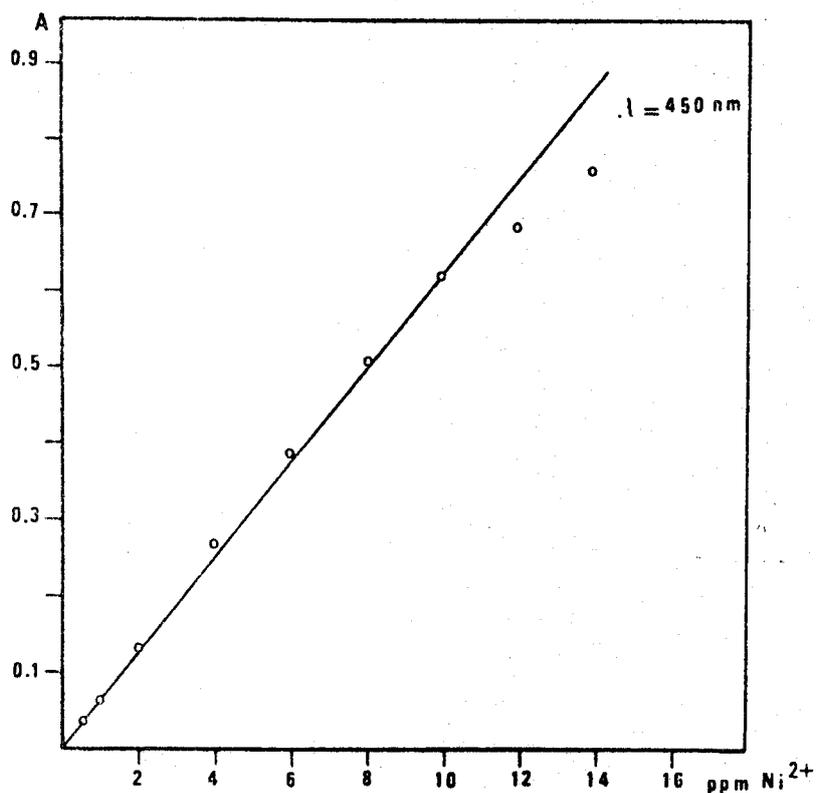


Fig. 9.9 .- Ley de Lambert-Beer para el sistema
2-(2-tienil)benzotiazolina - Ni(II)

Zona de mínimo error

Con el fin de determinar la zona de mínimo error analítico relativo respecto al 1% de error fotométrico, efectuamos la representación gráfica de Ringbom a partir de las medidas de absorbancia de la experiencia anterior a $\lambda = 450 \text{ nm}$, Tabla 9.8. De su representación, Fig. 9.10, se deduce que la zona de mínimo error es la comprendida entre 2 y 10 ppm.

Tabla 9.8

Términos de la gráfica de Ringbom

C (ppm de Ni)	log C	A.10 ³	% T	100-%T
0'6	- 0'22	35	92'3	7'7
1'0	0'00	64	86'3	13'7
2'0	0'30	134	73'5	26'5
4'0	0'60	270	53'7	46'3
6'0	0'78	385	41'2	58'8
8'0	0'90	504	31'3	68'7
10'0	1'00	617	24'2	75'8
12'0	1'08	675	21'1	78'9
14'0	1'15	747	17'9	82'1

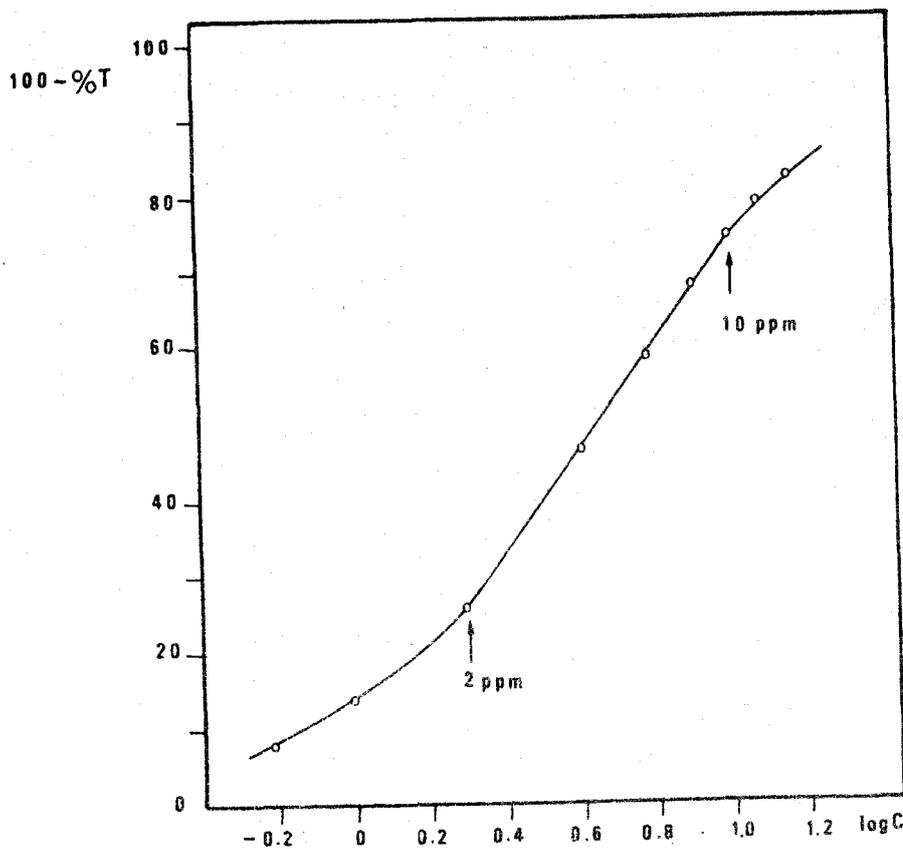
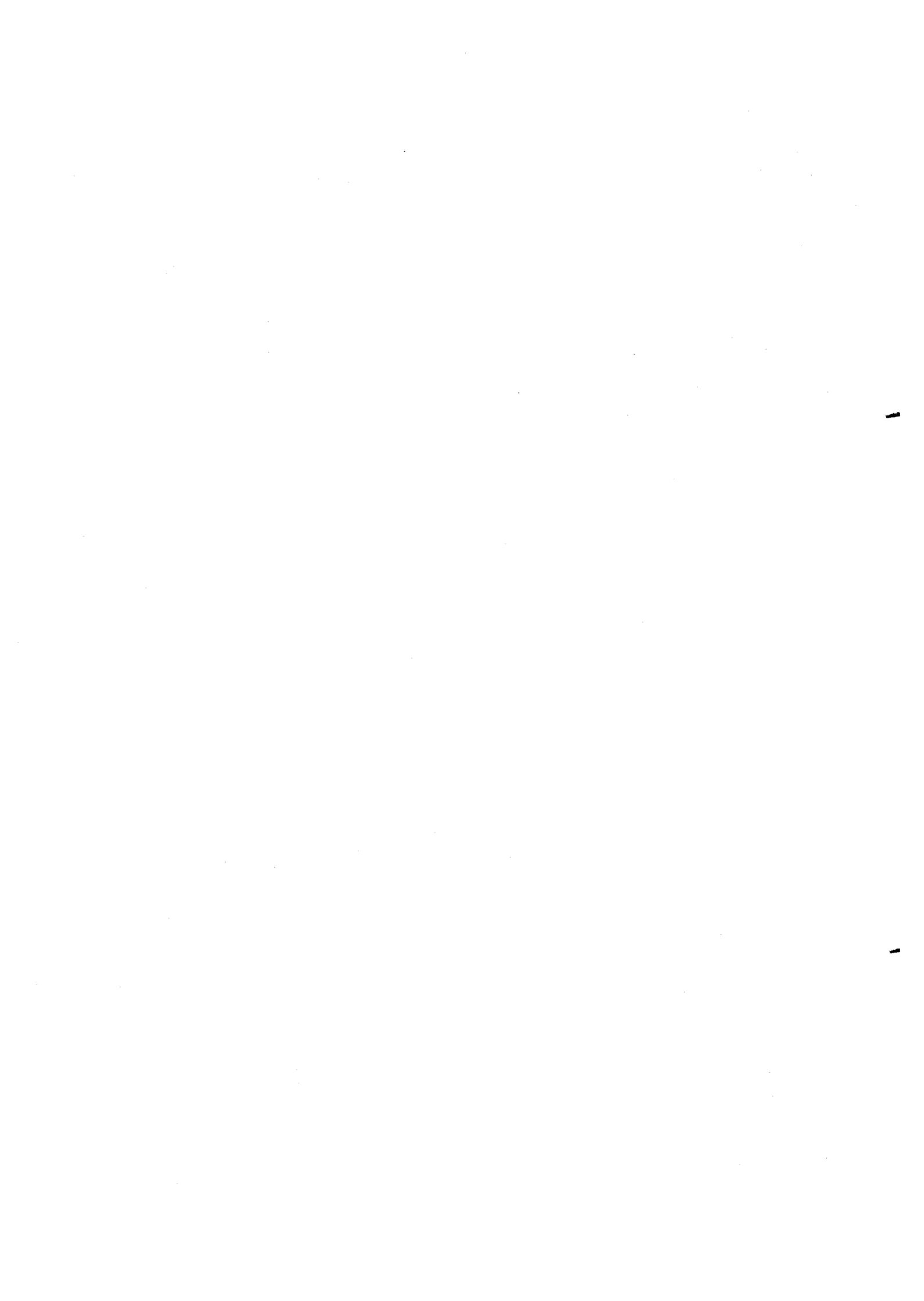


Fig. 9.10 .- Representación gráfica de Ringbom

A la vista de los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta los excelentes reactivos existentes para la determinación de Ni(II), no hemos creído interesante proponer un nuevo método espectrofotométrico para su determinación basado en la reacción con 2-(2-tienil)benzotiazolina.



Capítulo 10

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO MEDIANTE EXTRACCION

DEL COMPLEJO FORMADO A PARTIR DE LA

2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA Y Hg(II)

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Hg(II)



ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO MEDIANTE EXTRACCION DEL COMPLEJO FORMADO A PARTIR DE LA 2-(2-TIENIL)BENZOTIAZOLINA Y Hg (II). DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Hg (II).

El estudio de la reaccionabilidad cualitativa de la 2-(2-tienil)benzotiazolina frente a los diversos iones inorgánicos ensayados (Capítulo 7), nos permitió observar que la reacción con Hg(II) originaba un intenso color amarillo aún en medios muy ácidos. A pesar de que la sensibilidad de la reacción no es muy elevada (1:750.000), el hecho de que tenga lugar en medios tan ácidos, en los cuales las interferencias son escasas, nos impulsó a realizar su estudio.

En los Capítulos 6 y 8 hemos abordado con detalle la reordenación de las benzotiazolinas en presencia de iones metálicos, y de forma especial en presencia de iones inorgánicos tiófilos. En base a lo expuesto en dichos capítulos, debemos pensar que en el complejo cuyo estudio ahora iniciamos, el ligando es la forma imina del reactivo. No obstante, puesto que el reactivo del que partimos es una benzotiazolina, en nuestro estudio vamos a referirnos exclusivamente al sistema 2-(2-tienil)benzotiazolina-Hg(II). Evitaremos así continuas referencias al equilibrio entre formas tautómeras del reactivo existentes en disolución que podrian restar claridad a este estudio.

Disoluciones empleadas

Disoluciones de 2-(2-tienil)benzotiazolina

Se prepararon por peñada de la benzotiazolina y posterior disolución en el volumen adecuado del disolvente orgánico (cloroformo o metilisobutilcetona, Merck R.A.) y siempre en el momento de ser utilizadas.

Disolución de Hg(II) 0,1 M (f=1,001)

Se preparó disolviendo la adecuada cantidad de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck R.A.) en HNO_3 0,1 M (Merck R.A.). Esta disolución se contrastó por los métodos volumétricos habituales (263). Todas las demás disoluciones de catión - se prepararon por dilución de la anterior.

Otras disoluciones

- Disoluciones de NH_4OH (Merck R.A.) de concentraciones 10^{-2} y 10^{-3} M.
- Disoluciones de HCl (Merck R.A.) de concentraciones 10^{-2} y 0,5 M.
- Disolución de KCl (Carlo Erba) 2 M.

En todos los casos se utilizó agua desionizada para la preparación de las disoluciones.

Aparatos utilizados

- Espectrofotómetro digital Bausch-Lomb Spectronic 2000
- pH-metro digital CRISON mod. 501 provisto de electrodos de vidrio y calomelanos saturado
- Agitador Vibromatic 384

Ensayos de extracción del complejo en cloroformo y metil- isobutilcetona.Espectros de absorción.

Con objeto de comprobar cual de los dos disolventes era el más adecuado para la extracción del complejo, realizamos la siguiente experiencia:

En un matraz aforado de 50 ml de capacidad introdujimos 2 ml de la disolución 10^{-3} M de Hg(II), 8 ml de agua desionizada, 10 ml de disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cada disolvente, y se agitó durante un minuto. (En estas condiciones la relación de fases es 1:1, la relación $(Tbtz)_o / (HG^{2+})_a$ es 10:1 y el pH de la fase acuosa después de alcanzado el equilibrio es 3,50). A continuación separamos ambas fases en un embudo de decantación, y posteriormente la fase orgánica se sometió a centrifugación para eliminar los últimos restos de agua.

Finalmente registramos el espectro del complejo extraído en la fase orgánica entre 500 y 350 nm frente a una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M del reactivo en el respectivo disolvente con la que habíamos seguido similar procedimiento operatorio (la capa acuosa consistió, en este caso, en 10 ml de HNO_3 $2 \cdot 10^{-4}$ M).

El procedimiento operatorio descrito es el que se empleó en todas las experiencias realizadas posteriormente.

El espectro del complejo en ambos disolventes (Fig.10.1) presenta una banda ancha con una zona de máxima absorbancia entre 365 y 375 nm.

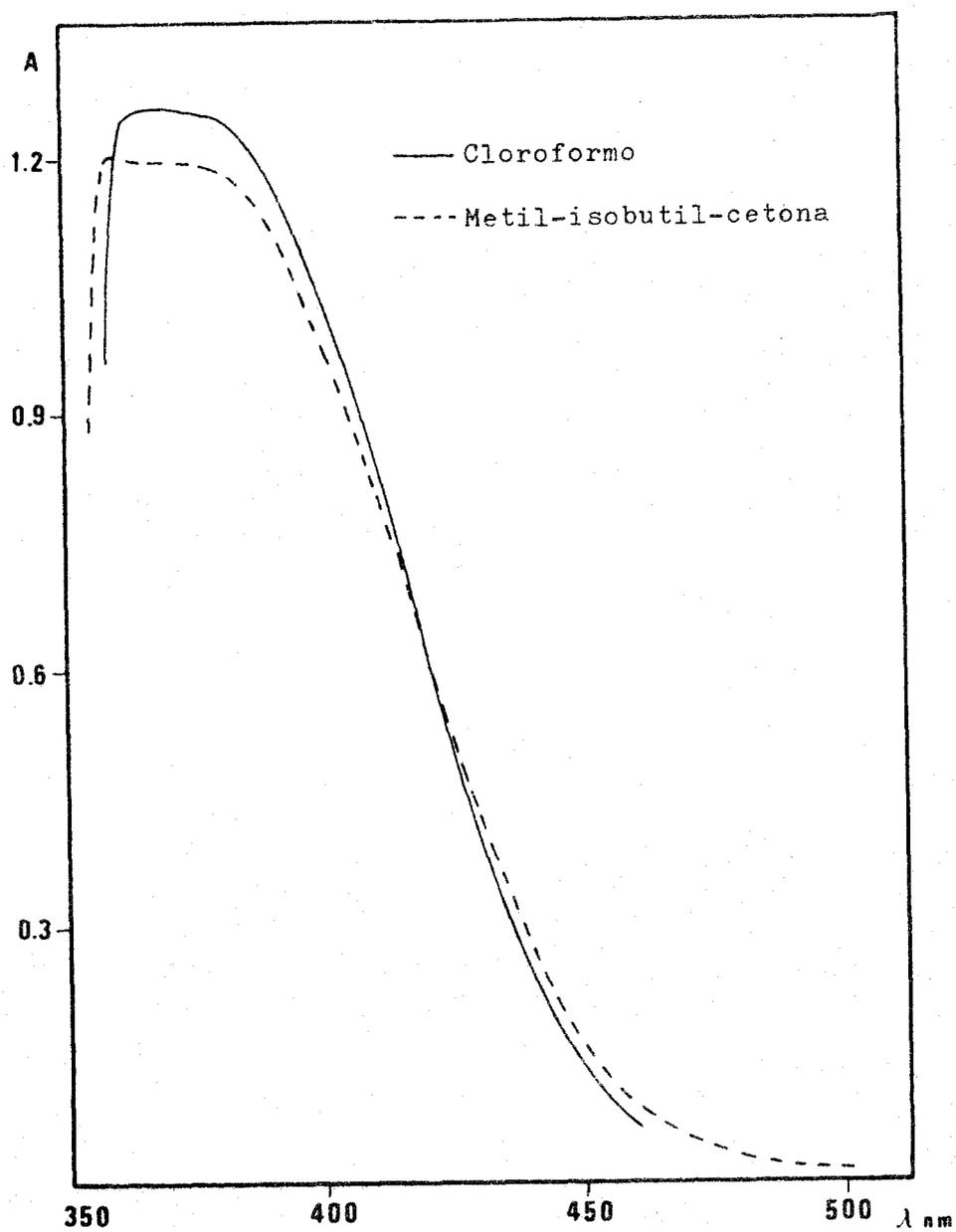


Fig. 10.1 .- Espectro de absorción del sistema 2-(2-tienil)-benzotiazolina - Hg(II) ($\text{pH}_{\text{eq}} = 3'50$)

En otra experiencia similar a la anterior registramos el espectro del complejo extraído en ambos disolventes a $\text{pH}_{\text{eq}} = 1,0$ (conseguido mediante la adición de HCl 2N). El método operatorio seguido fue idéntico al detallado anteriormente.

Los espectros registrados entre 500 y 350 nm (Fig.10.2) muestran una banda ancha en la región visible con una zona de máxima absorbancia entre 365 y 375 nm.

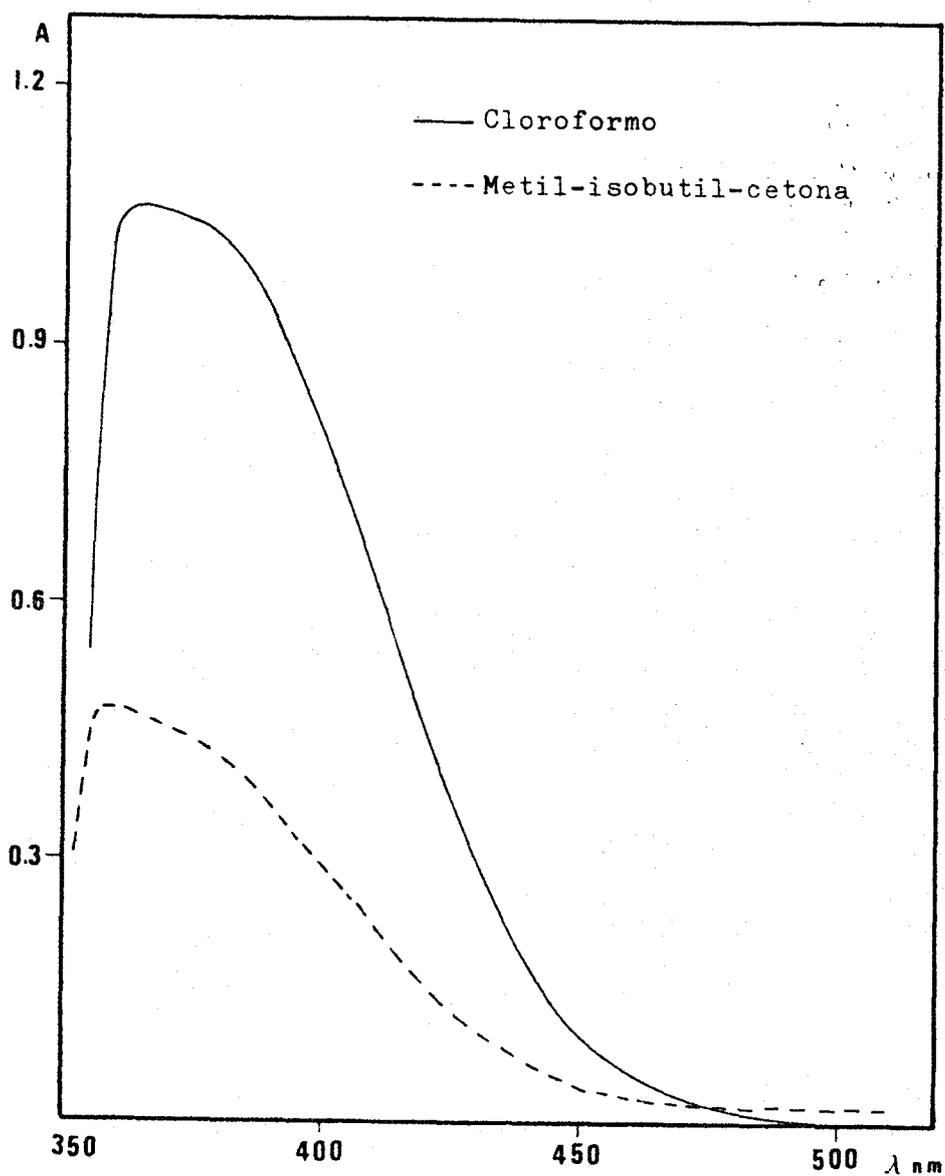


Fig. 10.2 .- Espectro de absorción del sistema
2-(2-tienil)benzotiazolina - Hg(II)
($\text{pH}_{\text{eq}} = 1,0$)

Los resultados de estas experiencias, agrupados en la Tabla 10.1, muestran claramente cual es la influencia del pH. Un descenso del pH provoca una disminución de la absorbancia del sistema en cualquiera de los dos disolventes. No obstante, esta influencia es mucho más acusada en el caso de la metil-isobutilcetona.

Tabla 10.1

Disolvente	pH	A ($\lambda = 365 \text{ nm}$)
Cloroformo	3'50	1'259
"	1'00	1'060
Metil isobutil cetona	3'50	1'197
"	1'00	0'473

A la vista de estos resultados nos decidimos por el empleo de cloroformo como fase orgánica en las restantes experiencias.

Influencia del pH en la extracción del complejo

Se determinó registrando los espectros de disoluciones clorofórmicas del complejo en equilibrio con disoluciones acuosas del catión de diferentes valores de pH.

Método operatorio

En matraces aforados de 50 ml de capacidad introdujimos volúmenes variables de HCl 0,01 ó 0,5 M, ó NH_4OH 10^{-3} ó 10^{-2} M, 2 ml de disolución 10^{-3} M de Hg(II) y los volúmenes de agua desionizada necesarios para completar 10 ml. de fase acuosa (Tabla 10.2). A continuación, se añaden 10 ml de disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cloroformo. Operando de esta forma la relación de fases es 1:1 y la relación $(\text{Tbtz})_o / (\text{Hg}^{2+})_a$ es 10 en todos los casos.

Tabla 10.2

ml Hg(II)	ml H ₂ O	ml NH ₄ OH 10 ⁻² M	pH
2'0	6'0	2'0	9'25
2'0	6'5	1'5	9'02
2'0	7'0	1'0	8'02
		<u>ml NH₄OH 10⁻³ M</u>	
2'0	-	8'0	6'95
2'0	1'0	7'0	6'57
2'0	2'0	6'0	5'90
2'0	3'0	5'0	4'16
2'0	4'5	3'5	3'62
2'0	6'0	2'0	3'44
2'0	7'5	0'5	3'36
2'0	8'0	-	3'30
		<u>ml HCl 10⁻² M</u>	
2'0	7'5	0'5	3'04
2'0	7'0	1'0	2'61
2'0	3'0	5'0	2'09
		<u>ml HCl 0'5 M</u>	
2'0	7'5	0'5	1'53
2'0	7'0	1'0	1'18
2'0	3'0	5'0	0'88

Realizada la extracción en la forma indicada en el apartado anterior, registramos los espectros de absorción entre 500 y 350 nm, frente a disoluciones $2 \cdot 10^{-3}$ M del reactivo en cloroformo con las que habíamos seguido el mismo procedimiento operatorio.

Las medidas de pH las realizamos en las fases acuosas respectivas una vez efectuada la extracción (Tabla 10.2).

Resultados y discusión

Los espectros del complejo a diferentes valores de pH muestran que: 1) a valores de pH inferiores a 1,0 la absorbancia disminuye de forma apreciable al disminuir el pH, 2) en el intervalo de pH comprendido entre 1,2 y 8,0 la absorbancia permanece casi constante, y 3) a valores de pH superiores a 8,0 la influencia del pH es muy acusada, disminuyendo la absorbancia bruscamente al aumentar la basicidad del medio.

En la Fig. 10.3 hemos representado los espectros del complejo a valores de pH 0,88, 4,16, 9,02 y 9,25. Según se observa en dicha figura, ni la forma del espectro, ni la situación de la zona de máxima absorbancia (365-375 nm) se modifican al variar el pH.

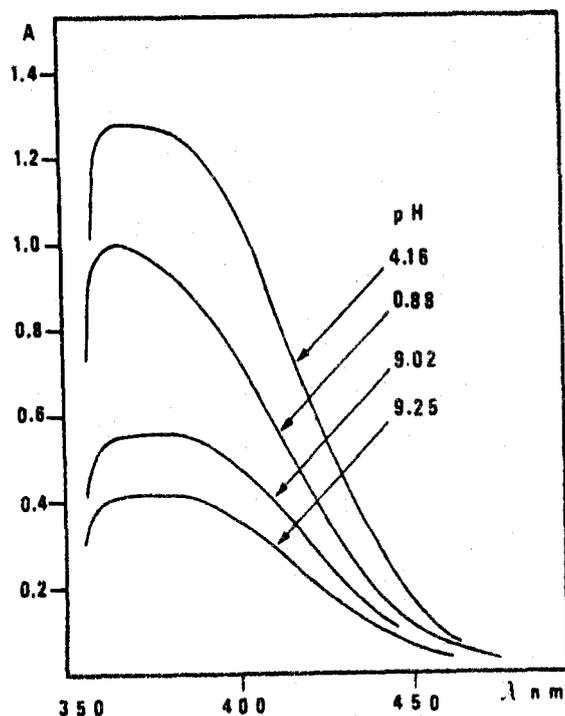


Fig. 10.3 .- Espectros de absorción del sistema 2-(2-tienil)benzotiazolina - Hg(II) a diversos valores de pH

Tabla 10.3

A ($\lambda=365$ nm)	pH
0'944	0'88
1'050	1'00
1'240	1'18
1'245	1'53
1'253	2'09
1'258	2'61
1'245	3'04
1'251	3'36
1'245	3'44
1'250	3'62
1'260	4'16
1'250	5'90
1'265	6'57
1'263	6'95
1'262	8'02
0'567	9'02
0'423	9'25

En la Tabla 10.3 hemos reunido los valores de A_{\max} ($\lambda = 365$ nm) correspondientes a los distintos valores de pH indicados en la Tabla 10.2. La representación de A_{\max} frente al pH (Fig.10.4) muestra claramente lo que habíamos apuntado antes, es decir, que la zona óptima de pH, donde la absorbancia permanece prácticamente constante, está comprendida entre 1,0 y 8,0.

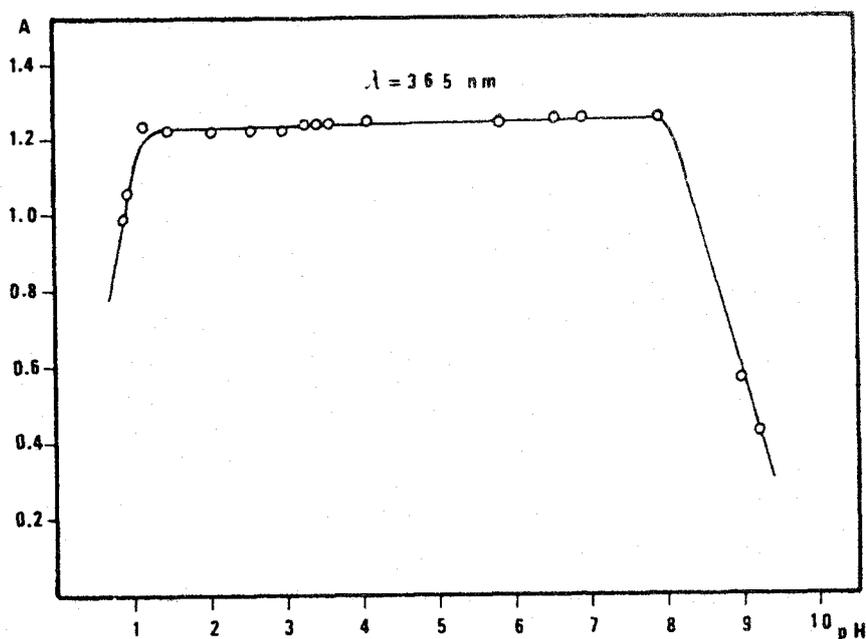


Fig. 10.4

A la vista de estos resultados, en posteriores experiencias decidimos operar a $\text{pH}=1,50$ fijándolo por adición de $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$.

Influencia de la fuerza iónica

Se determinó registrando los espectros de disoluciones clorofórmicas del complejo en equilibrio con disoluciones acuosas de $\text{pH}=1,50$ y de fuerza iónica variable conseguida por adición de distintos volúmenes de una disolución 2M de KCl .

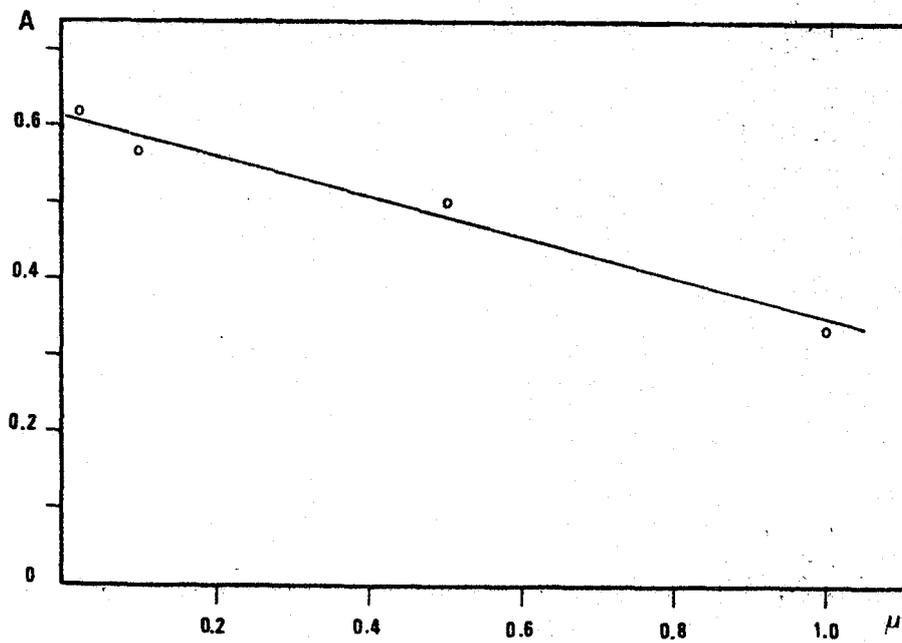
El tratamiento operatorio seguido posteriormente con las disoluciones fue idéntico al que hemos detallado en la página 393 de este Capítulo.

Los resultados obtenidos los hemos reunido en la Tabla 10.4.

La representación de A frente a la fuerza iónica μ (Fig.10.5) nos permite visualizar muy claramente la enorme influencia que ejerce la fuerza iónica en la formación y extracción del complejo.

Tabla 10.4

Fuerza ionica	A ($\lambda = 365$ nm)
0'025	0'618
0'100	0'564
0'500	0'505
1'000	0'330

Fig. 10.5.- Influencia de la fuerza iónica. Representación de A vs μ .

Dada la enorme influencia de la fuerza iónica sobre la formación del complejo, decidimos seguir operando en posteriores experiencias a fuerza iónica 0,025, aportada por las disoluciones de catión y ácido clorhídrico.

Estabilidad del complejo

Con objeto de conocer cual era la estabilidad del complejo Hg(II)-reactivo una vez extraído en cloroformo, realizamos la siguiente experiencia:

En un matraz de 50 ml de capacidad se introdujeron 0,5 ml de disolución de HCl de concentración 0,5M, 1 ml de disolución 10^{-3} M de Hg(II), 8,5 ml de agua desionizada y 10 ml de disolución 10^{-3} M de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cloroformo. Tras agitar durante 1 minuto, separar ambas fases y centrifugar la fase orgánica, registramos la variación de absorbancia de la capa clorofórmica con el tiempo a $\lambda = 365$ nm. Como blanco utilizamos una disolución 10^{-3} M de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cloroformo que había sido tratada de idéntica forma. El pH de la fase acuosa, medido tras la agitación y separación de ambas fases, fue de 1,50.

La Fig. 10.6, una representación de A frente al tiempo t, muestra que el complejo una vez extraído es estable al menos durante las dos horas que estuvimos realizando el registro.

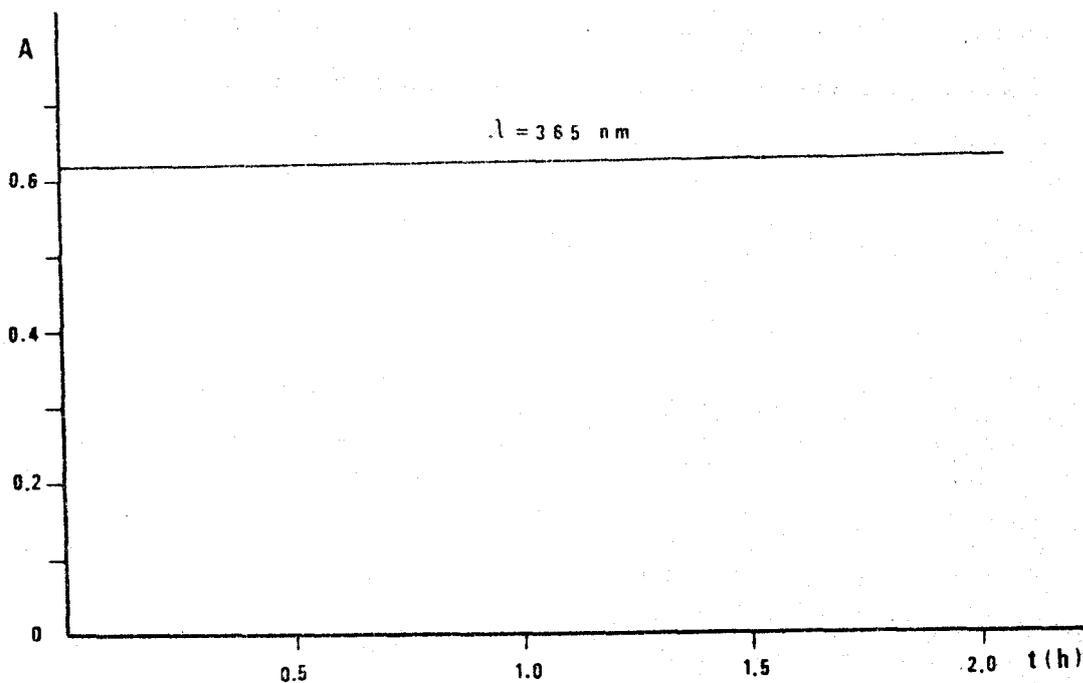


Fig. 10.6

Influencia del tiempo de extracción

Se determinó midiendo la absorbancia a 365 nm de disoluciones clorofórmicas del complejo preparadas según el procedimiento habitual ya descrito, en condiciones operatorias idénticas (pH=1,50, relación de fases 1:1, $(\text{Tbtz})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Hg}^{2+}]_a = 10^{-4} \text{ M}$) excepto el tiempo de extracción. Los blancos consistieron en disoluciones de 2-(2-tienil)benzotiazolina tratadas de forma similar a las respectivas disoluciones de complejo.

En la Fig. 10.7 hemos representado la absorbancia frente al tiempo de extracción. Se observa que es suficiente un tiempo de extracción de un minuto para alcanzar el máximo valor de absorbancia.

En posteriores experiencias seguimos empleando por tanto como tiempo de extracción 1 minuto.

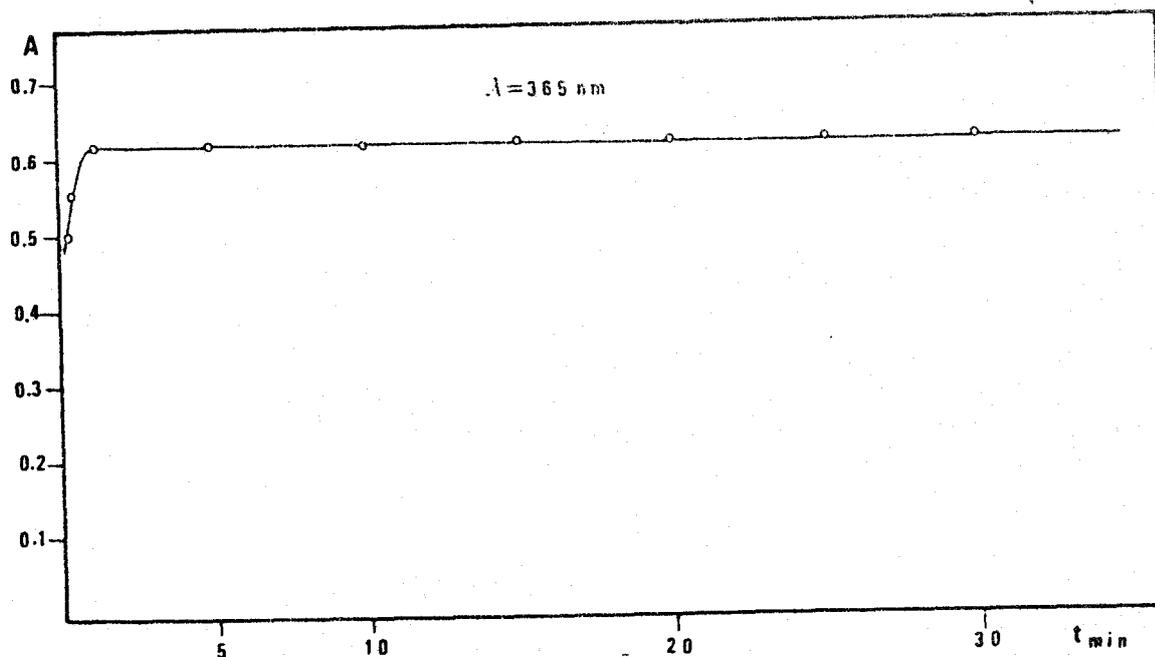


Fig. 10.7 .- Influencia del tiempo de extracción.

Estequiometría del complejo. Método de Yoe-Jones

Para la aplicación de este método realizamos dos series de experiencias. En una de ellas mantuvimos constante la concentración de Hg(II) en la fase acuosa, y se varió la concentración de reactivo en la fase orgánica. En la otra experiencia mantuvimos constante la concentración de reactivo en la fase orgánica y variamos la concentración de Hg(II) en la fase acuosa.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos los hemos recogido en las Tablas 10.5 y 10.6. A partir de ellos hemos realizado las representaciones de las Figs. 10.8 y 10.9.

Tabla 10.5

$$[\text{Hg}^{2+}]_a = \text{cte} = 2'40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1'50 \quad (\text{HCl } 0'5 \text{ M})$$

Relación de fases = 1:1

Tiempo de extracción = 1 min

$[\text{Tbtz}]_o$	$[\text{Tbtz}]_o / [\text{Hg}^{2+}]_a$	A _{365 nm}	A _{400 nm}
$4'8 \cdot 10^{-5}$	0'20	0'116	0'086
$9'6 \cdot 10^{-5}$	0'40	0'235	0'169
$1'44 \cdot 10^{-4}$	0'60	0'355	0'251
$1'92 \cdot 10^{-4}$	0'80	0'474	0'333
$2'40 \cdot 10^{-4}$	1'00	0'593	0'416
$2'88 \cdot 10^{-4}$	1'20	0'711	0'498
$3'36 \cdot 10^{-4}$	1'40	0'834	0'581
$3'60 \cdot 10^{-4}$	1'50	0'891	0'622
$3'84 \cdot 10^{-4}$	1'60	0'920	0'650
$4'08 \cdot 10^{-4}$	1'70	0'951	0'672
$4'32 \cdot 10^{-4}$	1'80	1'011	0'700
$4'56 \cdot 10^{-4}$	1'90	1'057	0'724
$4'80 \cdot 10^{-4}$	2'00	1'078	0'737
$5'28 \cdot 10^{-4}$	2'20	1'140	0'790
$5'76 \cdot 10^{-4}$	2'40	1'175	0'821
$6'24 \cdot 10^{-4}$	2'60	1'207	0'875
$6'72 \cdot 10^{-4}$	2'80	1'220	0'897
$7'20 \cdot 10^{-4}$	3'00	1'233	0'920
$7'68 \cdot 10^{-4}$	3'20	1'246	0'943
$8'16 \cdot 10^{-4}$	3'40	1'258	0'966

Tbtz = 2-(2-tienil)benzotiazolina

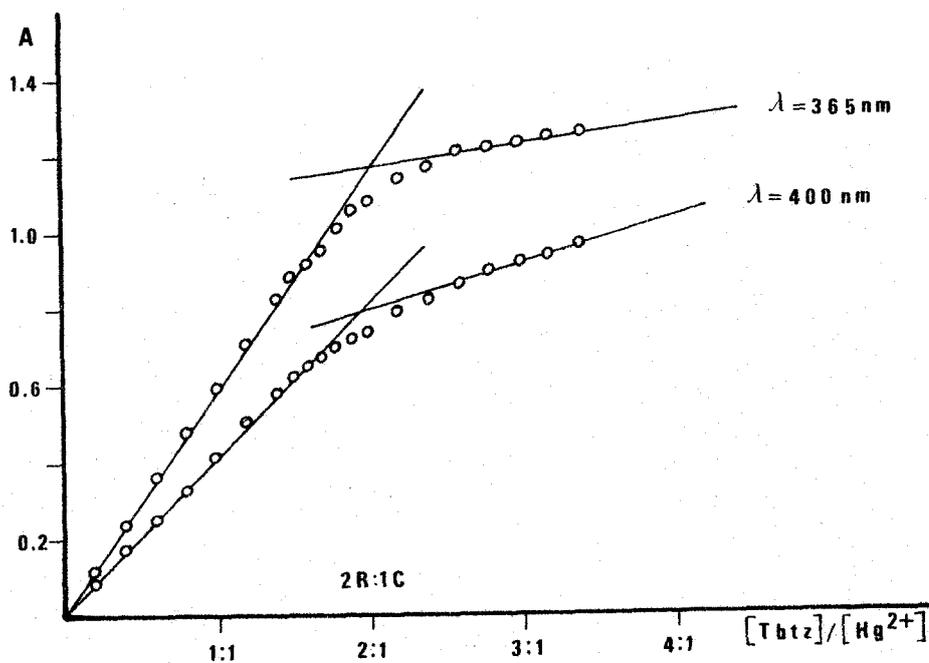


Fig. 10.8 .- Determinación de la estequiometría del complejo formado a partir de 2-(2-tienil)benzotiazolina y Hg(II). Método de Yoe-Jones. $[Hg^{2+}] = cte.$

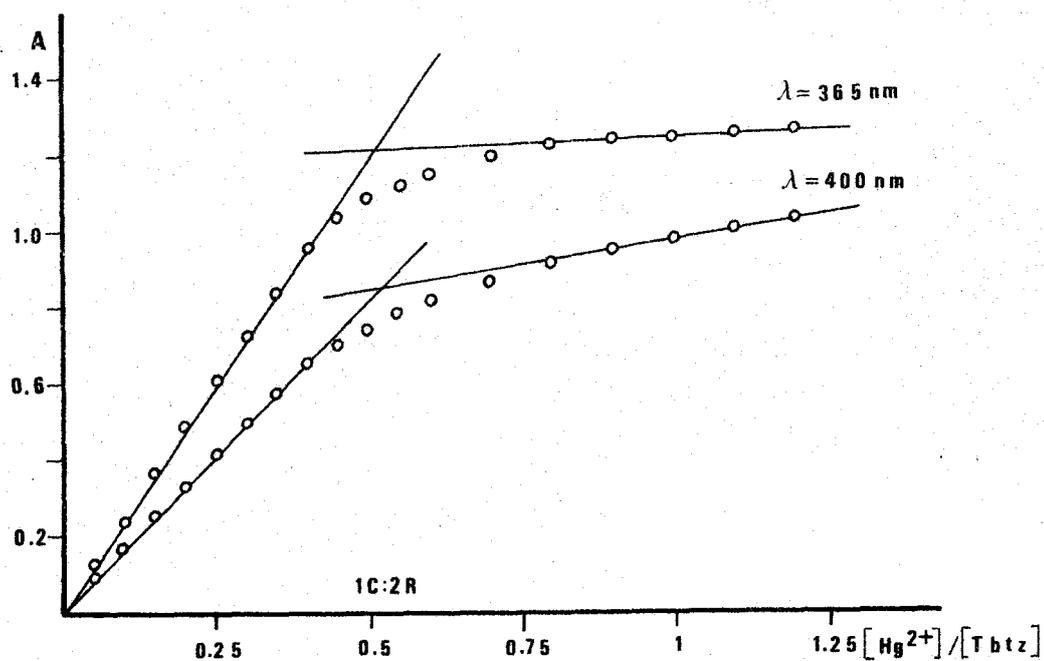


Fig. 10.9 .- Determinación de la estequiometría del complejo formado a partir de 2-(2-tienil)benzotiazolina y Hg(II). Método de Yoe-Jones. $[Tbtz] = cte.$

Tabla 10.6

$$[\text{Tbtz}]_o = \text{cte} = 4.80 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.50 \quad (\text{HCl } 0.5 \text{ M})$$

$$\text{Relación de fases} = 1:1$$

$$\text{Tiempo de extracción} = 1 \text{ min}$$

$[\text{Hg}^{2+}]_a$	$[\text{Hg}^{2+}]_a / [\text{Tbtz}]_o$	A _{365 nm}	A _{400 nm}
$2.40 \cdot 10^{-5}$	0.05	0.115	0.090
$4.80 \cdot 10^{-5}$	0.10	0.237	0.171
$7.20 \cdot 10^{-5}$	0.15	0.363	0.248
$9.60 \cdot 10^{-5}$	0.20	0.490	0.342
$1.20 \cdot 10^{-4}$	0.25	0.603	0.410
$1.44 \cdot 10^{-4}$	0.30	0.713	0.487
$1.68 \cdot 10^{-4}$	0.35	0.828	0.570
$1.92 \cdot 10^{-4}$	0.40	0.950	0.665
$2.16 \cdot 10^{-4}$	0.45	1.030	0.720
$2.40 \cdot 10^{-4}$	0.50	1.080	0.741
$2.64 \cdot 10^{-4}$	0.55	1.120	0.780
$2.88 \cdot 10^{-4}$	0.60	1.160	0.811
$3.36 \cdot 10^{-4}$	0.70	1.190	0.862
$3.84 \cdot 10^{-4}$	0.80	1.217	0.914
$4.32 \cdot 10^{-4}$	0.90	1.240	0.952
$4.80 \cdot 10^{-4}$	1.00	1.245	0.977
$5.28 \cdot 10^{-4}$	1.10	1.250	0.999
$5.76 \cdot 10^{-4}$	1.20	1.260	1.013

Tbtz = 2-(2-tienil)benzotiazolina

De los resultados obtenidos al aplicar el método espectrofotométrico de Yoe-Jones al estudio de la reacción que tiene lugar entre la 2-(2-tienil) benzotiazolina y el Hg(II) se deduce la formación de un complejo de estequiometría 2:1 en las condiciones operatorias que se han indicado.

La estequiometría de este complejo coincide con la del complejo sólido de Hg(II) aislado (ver Capítulo 8, página 361).

Método espectrofotométrico para la determinación de Hg(II) con
2-(2-tienil)benzotiazoloina

Los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico del complejo muestran una sensibilidad adecuada para la determinación espectrofotométrica de Hg(II).

Con el fin de establecer las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de Hg(II) realizamos las experiencias que se resumen a continuación.

Influencia del exceso de reactivo

Para establecer la posible aplicación de la 2-(2-tienil)benzotiazoloina a la determinación de Hg(II), estudiamos en primer lugar la influencia del exceso de reactivo sobre la absorbancia del complejo formado. Para ello, en matraces de 50 ml, preparamos una serie de disoluciones conteniendo todas ellas 1 ml de disolución 10^{-3} M de Hg(II), la cantidad adecuada de HCl 0,5 M como para que el pH final fuese 1,50, la cantidad necesaria de agua desionizada hasta un volumen de 10 ml de fase acuosa, volúmenes variables entre 0,2 y 6,0 ml de disolución clorofórmica $5 \cdot 10^{-3}$ M de 2-(2-tienil)benzotiazoloina y por último los volúmenes necesarios de cloroformo hasta completar 10 ml de fase orgánica. El tiempo de extracción fue de un minuto en todos los casos.

Tras seguir el procedimiento operatorio habitual con cada una de las disoluciones, medimos las absorbancias a 365 y 400 nm frente a blancos constituidos por disoluciones clorofórmicas del reactivo de las concentraciones respectivas y tratadas de forma similar.

Los resultados obtenidos se han reunido en la Tabla 10.7. De ellos podemos deducir que las absorbancias permanecen estables cuando la relación $[Tbtz]_o / [Hg^{2+}]_a$ es 10 ó superior.

Tabla 10.7

Influencia del exceso de reactivo

[Tbtz]/[Hg ²⁺]	A	
	365 nm	400 nm
1:1	0'250	0'173
3:1	0'512	0'383
5:1	0'563	0'452
7:1	0'600	0'490
10:1	0'620	0'520
15:1	0'618	0'517
20:1	0'621	0'520
30:1	0'623	0'522

pH = 1'5 , Volumen final de ambas fases = 10 ml

Relación de fases = 1:1 , Tiempo de extracción = 1 min

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

Se ha comprobado el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer con disoluciones del complejo extraído en cloroformo preparadas según el procedimiento habitual descrito en anteriores apartados. La concentración de 2-(2-tienil)benzotiazolina en la fase orgánica fue $4,80 \cdot 10^{-3}$ M en todos los casos. La concentración de Hg(II) en la fase acuosa varió entre 1,6 ppm y 38,5 ppm. El pH fue de 1,50, el tiempo de extracción 1 minuto y la relación de fases 1:1 en todos los casos.

Las medidas de absorbancia se realizaron a 365 nm y 400 nm frente a blancos de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cloroformo con los que se siguió el mismo procedimiento operatorio.

Con los resultados obtenidos (Tabla 10.8) hemos realizado la representación de la Fig. 10.10.

Tabla 10.8

ppm Hg(II)	A 365 nm	A 400 nm
1'60	0'038	0'028
2'40	0'058	0'043
4'80	0'115	0'086
9'60	0'237	0'171
14'40	0'363	0'248
19'30	0'490	0'343
24'10	0'603	0'410
28'90	0'713	0'487
33'70	0'828	0'570
38'50	0'950	0'665



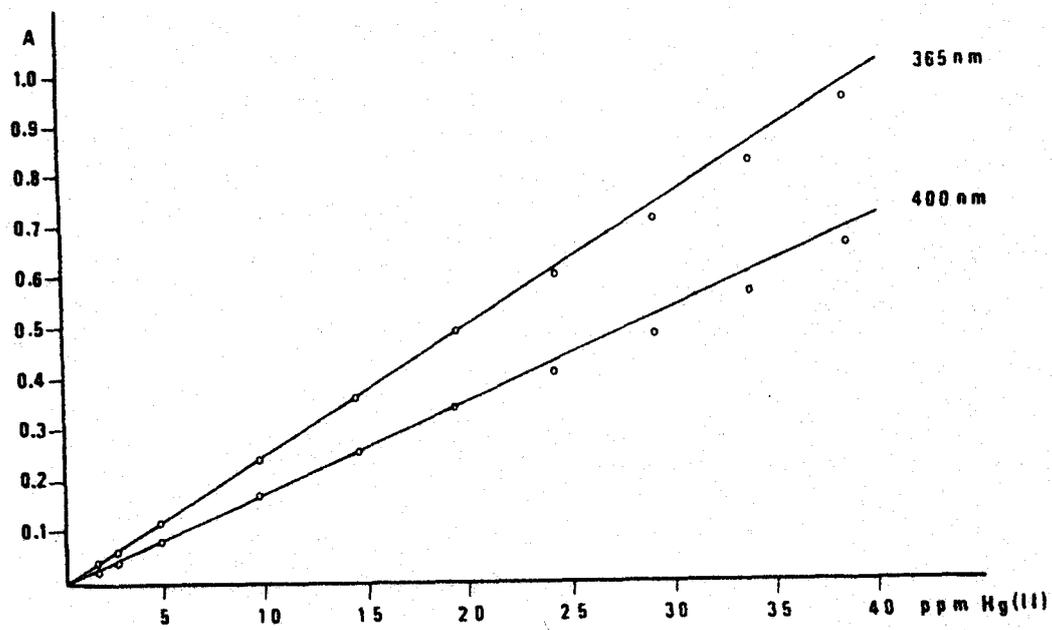


Fig. 10.10 .- Ley de Lambert-Beer. Complejo
Hg(II) - 2-(2-tienil)benzotiazolina

Zona del mínimo error

Para determinar la zona de mínimo error analítico relativo respecto al 1% de error fotométrico efectuamos la representación gráfica de Ringbom. Los datos de absorbancia y concentración de Hg(II), en ppm, están sacados de la experiencia para el establecimiento de la ley de Lambert-Beer. Los términos necesarios para la construcción de la gráfica de Ringbom (Fig.10.11) se han reunido en la Tabla 10.9.

A la vista de la gráfica deducimos que la zona de mínimo error analítico-respecto al 1% de error fotométrico es la comprendida entre 6 y 25 ppm de Hg(II).

Tabla 10.9

Términos de la gráfica de Ringbom

C (ppm de Hg)	log C	$A \cdot 10^3$ (365 nm)	% T	100-% T
1'60	0'204	38	91'60	8'40
2'40	0'382	58	87'50	12'50
4'80	0'682	115	76'70	23'30
9'60	0'984	237	57'90	42'10
14'40	1'160	363	43'40	56'60
19'30	1'285	490	32'40	67'60
24'10	1'382	603	24'90	75'10
28'90	1'461	713	19'40	80'60
33'70	1'527	828	14'86	85'14
38'50	1'585	950	11'22	88'78

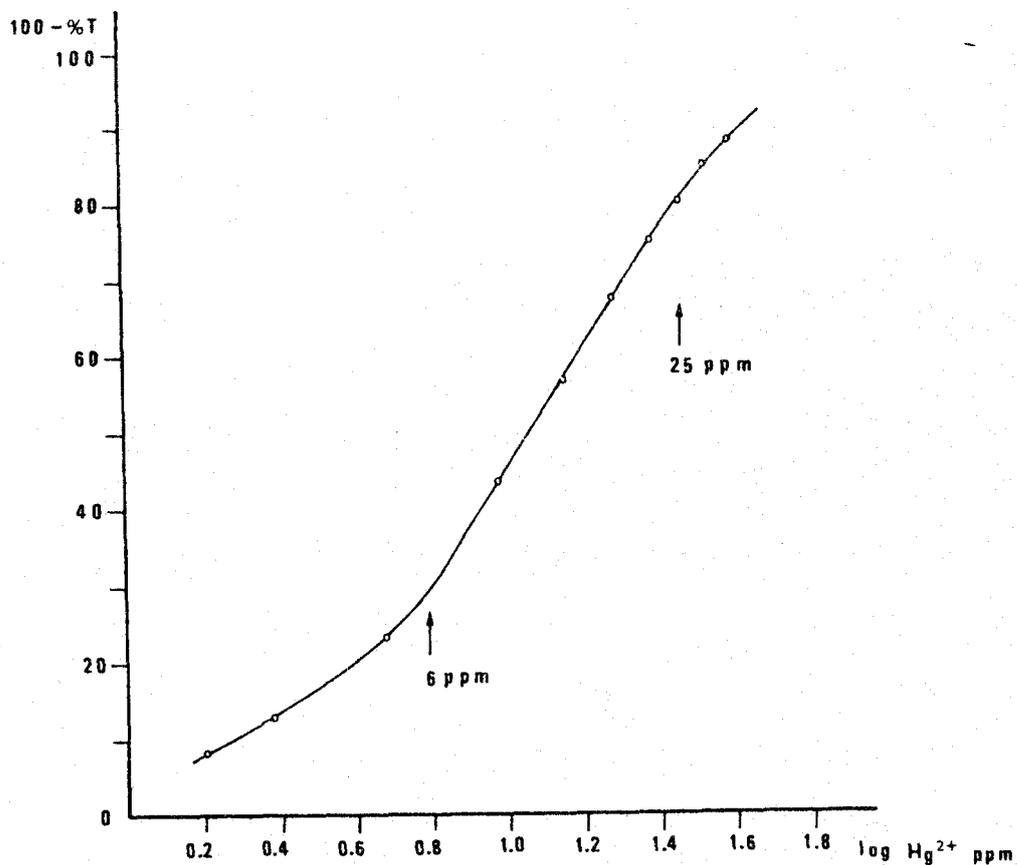


Fig. 10.11 .- Gráfica de Ringbom para la determinación de Hg(II) con 2-(2-tienil)benzotiazolina

Los resultados obtenidos en las experiencias llevadas a cabo, nos permiten proponer un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de Hg(II) con 2-(2-tienil)benzotiazolina.

Método

En un matraz de 50 ml se introduce una cantidad de muestra tal que la concentración final de Hg(II) esté comprendida entre 6 y 25 ppm. A dicha muestra se añade agua desionizada hasta un volumen final de fase acuosa de 10 ml. (Si se desea trabajar a pH inferior a 8,0 se añade el HCl necesario para alcanzar el pH deseado y el correspondiente volumen de agua desionizada hasta un volumen final de 10 ml). Se recomienda que el pH de la disolución acuosa final no sea inferior a 1,50 para que el método no pierda sensibilidad. Se añaden a continuación 10 ml de disolución de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cloroformo de concentración tal que la relación (Tbtz)/(Hg²⁺) sea como mínimo 10:1. Se agita el matraz durante un minuto. Se separan ambas fases en un embudo de decantación, y la fase orgánica, donde se ha extraído el complejo, se centrifuga durante 30 s. (al menos) con objeto de eliminar agua. Finalmente se miden las absorbancias frente a un blanco consistente en una disolución de 2-(2-tienil)benzotiazolina en cloroformo de igual concentración que la empleada anteriormente con la que se ha seguido similar proceso operatorio (la fase acuosa en este caso será una disolución de HCl de pH=1,50).

La recta patrón se establece de igual forma con concentraciones finales de Hg(II) comprendidas entre 6 y 25 ppm.

Reproducibilidad de los resultados

Con objeto de establecer la reproducibilidad del método propuesto se determinaron las absorbancias de diez muestras conteniendo todas ellas 12 ppm de Hg(II). Los resultados obtenidos son los de la Tabla 10.10.

Tabla 10.10

A ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	Hg(II) ppm
0'300	11'92
0'306	12'11
0'305	12'08
0'306	12'11
0'304	12'04
0'298	11'80
0'307	12'16
0'300	11'92
0'308	12'20
0'307	12'16

De los datos de la Tabla anterior se deduce que la varianza es igual a 0,017 y la desviación típica 0,13.

Para una probabilidad del 95% resulta un valor medio de $12,05 \pm 0,09$ ppm de Hg(II).

Ninguno de los resultados es rechazable. El error relativo sobre el valor medio es de

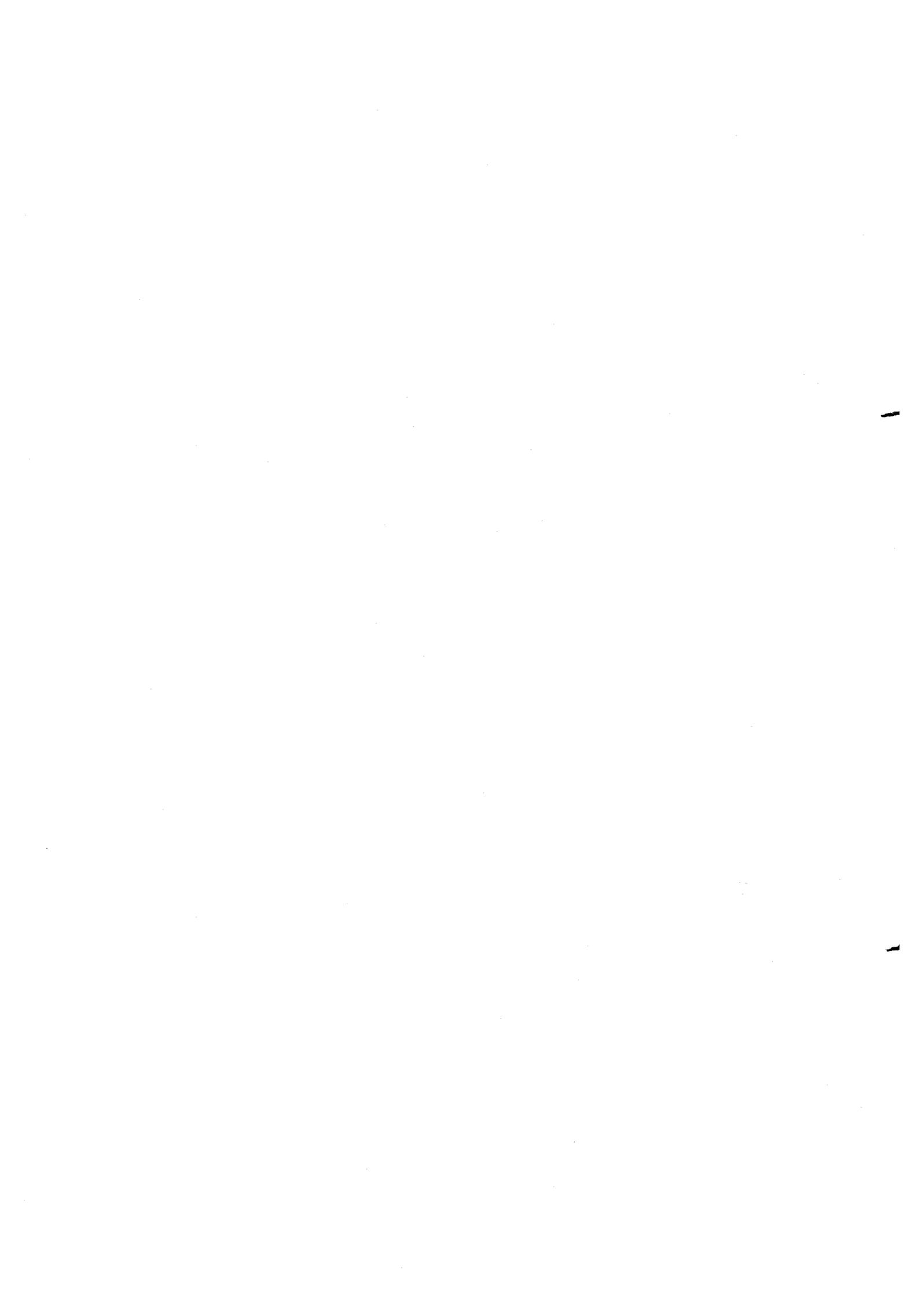
$$\frac{100 \sigma_m \cdot t}{\bar{X}} = \frac{100 \cdot 0,09}{12,5} = 0,75\%$$

Interferencias

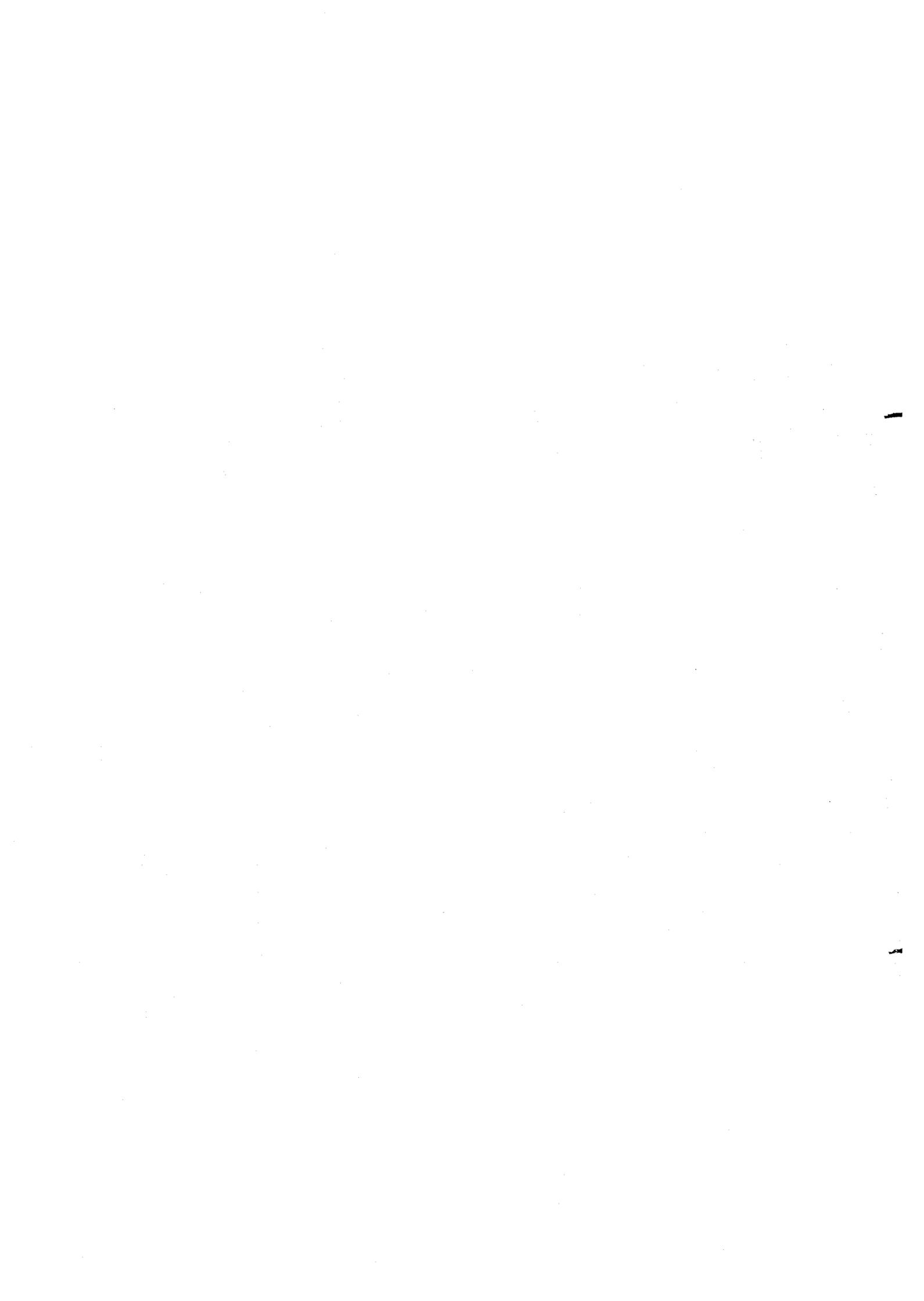
Se ha estudiado únicamente la influencia que ejercen sobre la absorbancia del complejo, aquellos iones cuya reacción con la 2-(2-tienil)benzotiazolina se produce en el mismo medio que el Hg(II). Para ello se operó, de la forma antes descrita, con disoluciones conteniendo todas ellas 12 ppm de Hg(II) y los iones Ag(I), Hg(I), Tl(III), Se(IV), Pd(II), Os(VIII) y Sb(III), cuyos efectos se pretenden investigar.

Como consecuencia de este estudio se deduce que los cationes Ag(I), Hg(I), Tl(III), Pd(II) y Os(VIII) producen un error próximo al 5% cuando se encuentran en concentraciones de 12 ppm. Concentraciones de estos iones superiores a 12 ppm producen un error superior.

Aunque se deduce claramente del estudio que hemos realizado, destacamos - no obstante que los iones cloruro no representan ninguna interferencia en el método de determinación espectrofotométrica de Hg(II), lo que supone - una gran ventaja.



CONCLUSIONES



Los objetivos planteados al iniciar el trabajo recogido en la presente Memoria fueron ampliar el conocimiento de la capacidad complejante de bases de Schiff heterocíclicas derivadas del 2-tiofencarboxialdehído, así como las aplicaciones que de ello pudieran resultar.

El estudio realizado nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones

1ª .- Se han sintetizado las bases de Schiff, N-Fenil-2-tienilmetilenimina y N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina, por condensación de 2-tiofencarboxialdehído con anilina y o-aminofenol respectivamente, lográndose aislar ambos compuestos con un elevado grado de pureza y alto rendimiento.

Ambas bases de Schiff se han identificado mediante el empleo de las técnicas habituales de análisis elemental y espectrometrías de IR, de RMN y de Masas.

Se han estudiado algunas propiedades de estos dos compuestos tales como comportamiento térmico, espectros de absorción UV-VIS en diversos disolventes y diversos medios (etanol-agua 1:1 v/v, dioxano-agua 1:1 v/v, y en ambos medios a diversos valores de pH) etc.,

De este estudio se deduce que:

- Ambos compuestos son térmicamente estables hasta 120 °C iniciándose una rápida descomposición a partir de esta temperatura.
- Los dos reactivos son solubles en los disolventes orgánicos mas comunes e insolubles en agua. En medios parcialmente acuosos sufren descomposición hidrolítica para dar el aldehído y la amina correspondientes. Esta descomposición es tanto mas rápida cuanto mayor es la proporción de agua, y fundamentalmente cuanto mas ácido es el medio. La basicidad del medio y la complejación con iones metálicos son factores que tienden a anular este proceso. Debido a la hidrólisis no se ha podido determinar el pK_a correspondiente al proceso de disociación del ácido conjugado de la base de Schiff. Únicamente en el caso de la N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina se ha podido determinar el pK_{OH} , aunque el valor encontrado, 11'90 (medio dioxano-agua 1:1 v/v), habrá que aceptarlo con evidentes reservas.

2ª .- Se ha ensayado la reaccionabilidad de las bases de Schiff sintetizadas frente a iones inorgánicos encontrándose que ambas son reactivos bastante selectivos.

La N-Fenil-2-tienilmetilenimina reacciona con sólo seis cationes, siendo muy baja la sensibilidad de tales reacciones.

La N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina reacciona con sólo 13 de los 53 iones ensayados. Las reacciones con Pb(II), Pd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) tienen sensibilidades iguales o superiores a 1:750.000.

En ninguno de los casos ensayados se originan compuestos fluorescentes o extraíbles en cloroformo.

3ª .- La reducción en el electrodo de gotas de mercurio de la N-Fenil-2-tienilmetilenimina y de la N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina da lugar a la aparición de dos ondas bien definidas. El estudio polarográfico realizado nos ha permitido establecer que la primera onda corresponde a la reducción de la agrupación azomérica, $>C=N$, siendo este proceso difusivo e irreversible, y transcurriendo con la captura de un electrón y un protón en su etapa determinante de velocidad. La presencia del grupo OH en la N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina provoca un desplazamiento de esta onda hacia potenciales más negativos a todos los valores de pH estudiados.

La segunda onda observada la hemos atribuido a la reducción del 2-tiofencarboxialdehído originado en el proceso de hidrólisis de ambos compuestos.

Los valores de la constante de corriente de difusión y coeficiente de difusión determinados son del mismo orden que los encontrados en bibliografía para otras bases de Schiff análogas.

4ª .- Se ha estudiado polarográficamente el complejo que forma la N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina con Pb(II) en dioxano-agua 1:1 v/v. De dicho estudio se deduce, por aplicación del método de Lingane, una estequiometría 1:1 para el complejo formado y una cons

tante de estabilidad de $1.31 \cdot 10^2$.

5a .- Se han sintetizado complejos sólidos de la N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina con Zn, Cd y Pb, este último en presencia de SCN^- . Sus fórmulas se han establecido mediante análisis elemental y térmico (TG y ATD) y se han confirmado mediante el empleo de las técnicas espectrofotométricas de IR y UV-VIS y medidas de conductividad.

Los complejos estudiados resultan ser térmicamente poco estables y se comportan como no electrolitos en disolución de DMF.

Los espectros IR nos han permitido demostrar que el fenómeno de la quelación tiene lugar con la participación del nitrógeno azometínico y el oxígeno del grupo OH en posición orto.

Por otra parte no se ha encontrado ninguna banda o grupo de bandas que evidencien la coordinación del azufre tiofénico al metal.

Los anteriores resultados unidos a los de los espectros de absorción de los complejos indican que el ligando, potencialmente tridentado, se comporta como bidentado enlazando a través del nitrógeno azometínico y el oxígeno fenólico. Esto nos ha llevado a proponer estructuras tetraédricas para la geometría espacial de los complejos.

6a .- La condensación de 2-tiofencarboxialdehído con o-aminobencenotiol no conduce al aislamiento de la base de Schiff esperada, la N-2-mercaptofenil-2'-tienilmetilenimina, sino a la formación de un

compuesto, la 2-(2-tienil)benzotiazolina, que no contiene la agrupación azometínica.

La benzotiazolina obtenida es un sólido de color amarillo pálido algo menos estable que las dos bases de Schiff anteriormente estudiadas, sin duda por la presencia de los dos átomos de azufre en su molécula. Se ha identificado mediante análisis elemental y espectrometría de IR, de RMN y de Masas.

La benzotiazolina aislada es insoluble en agua y soluble en los disolventes orgánicos comunes.

El espectro de absorción UV en cualquier disolvente presenta una banda situada a 320 ± 3 nm y una fuerte absorción a 270 - 245 nm.

Se ha demostrado que en disolución existe un equilibrio entre las formas tautómeras 2-(2-tienil)benzotiazolina y N-2-mercaptofenil-2'-tienilmetilenimina, similar al existente en otras benzotiazolinas. Dicho equilibrio está desplazado hacia el tautómero de anillo cerrado en disoluciones ácidas, neutras y moderadamente básicas, y se desplaza parcialmente hacia el tautómero N-2-mercaptofenil-2'-tienilmetilenimina en disoluciones fuertemente básicas (0'018 M en Na).

Mediante el estudio del comportamiento térmico de la 2-(2-tienil)benzotiazolina hemos demostrado que hacia 127 °C se transforma en el 2-(2-tienil)benzotiazol por pérdida de una molécula de hidrogeno.

7ª .- Se ha estudiado la reaccionabilidad de la 2-(2-tienil)benzotiazolina en etanol-agua 1:1 v/v frente a iones inorgánicos observándose reacción con 18 de los 53 iones ensayados.

De los compuestos formados 17 son extraíbles en cloroformo, observándose en estos casos un aumento de la sensibilidad de las reacciones. Exceptuando las reacciones con Hg(II), Tl(I) y Se(IV), todas las demás tienen sensibilidades superiores a $1:1.10^6$. De entre estas destacamos las reacciones con Os(VIII) (pD= 6'3), Cd(II) (pD=6'3) y Zn(II) (pD = 7).

De la comparación de las reaccionabilidades de la N-2-Hidroxifenil-2'-tienilmetilenimina y la 2-(2-tienil)benzotiazolina se deduce que la imina es un reactivo algo más selectivo. Este resultado contradice la afirmación realizada por Thabet y col. en el sentido de que un aumento del número de átomos de azufre se traduciría en un aumento de la selectividad. Nosotros pensamos que esta afirmación debiera haberse hecho teniendo en cuenta otros factores como naturaleza del compuesto (benzotiazolina o imina), hidrólisis (proceso que no sufre la benzotiazolina) etc.

8a .- Se han sintetizado complejos sólidos obtenidos a partir de 2-(2-tienil)benzotiazolina y Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Pb(II).

Los análisis elemental y térmico nos han permitido establecer la fórmula de tales complejos.

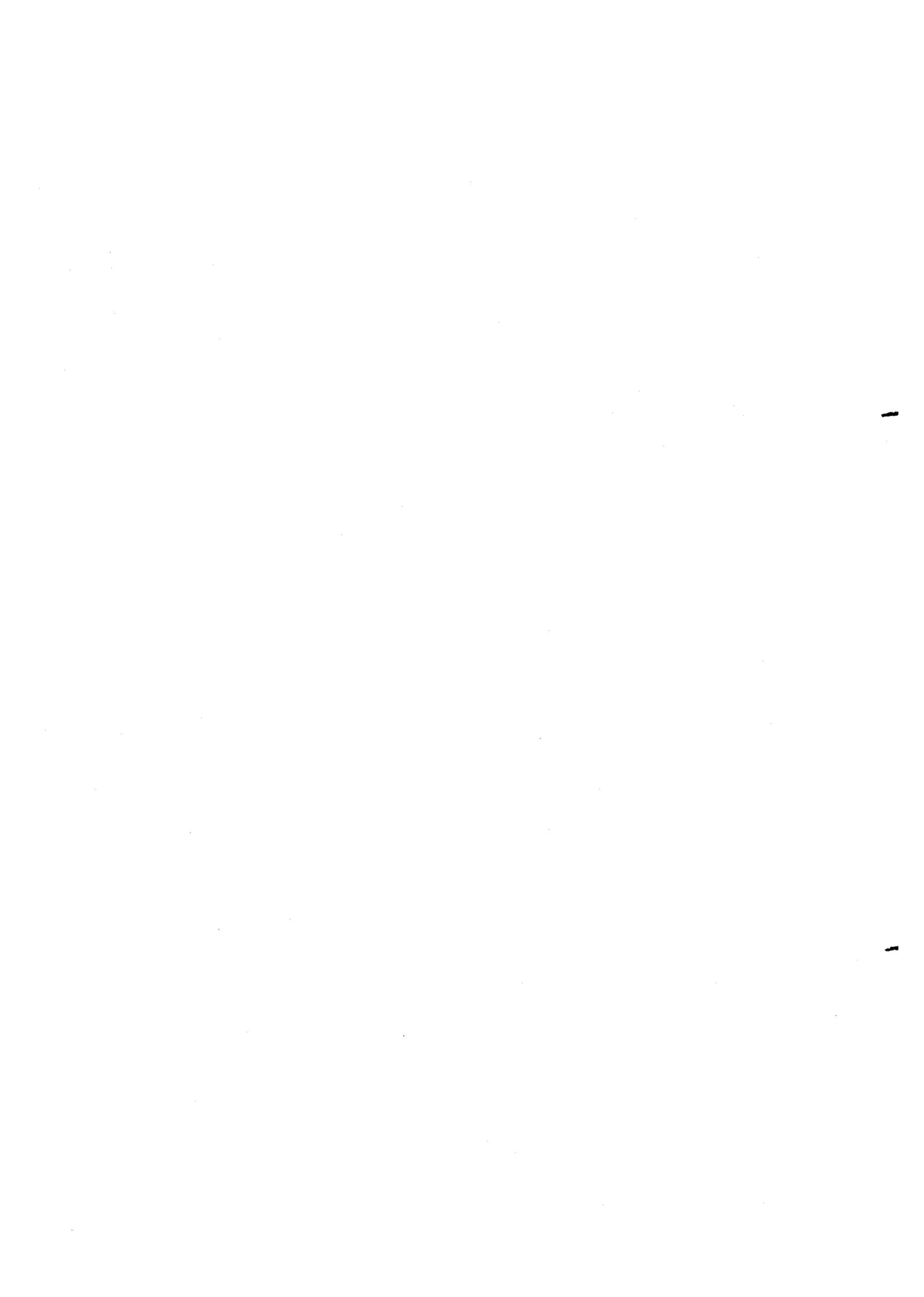
A partir de los espectros IR y de RMN (en el caso de aquellos complejos que tienen adecuada solubilidad) hemos podido demostrar que el reactivo sufre un proceso de reordenamiento inducido por los iones Zn(II), Cd(II), Hg(II) y Pb(II), y que por lo tanto en los complejos aislados el ligando es la base de Schiff tautómera.

9a .- Se han estudiado espectrofotométricamente los complejos originados a partir de la 2-(2-tienil)benzotiazolina con Ni(II) y Hg(II) obteniéndose los siguientes resultados

Catión	Medio	R / Me	λ_{\max} (nm)
Ni(II)	Etanol 70% pH = 8'3 (NH ₄ Cl-NH ₄ OH)	2:1	450
Hg(II)	Cloroformo pH = 1'50 (HCl)	2:1	365

Se propone un método espectrofotométrico para la determinación de Hg(II). Las características de dicho método son

Catión	Medio	λ_{\max} (nm)	Intervalo de aplicación	% E _r
Hg(II)	Cloroformo pH = 1'50 - 8'0	365	6 - 25 ppm	0'75



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Schiff, Ann. Chem., 1864,131,118
- 2.- R.W. Layer, Chem. Rev., 1963,63,489
- 3.- W.P. Jencks, Prog. Phys. Org. Chem.,1964,2,63
- 4.- J. Fastrez, Ind. Chim. Belge, 1969,34(10),835
- 5.- W.P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology" , McGraw-Hill, New York, 1970, Vol.2
- 6.- E.E. Snell and S.J. DiMari in "The Enzymes" , ed. P.D. Beyer, Academic Press, New York, 1970, Vol. 2
- 7.- S. Patai "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond" , Interscience Publishers Inc., New York, 1970
- 8.- F.P. Dwyer and D.P. Mellor, "Chelating Agents and Metal Chelates" , Academic Press Inc., New York, 1964
- 9.- R.H. Holm, G.W. Everett and A. Chakraborty, Prog. Inorg. Chem., 1966,7,63
- 10.- J.W. Smith, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond" , ed. S. Patai, Interscience Publishers Ltd., London, 1970 Chapter 5
- 11.- L.F. Lindoy, Quarterly Rev., 1971,25,379
- 12.- B.O. West in "New Pathways in Inorganic Chemistry" , ed. E.A.V. Ebsworth, A.G. Maddock and A.G. Sharp, Cambridge University Press Ltd., London, 1966
- 13.- S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1966,1,415 ; 1967,2,83
- 14.- N.F. Curtis, Coord. Chem. Rev., 1968,3,3

- 15.- E. Jungreis and S. Thabet, *Chelates Anal. Chem.*, 1969,2,149
- 16.- K. Dey, *J. Sci. Ind. Res.*, 1974,33,76
- 17.- L.F. Capitán Vallvey, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1976
- 18.- M. Jimenez Ruedas, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1976
- 19.- A. Bruylants and Mrs E. Feynants- de Medicis, "Chemistry of Functional Groups.Cleavage of the Carbon-Nitrogen Double Bond", ed. S. Patai, Interscience Publishers, London, 1970, Chap. 10, p. 465
- 20.- B. Chiswell and K.W. Lee, *Inorg. Chim. Acta*, 1972,6:4,583
- 21.- G.L. Eichhorn and J.C. Bailar Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953,75, 2905
- 22.- G.L. Eichhorn and I.M. Trachtenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76,5183
- 23.- D.P. Mellor and L. Maley, *Nature (London)*, 1948,159,370 ;
H. Irving and R.P. Williams, *Nature (London)*, 1948,162,746 ;
H.M.N.H. Irving, *Proceedings of the International Conference of Coordination Chemistry*, London, 1959, p. 13
- 24.- B.N. Figgis and R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1954,12 ; 1959,338
- 25.- R.K.Y. Ho and S.E. Livingstone, *Aust. J. Chem.*, 1965,18,659
- 26.- L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1958,718
- 27.- C.R.C. Coussmaker, H. Hutchinson, J.R. Mellor, L.E. Sutton and L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1961,2705
- 28.- F.A. Cotton and D.L.M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960,82, 5771 , 5774

- 29.- C.M. Harris and S.E. Livingstone, Rev. Pure Appl. Chem., 1962
12,16
- 30.- P.G. Beckingsale, A.T. Morcom, C.E.F. Rickard and T.N. Waters,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977,2135
- 31.- A.C. Braithwaite, J.E.F. Rickard and T.N. Waters, J. Chem. Soc.,
Dalton Trans., 1975,2149
- 32.- D.H. Busch and J.C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 1956,78,1137
- 33.- R.E. Clarke and J.H. Weber, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968,30,
1837
- 34.- A. Chakraborty and T.S. Kannan, J. Inorg. Nucl. Chem., 1967,
29,1691
- 35.- R.H. Holm, A. Chakraborty and W.J. Therist, Inorg. Chem.,
1967,5,625
- 36.- J.H. Weber, Inorg. Chem., 1967,6,258
- 37.- K.N. Yeh and R.H. Baker, Inorg. Chem., 1967,6,830
- 38.- E.C. Lingafelter, L.C. Andrews, R.M. Kichner, N.J. Rose and
L.J. Wilson, Coord. Chem. Rev., 1972,8,55
- 39.- R.J. Head and R.A. Jones, Aust. J. Chem., 1966,19,1747
- 40.- R.W. Drisko and H. McKennis Jr., J. Am. Chem. Soc., 1952,
74,2626
- 41.- A.A.H. Saeed, S.A.W. Othman, K.A. Al-Jhalil and A.T. Atto,
Can. J. Spectrosc., 1981,26(2),38
- 42.- K.A. Parry, P.J. Robinson, P.J. Sainsbury and M.J. Waller,
J. Chem. Soc (B), 1970,700
- 43.- D.J. Farrington and J.G. Jones, Inorg. Chim. Acta,1972,6,575
- 44.- A.F.M. Iqbal, J.Org. Chem., 1972,37,2791

- 45.- A.S. Al-Tai, D.M. Hall and A.R. Mears, J. Chem. Soc., Perkin Trans II(2), 1976,133
- 46.- P.A.S. Smith and Chi Van Dang, J. Org. Chem., 1976,41,2013
- 47.- F. Capitán, F. Salinas y L.F. Capitán Vallvey, An. Quim., 1977,78,1308
- 48.- F. Capitán, E.J. Alonso y M. Jimenez Ruedas, Quimica Analitica, 1982,1,106
- 49.- P. Teyssie and J.J. Charette, Spectrochim. Acta, 1963,19,1407
- 50.- W. Krauss and C.G.J. Wagner, Z. Naturforsch, 1967,22,746
- 51.- N.S. Biradar and V.H. Kulkarni, Rev. Roum. Chim., 1971,16,1203
- 52.- N.S. Biradar, V.M. Mahale and V.H. Kulkarni, Inorg. Chim. Acta, 1973,7(2),267
- 53.- B. Khera, A.K. Sharma and N.K. Kausshik, Polyhedron, 1983, 2(11),1177
- 54.- R. Alan Jones, Aust. J. Chem., 1964,17,894
- 55.- R.W. Hay and K.B. Nolan, J. Chem. Soc. Dalton, 1976,548
- 56.- A.R. Katritzky and P.J. Simmons, J.Chem.Soc., 1959,2051,2058;
A.R. Katritzky and J.M. Lagowski, J. Chem. Soc., 1958,4155 ;
A.R. Katritzky and A.J. Boulton, J. Chem. Soc.,1959,3500
- 57.- C.N.R. Rao, "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, 1963 ; C.N.R. Rao and R. Venkataraghavan, Can. J. Chem., 1964,42(1),43
- 58.- J. Seibl, "Espectrometria de Masas",ed. Alhambra, Madrid , 1973,pp. 100,135
- 59.- E.J. Gallegos, Anal. Chem., 1975,47(7),1150

- 60.- D.J. Elias and R.G. Gillis, Aust. J. Chem., 1966,19,251
- 61.- C.S. Barnes, E.J. Halbert, R.J. Goldsack and J.G. Wilson,
Aust. J. Chem., 1973,26,1031
- 62.- J.H. Bowie, R.G. Cooks, J.W. Fisher and T.McL. Spotswood,
Aust. J. Chem., 1968,21,2021
- 63.- S. Nagakura and H. Baba, J. Am. Chem. Soc., 1952,74,5693
- 64.- S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., 1954,76,3070
- 65.- L. Bellon, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 1961,253,2064
- 66.- L. Bellon, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 1962,254,3346
- 67.- J. Charette, G. Falthansl and Ph. Teyssie, Spectrochim.
Acta, 1963,20,597
- 68.- J. Charette, C. Decoene, G. Falthansl and Ph. Teyssie,
Bull. Soc. Chim. Belge, 1965,74,518
- 69.- O.H. Wheeler and P.H. Gore, J. Org. Chem., 1961,26,3298
- 70.- D. Pitea, D. Grasso e G. Favini, Gazz. Chim. Ital., 1970,
100(4),301
- 71.- D. Pitea, G. Favini e D. Grasso, Gazz. Chim. Ital., 1970,
100(4),519
- 72.- M. Ashraf El-Bayoumi, M. El-Aasser and F. Abdel-Halim,
J. Am. Chem. Soc., 1971,93,586
- 73.- M. El-Aasser, F. Abdel-Halim and M.A. El-Bayoumi,
J. Am. Chem. Soc., 1971,93,590
- 74.- D.D. Perrin, W.L.F. Amarego and D.R. Perrin, "Purification of
laboratory chemicals", Pergamon Press, 1966
- 75.- R. Kada, A. Jurasek and J. Kovac, Zb. Pr. Chemkotechnal Fak.,
1971,71

- 76.- P. Brocklehurst, *Tetrahedron*, 1962,18,229
- 77.- G. Favini, D. Pitea and F. Zucarello, *J. Chim. Phys.*, 1972,
2,69
- 78.- A.A.H. Saeed, *Indian J. Chem.*, 1979, 17 A ,105
- 79.- A.A.H. Saeed, *Iraqi J. Sci.*, 1980,21,104
- 80.- A.A.H. Saeed and G.Y. Matti, *Indian J. Chem.*, 1979, 18 B ,338
- 81.- B. Schener-Lamalle and B. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, 1976,
21,165
- 82.- V.A. Ismailskii and E. Smirnov, *J. Gen. Chem. USSR*, 1956,
26,3389
- 83.- N. Ebara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1960,33,534 ; *ibid.* 540 ;
C.A., 1962,56,7183 h
- 84.- A.I. Scott, "Interpretation of the Ultraviolet Spectra of
Natural Products", Pergamon Student Ed., 1964, chapter 4,p.135
- 85.- G.W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry", John Willey,
New York, 1955, p. 325
- 86.- F. Capitán, E.J. Alonso, M. Jimenez Ruedas y J.F. Arenas,
An. Quim., 1978,74,1474
- 87.- S.N. Vinogradov and R.H. Linnell, "Hydrogen Bonding" ,
Van Nostrand, New York, 1971
- 88.- B. Kastening, L. Holleck und G.A. Melkonian, *Z. Elektrochem.*,
1956,60,130
- 89.- E.H. Cordes and W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963,85,2843
- 90.- E.H. Cordes and W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962,84,832
- 91.- A.V. Willi, *Helv. Chim. Acta*, 1956,39,1193

- 92.- A.V. Willi and R.E. Robertson, *Can. J. Chem.*, 1953,31,361
- 93.- R.L. Reeves, *J. Org. Chem.*, 1963,30,3129
- 94.- K.O. Ganguin, *J. Phot. Sci.*, 1961,9,172
- 95.- B. Witkop, *Advan. Proteinchem.*, 1961,16,221
- 96.- B. Witkop et L.K. Ramachandran, *Metabolism*, 1964,13,1016
- 97.- R.A. Morton and G. Pitt, *Biochem. J.*,1955,59,128
- 98.- E. Grazi, P.T. Rowley, T. Cheng, O. Tchola and B.L. Horecker, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1962,9,38
- 99.- J.C. Speck Jr., P.T. Rowley and B.L. Horecker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963,85,1012
- 100.- A.E. Braunstein, P.D. Boyer, H. Lardly and K. Myrback ,
"The Enzymes",Academic Press Inc., New York, 1960,Vol.2,p.113
- 101.- E.H. Cordes and W.P. Jencks, *Biochemistry*, 1962,17,773
- 102.- W.P. Jencks and E.H. Cordes, "Symp. Pyridoxal Catalysis" ,
Pergamon Press, Rome, 1963, p. 57
- 103.- B. Capon, "Organic Reaction Mechanisms", ed. Patai, 1973,1975,
1977, chapter 1
- 104.- L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", Mc Graw-Hill,
New York, 1940, p. 329
- 105.- P.K. Chang and T.L.V. Ulbricht, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958,80,976
- 106.- E.J. Poziomek, D.N. Kramer, B.W. Fromm and W.A. Mosher, *J. Org. Chem.*, 1961,26,423
- 107.- R.L. Reeves, *J. Org. Chem.*, 1962,84,3332
- 108.- R.L. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963,85,724
- 109.- J. Dickinson and C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, 1959,3036
- 110.- E. Feytmans de Medicis and A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belge*,
1966,75,691

- 111.- E. de Hoffmann and A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Balg., 1956,75,90
- 112.- F. Capitán, A. La Iglesia, F. Salinas y L.F. Capitán Vallvey, An. Quim., 1977,73,219
- 113.- F. Capitán, A. La Iglesia, F. Salinas y M. Jimenez Ruedas, Afinidad, 1977,34,200
- 114.- Fukujiro Fujikawa, Japan 14,686 ('64) July 25, Appl. June, 1,1962, 1 pp; C.A. 1965,62,527 c
- 115.- B.P. Fedorov, G.I. Gorushkina and Ya L. Gol'dfard, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1967,9,2049
- 116.- Yu A. Zhdanov, A.D. Garnovskii and A.D. Sadekov, Zh. Fiz. Khim., 1966,40(3),657
- 117.- V.I. Minkin, Yu A. Zhdanov, I.D. Sadekov and A.D. Garnovskii, Prom. Khim. Reaktivov Osobo, Chist. Veshchostv, 1967,8,46
- 118.- N.S. Biradar and V.H. Kulkarni, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33,2451
- 119.- J. Balog and J. Csaszár, Acta Chim. Acad Sci. Hung., 1976, 88,53
- 120.- J. Csaszár and J. Balog, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1975, 87,321
- 121.- F. Capitán, F. Salinas y L.F. Capitán Vallvey, Bol. Soc. Quim. Perú, 1977,XLIII (2),69
- 122.- K. Lal, An. Quim., 1980,76,160
- 123.- A. Mederos, F.G. Manrique y J.A. Medina, An. Quim., 1980,76,33
- 124.- S.S. Lyapina, V.V. Mischenko, E.P. Trailina, I.A. Savich and V.I. Spitzin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1970,190(3),593

- 125.- B.M. Dahl and O. Dahl, Acta Chem. Scand., 1969,29,1503
- 126.- K. Ueno and A.E. Martell, J. Phys. Chem., 1956,60,1270
- 127.- M.R. Mahmoud and M.T. El-Haty, J. Inorg. Nucl. Chem., 1980,
42,349
- 128.- L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules",
John Wiley and Sons Inc., New York, 1954
- 129.- H.H. Jaffé, Si-Jung Yeh and R.W. Gardner, J. Mol. Spectrosc.,
1958,21,120
- 130.- B.F. Pease and M.B. Williams, Anal. Chem., 1950,22,1190
- 131.- R.F. Wilson and G.W. Lester, Talanta, 1963,10,319
- 132.- M.R. Mahmoud, A.A. El-Samahy, S.A. El-Gyar, Bull. Soc. Chim.
Fr., 1981,11-12,424
- 133.- K.K. Chatterjee and B.E. Douglas, Spectrochim. Acta, 1965,
21,1625
- 134.- P. Zuman, Nature, 1950,165,485
- 135.- P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Communs, 1950,15,839
- 136.- P. Souchay and M. Gazon, Chim. Anal., 1954,36,85
- 137.- A. Langer, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942,14,283
- 138.- P. Souchay and S. Ser, J. Chim. Phys., 1952,49,172
- 139.- H.J. Gardner and W.P. Goorgans, J. Chem. Soc., 1956,4180
- 140.- R.M. Eloffson and J.G. Atkinson, Can. J. Chem., 1956,34,4
- 141.- Yu I. Vainshtein and Yu A. Davydovskaya, Tr., Vses. Nauchn-
Issled, Inst. Khim. Reaktivov i Osobo Chistykh Khim. Veshchestv.
1965,27,315
- 142.- Yu A. Davydovskaya and Yu I. Vainshtein, Azometiny, 1967,234
- 143.- A. Mesli et J. Tirouflet, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C,
1968,267(14),838

- 144.- J. Llor, E. Lopez Cantarero and M. Cortijo, Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1978,5,276 ; J. Llor and M. Cortijo, J.C.S. Perkin II, 1978,409
- 145.- E.K. Hadjuodis, J. Pol. Soc. (London), 1968,14(4),117 ;
Yu A. Pitaev, Teoriya i Praktika Polarograf. Analiza. Akad. Nauk Moldavsk SSSR. Materialy Pervogo uses Soveshch, 1962,88;
H.G. Benson and J.M.W. Scott, Can. J. Chem., 1968,46,2895
- 146.- E.T. Verdier and J. Piro, Ann. Chim. (Paris), 1969,4(3),213
- 147.- W.U. Malik, R. Bendi, M. Sushila, J. Ind. Chem. Soc., 1977,
54(8),762
- 148.- A. Kotocova and J. Sima, Chem. Zvesti, 1981,35(6),793
- 149.- G. Costa, G. Mestoni, A. Puxedu and E. Reisenhofer, J. Chem. Soc. (A), 1970,2870
- 150.- Inamud-Haq, Electrochimica Acta, 1978,23,17
- 151.- L. Holleck and B. Kastening, Z. Elektrochem, 1956,60,127
- 152.- J.M.W. Scott and W.H. Jura, Can. J. Chem., 1967,45,2375
- 153.- P. Martinet, J. Simonet et J. Tendil, C.R. Acad. Sci. Paris, 1969,268 (Serie C),303
- 154.- H. Lund, Acta Chem. Scand., 1959,13,249
- 155.- M. Uehara, Nippon Kagaku Zasshi, 1965,86(9),901
- 156.- M.E. Peover, Trans. Faraday Soc., 1962,58,1656
- 157.- A. Mesli, Bull. Soc. Chim. France., 1974,9-10,2129
- 158.- I.M. Issa, R.M. Issa, A.A. El-Saimahy and S.H. Etaiw, Z. Phys. Chemie Leipzig, 1976,257,113

- 159.- M. Dezelic, A. Lackovic and M. Trkovnik., *Croatica Chemica Acta*
1960,32,31
- 160.- L. Meites, "Polarographic Techniques ", Interscience Publishers
Second Edition, 1965, p. 131
- 161.- J. O'M Bockris and A.K.N. Reddy, "Electroquímica Moderna", Ed.
Reverté S.A., Vol. 2, p. 729
- 162.- J.M. Costa, "Fundamentos de Electróica.Cinética Electroquímica
y sus aplicaciones", ed. Alhambra S.A., 1981,p. 39
- 163.- G. Lippmann, *Pogg. Ann.*, 1875,149,547 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1876,
C 515,494 ; *ibid.* 1877,12,265 ; *Wiedermann's Ann.*, 1880,11,316
- 164.- I.M. Kolthoff and J.J. Lingane, "Polarography", Interscience
Publishers, 1965, Vol. I, p. 84
- 165.- L.Meites, "Polarographic Techniques", Interscience Publishers
Second Edition, 1965, p. 150 y ss
- 166.- J. Tomes, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1937,9,12,81,150
- 167.- J.J. Lingane and B.A. Loveridge, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950,72,438
- 168.- H. Strehlow and M. von Stackelberg, *Z. Elektrochem*, 1950,54,51
- 169.- J. Maas, "De Polarografische Methode met de Druppelende Kwikelec
trode ten Dienste und Pharmaceutisch Onderzoek Dissertation"
Amsterdam, 1937 ; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1938,10,42
- 170.- J.J. Lingane and B.A. Loveridge, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944,66,1425
- 171.- J. Buckley and J.K. Taylor, *J. Research Natl. Bur. Standards* ,
1945,34,97
- 172.- F. Molina Molina, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1984

- 173.- J.J. Lingane, Chem. Rev., 1941,29,1
- 174.- J.V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D.J. Phillips, J.A. Walmsley and S.Y. Tyree, J. Am. Chem. Soc., 1961,83,3770
- 175.- V.V. Savant and C.C. Patel, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969,31,2319
- 176.- F. Capitán, F. Salinas y L.F. Capitán Vallvey, An. Quim., 1978, 74,432
- 177.- J.E. Kovacic, Spectrochim. Acta, 1967,23 A,183
- 178.- S. Ahrland, J. Chatt and N.R. Davies, Quart. Rev., 1958,12,265
- 179.- K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John-Wiley, New York, 1978
- 180.- R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen and W.N. Mills, Coord. Chem. Rev., 1971,6,407
- 181.- A. Turco and C. Pecile, Nature, 1961,191,66 ; J. Lewis, R.S. Nyholm and P.W. Smith, J. Chem. Soc., 1961,4590 ; A. Sabatini and I. Bertini, Inorg. Chem., 1965,4,959
- 182.- C. Pecile, Inorg. Chem, 1966,5,210 ; S. Fronaeus and R.Larsson Acta Chem. Scand., 1962,16,1447 ; R.A. Bailey, T.W. Michelsen and W.N. Mills, J. Inorg. Nucl. Chem., 1971,33,3206 ; R. Larsson and A. Mieziš, Acta Chem. Scand., 1969,23,37
- 183.- R.J.H. Clark and C.S. Williams, Spectrochim. Acta, 1966,22,1081
- 184.- L.H. Jones, J. Chem Phys., 1956,25,1069 ; *ibid.* 1958,28,1234
- 185.- H. Schiff, Ann. Chem. Pharm., 1869,150,193
- 186.- P. Pfeiffer, W. Offermann and A. Werner, J. Prakt. Chem., 1912, 159,313
- 187.- H.S. Verter and A.E. Frost, J. Am. Chem. Soc., 1960,82,85
- 188.- M.C. Thompson and D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 1962,84,1762 ; *ibid.*, 1964,86,213

- 189.- A.W. Hofmann, Ber., 1880,13,1223 ; ibid., 1880,13,1236
- 190.- Green and Perkin, J. Chem. Soc., 1903,83,1204
- 191.- M.T. Bogert and A. Stull, J. Am. Chem. Soc., 1925,47,3078
- 192.- M.T. Bogert and Corbitt, J. Am. Chem. Soc., 1926,48,783
- 193.- M.T. Bogert and Hess, J. Am. Chem. Soc., 1926,48,904
- 194.- M.T. Bogert and Allen, J. Am. Chem. Soc., 1927,49,1315
- 195.- M. Claasz, Ber., 1912,45,1031
- 196.- M. Claasz, Ber., 1916,49,1141
- 197.- H.P. Lankelma and P.X. Sharnoff, J. Am. Chem. Soc., 1931,53,2654
- 198.- H.P. Lankelma and P.X. Sharnoff, J. Am. Chem. Soc., 1932,54,379
- 199.- M.T. Bogert and B. Naiman, J. Am. Chem. Soc., 1935,57,1529
- 200.- M.T. Bogert and Updike, J. Am. Chem. Soc., 1927,49,1373
- 201.- M.T. Bogert and Taylor, Coll. Czech. Chem. Comm., 1931,3,480
- 202.- R.G. Charles and H. Freiser, J. Organometal Chem., 1953,18,422
- 203.- Y. Muto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1960,33,1242
- 204.- E. Uhlemann and V. Pohl, Z. Chem., 1969,9(10),385 ; ibid.,
Z. Anorg. Allg. Chem., 1973,397,162
- 205.- M.C. Thompson and D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 1962,84,1762
- 206.- M.C. Thompson and D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 1964,86,213
- 207.- T.P. Johnston and A. Gallagher, J. Org. Chem., 1962,27,2452
- 208.- G. Hesse and G. Ludwig, Ann., 1960,632,158
- 209.- M.P. Schubert, J. Biol. Chem., 1936,114,341
- 210.- D.H. Busch, Record of Chem. Progr., 1964,25,107
- 211.- H. Jadamus, Q. Fernando and H. Freiser, Inorg. Chem., 1964,3,928
- 212.- H. Jadamus, Q. Fernando and H. Freiser, J. Am. Chem. Soc., 1964,
86,3056

- 213.- L.F. Lindoy and S.E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta*, 1967,1:3,365
- 214.- E. Bayer und E. Breitmaier, *Chem. Ber.*, 1968,101(5),1579 ;
ibid., 1969,102(3),72
- 215.- R.K. Sharma, R.V. Singh and J.P. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*,
1980,42,1267
- 216.- F. Goetz, *J. Heterocycl. Chem.*, 1967,4(1),80
- 217.- P.R. Jones, *Chem. Rev.*, 1963,63,461
- 218.- G. Oliver, J.R. Dann and J.W. Gates Jr., *J. Am. Chem. Soc.*,
1958,80,702
- 219.- K.Baker and H.E. Fierz-David, *Helv. Chim. Acta*, 1950,33,2011
- 220.- R.G. Charles and H. Freiser, *Anal. Chim. Acta*, 1954,11,1
- 221.- F. Goetz, *J. Heterocycl. Chem.*, 1968,5,509
- 222.- E. Bayer and G. Shenk, *Ber.*, 1960,93,1184
- 223.- P.J. Palmer, R.B. Trigg and J.V. Warrington, *J. Medicinal Chem.*,
1971,14(3),248
- 224.- L.F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.*, 1969,4,41
- 225.- E.I. Steifel, J.H. Water, E. Billig and H.B. Gray, *J. Am. Chem.
Soc.*, 1965,87,3016 ; F. Lalor, M.F. Hawthorne, A.H. Maki ,
K. Darlington, A. Davison, H.B. Gray, Z. Dori and E.I. Steifel,
J. Am. Chem. Soc.,1967,89,2278 ; M.S. Elder, G.M. Prinz,
P. Thorton and D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 1968,7,2426
- 226.- M.C. Thompson and D.H. Busch, 142 nd National Meeting of the
American Chemical Society, Atlantic City, N.J.,Sept. 1962 ;
Chem. Eng. News, 40,15 (Sept. 17,1962)
- 227.- M.C. Thompson and D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964,86,3651
- 228.- D.C. Liles, M. McPartlin and P.A. Tasker, *J. Am. Chem. Soc.*,
1977,7704

- 229.- L.F. Lindoy, S.E. Livingstone and T.N. Lockyer, Aust. J. Chem., 1965,18,1549
- 230.- L.F. Lindoy and S.E. Livingstone, Inorg. Chem., 1968,7(6),1149
- 231.- L.F. Lindoy and S.E. Livingstone, Inorg. Chim. Acta, 1968,2(2), 166
- 232.- C.J. Jones and J.A. McCleverty, J. Chem. Soc. (A), 1971,38
- 233.- L.F. Lindoy, D.H. Busch and V. Goedken, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1972,11,683
- 234.- F. Capitán, F. Salinas et L.F. Capitán Vallvey, Bull. Soc. Chim. France, 1979,5-6,185
- 235.- E. Bayer, Angew. Chem. Internat. Edn., 1964,3,325
- 236.- I. Murase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969,32,327 ; *ibid.*, 1960, 33,59 ; *ibid.*, 1960,33,607
- 237.- A. Kiprianov and V. Portnyagina, J. Gen. Chem. (USSR), English Edn., 1955,25,2223
- 238.- R.C. Elderfield and E.C. McClenachan, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82,1982
- 239.- E. Bayer, Angew. Chem., 1961,73,659
- 240.- W.P. Ch'i, S.W. Chang and M.C. Hsu, Hua Hsueh Hsueh Pao, 1965, 31(12),179 , C.A., 1965,63,3599
- 241.- S. Thabet and O. Tabibian, Anal. Chim. Acta, 1966,34,231
- 242.- M. Daguchi and K. Yamamoto, (Chem. Abstr., 1968,69,8165 c) Kagaku Keisatsu Kankyusho Hokoku, 1966,19(2),153 ; M. Daguchi, Daigaku Kogakubu Kenkyu Hoboku, 1967,15(2),173 (C.A. 1968,69,15626g) ; M. Daguchi, K. Yamamoto and M. Sawai, Kagaku Keisatsu Kenkyusho Hoboku, 1967,20(3),173 (C.A. 1968,69,92584 u) ; M. Daguchi,

- K. Yamamoto, Kagaku Keisetsu Kankyusho Hoboku, 1968,21(1),35
(C.A., 1968,69,113158 a) ; M. Daguchi, K. Yamamoto and K. Sakai,
Kagaku Keisetsu Kenkyusho Hoboku, 1969,22(1),41 (C.A., 1970 ,
72,85894 d)
- 243.- S. Thabet and O. Tabibian, Anal. Chim. Acta, 1966,34,228
- 244.- S. Thabet and S. Adrouni and H.A. Tayim, Anal. Chem., 1975,
47(11),1870 ; H.A. Tayim, M. Absi, A. Darwish and S.K. Thabet,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1975,11,395
- 245.- S.E. Livingstone and J.D. Nolan, J.C.S. Dalton, 1972,218
- 246.- M. Daguchi, Bunseki Kagaku, 1969,18(2),159 (C.A., 1969,70,
120773 w)
- 247.- P.W. West and S. Thabet, Anal. Chim. Acta, 1967,37,246
- 248.- A.C. Braithwaite, C.E.F. Rickard and T.N. Waters, Transition Met.
Chem., 1976,1(1),5 ; ibid, Inorg. Chim. Acta, 1978,26,63
- 249.- F. Capitán, F. Salinas and L.F. Capitán Vallvey, Bull. Soc. Chim.
France, 1979,1-2,35
- 250.- C.A. Rice, C.G. Benson and C.A. McAuliffe, Inorg. Chim. Acta,1982,
59,33
- 251.- J.C. Panizi, These 3^e cycle, Marseille, 1967
- 252.- M. Conte, R. Guglielmetti et J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France,
1967,8,2834
- 253.- H. Larivé, A.J. Chambonnet et J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France,
1963,8-9,1675
- 254.- P.E. Miller, G.L. Oliver, J.R. Dann and J.W. Gates Jr., J.Org.
Chem., 1957,22,664
- 255.- V.I. Minkin, O.A. Osipov, V.A. Kogan, R.R. Shaguidullin, R.L.
Terent'ev and O.A. Raevskii, Russ.J.Phys.Chem., 1964,38,938

- 256.- M.M. Aly and Z.H. Khalil, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980,42,1261
- 257.- L.F. Lindoy, S.E. Livingstone and T.N. Lockyer, *Aust. J. Chem.*, 1967,20,471
- 258.- D. St. C. Black and E. Markham, *Revs. Pure and Appl. Chem.*, 1965, 15,109
- 259.- K. Itoh and H.J. Berstein, *Can. J. Chem.*, 1956,34,170
- 260.- M. Kato, H.B. Jonassen and J.C. Fanning, *Chem. Rev.*, 1964,64,99
- 261.- J.H. Yoe and A.L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944,16,111
- 262.- P. Job, *An. Chim.*, 1927,9,114
- 263.- F. Bermejo and J.A. Prieto, "Aplicaciones analiticas del AEDT y análogos"
- 264.- G.E. Batley and D.P. Graddon, *Aust. J. Chem.*, 1967,20,877



Biblioteca Universitaria de Granada



01051906