

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Química Inorgánica

COLEGIO UNIVERSITARIO DE JAEN



TESIS DOCTORAL

COMPLEJOS METALICOS de TIODERIVADOS  
de la 4,6-DIAMINO-PIRIMIDINA:  
ESTRUCTURA CRISTALINA del Cd (DATP) Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O

*M.<sup>a</sup> Dolores Gutiérrez Valero*

*Granada, 1.986*

COMPLEJOS METALICOS DE TIODERIVADOS DE LA 4,6-DIAMINO-PIRIMIDINA:  
ESTRUCTURA CRISTALINA DEL  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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

MARIA DOLORES GUTIERREZ VALERO

Realizada bajo la dirección de la Profesora Titular Dra. D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Angustias Romero Molina y el Profesor Titular Contratado Dr. D. Rafael López Garzón, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, y juzgada el día 18 de Junio de 1.986, en la Facultad de Ciencias de dicha Universidad, por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Cristobal Valenzuela Calahorro, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Extremadura.

VOCALES: Profra. Dra. D<sup>a</sup>. Virtudes Moreno Martínez, Catedrática de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de Tarragona. Universidad de Barcelona.

Prof. Dr. D. Antonio García Rodríguez, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

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

SECRETARIO: Profra. Dra. D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Isabel Arriortua Marcaida, Profesora Titular de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad del País Vasco

Calificación obtenida: APTO "CUM LAUDE".

COMPLEJOS METALICOS DE TIODERIVADOS DE LA 4,6-DIAMINO-  
-PIRIMIDINA: ESTRUCTURA CRISTALINA DEL Cd(DATP)Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	613546053
Nº Copia	15533955

por

UNIVERSIDAD DE GRANADA	
FACULTAD DE CIENCIAS	
SALIDA	N.º 1513
	Fecha 21 OCT. 1986

MARIA DOLORES GUTIERREZ VALERO

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

Granada, 16 de Mayo de 1.986

BIBLIOTECA	
FACULTAD DE CIENCIAS	
GRANADA	
Estante	5
Tabla	
Núm.	292

Fdo.: M<sup>a</sup>. Dolores Gutiérrez Valero  
Lda. en Ciencias, Sección de Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Mª Dolores

Fdo.: Prof. Dra. D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Angustias  
Romero Molina. Profesora Ti-  
tular del Departamento de  
Química Inorgánica. Facultad  
de Ciencias. Universidad de  
Granada.

Rafael

Fdo.: Prof. Dr. D. Rafael  
López Garzón. Profesor Ti-  
tular Contratado del De-  
partamento de Química Inor-  
gánica. Colegio Universita-  
rio de Jaén. Universidad de  
Granada.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Antonio García Rodríguez, Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

A la Profra. Dra. D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Angustias Romero Molina y al Dr. D. Rafael López Garzón, Directores de la Tesis, cuyo estímulo y constante guía han sido decisivos en la realización de este trabajo.

A los Doctores D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Isabel Arriortua y a D. Francisco Javier Zúñiga, de la Universidad del País Vasco, por su inapreciable cooperación en la realización del trabajo experimental correspondiente a la Difracción de Rayos X.

Al Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín por su inestimable ayuda y continuo estímulo y consejo, y a los demás miembros del Departamento de Química Inorgánica que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo, en especial al Dr. D. Miguel Moreno Carretero.

A mis compañeros del Colegio Universitario de Jaén en especial a los Doctores D. Adolfo Sánchez Rodrigo y D. Manuel Noguerras Montiel, y a D. Miguel Piñar González por su decisiva ayuda en algunas fases de este trabajo.

Finalmente, a D. José García Almagro y a la Srta. M<sup>a</sup> Teresa Muñoz Martínez por su interés y eficacia en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Memoria.

*A mis padres.*

*A Paco.*

I N D I C E

## I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I.- INTRODUCCION.....	1
1.1.- Bases pirimidínicas.....	2
1.2.- Tiopirimidinas.....	3
1.2.1.- Acción biológica y aspectos analíti cos.....	3
1.2.2.- Capacidad complejante: Posiciones - de coordinación.....	5
1.2.2.A.- Complejos con tiopirimidi nas.....	6
1.2.2.B.- Complejos con tiouracilos y tiocitosinas.....	16
1.3.- Objetivos del presente trabajo.....	21
II.- MATERIALES UTILIZADOS.....	23
2.1.- Determinación de pH.....	23
2.2.- Control de temperatura.....	23
2.3.- Valoraciones potenciométricas.....	23
2.4.- Análisis elemental orgánico.....	23
2.5.- Espectrofotometría de absorción atómica...	24
2.6.- Espectroscopía visible y ultravioleta.....	24
2.7.- Espectroscopía infrarroja.....	24
2.8.- Espectroscopía de resonancia magnética nu- clear.....	25
2.9.- Estudios térmicos.....	25
2.10- Medidas magnéticas.....	25
2.11- Difracción de Rayos-X.....	25
2.12- Productos químicos utilizados.....	25
2.13- Otros materiales.....	28

	<u>Pág.</u>
III.- METODOS EXPERIMENTALES.....	29
3.1.- Síntesis y estudio de los ligandos..	29
3.1.1.- Síntesis de los ligandos....	29
- Síntesis de DATP.....	29
- Síntesis de DAMTP.....	29
- Síntesis de DAMTNP.....	30
3.1.2.- Caracterización de los ligandos.....	30
3.1.2.1.- Análisis químico..	31
3.1.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta.....	31
3.1.2.3.- Espectroscopía infrarroja.....	31
3.1.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	32
3.1.2.5.- Análisis térmico..	32
3.1.2.6.- Caracter ácido-base	33
3.1.2.7.- Estabilidad de las disoluciones de las bases pirimidínicas en función del pH..	34
3.1.2.8.- Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer	34
3.2.- Estudio de las interacciones metal/DATP en disolución: constantes de estabilidad..	35



3.3.- Síntesis y caracterización de los complejos sólidos formados por los ligandos DATP, DAMTP y DAMTNP con diferentes iones metálicos.....	36
3.3.1.- Síntesis de los complejos.....	36
3.3.1.1.- Complejos de DATP.....	37
A.- $\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	37
B.- $\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rosa), $\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (violeta) y $\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$ .....	37
C.- $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ .....	38
D.- $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$ .....	38
E.- $\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2$ , $\text{Cd}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$ .....	38
F.- $\text{Hg}(\text{DATP})_2\text{NO}_3$ .....	39
G.- $\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	39
H.- $\text{Au}(\text{DATP}^-)\text{Cl}_2$ .....	40
3.3.1.2.- Complejos de DAMTP.....	40
A.- $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$ .....	40
B.- $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$ .....	40
C.- $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_6$ , $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$ , $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Au}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}_2$ .....	41

D.- $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2(\text{NO}_3)_3$ .....	41
3.3.1.3.- Complejos de DAMTNP.....	41
A.- $\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$ , $\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2$ , -- $\text{Cu}(\text{DAMTNP}^-)_2$ y $\text{Hg}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ ...	41
B.- $\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cd}(\text{DAMTNP})\text{Cl}_2$	42
C.- $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	42
D.- $\text{Pd}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$ y $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ ...	42
E.- $\text{Au}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$ .....	43
3.3.2.- Caracterización y estudio de los complejos aislados.....	43
3.2.2.1.- Análisis químico.....	43
3.3.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta..	44
3.3.2.3.- Espectroscopía infrarroja.....	44
3.3.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	44
3.3.2.5.- Estudio térmico.....	45
3.3.2.6.- Medidas de susceptibilidad magnética...	45
3.3.2.7.- Difracción de Rayos-X.....	45
A.- Determinación de los parámetros de la red.....	45
B.- Medida de intensidades.....	46
C.- Resolución de la estructura.....	47

	<u>Pág.</u>
IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	55
4.1.- Caracterización de los ligandos.....	55
4.1.1.- Análisis químico.....	55
4.1.2.- Estudios espectroscópicos y térmicos.....	56
4.1.3.- Diamagnetismo.....	56
4.1.4.- Caracter ácido-base.....	57
4.1.4.1.- Método de Bjerrum....	57
4.1.4.2.- Método de Chaberek y Martell.....	58
4.1.4.3.- Método de Pease-Williams	58
4.1.5.- Método analítico espectrofotométrico para la determinación de los ligandos.....	58
4.2.- Estudio de las interacciones en disolución acuosa del ligando DATP con diferentes iones metálicos.....	60
4.3.- Caracterización de los complejos aislados en fase sólida.....	61
4.3.1.- Difracción de Rayos-X.....	62
V.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	159
5.1.- Caracterización y estudio de los ligandos.	159

	<u>Pág.</u>
5.1.1.- Análisis químico.....	159
5.1.2.- Estudios espectroscópicos.....	159
5.1.2.1.- Espectros en la zona ultravioleta-visible.....	160
5.1.2.2.- Espectros infrarrojos de los ligandos.....	161
5.1.2.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.....	165
5.1.3.- Análisis térmico.....	168
5.1.3.1.- DATP. 1/2 H <sub>2</sub> O.....	169
5.1.3.2.- DAMTP.....	170
5.1.3.3.- DAMTNP.....	170
5.1.4.- Caracter ácido-base.....	171
5.1.5.- Variación de la curva espectral de las disoluciones de DATP, DAMTP, - DAMTNP en función de pH.....	174
5.2.- Estudio de las interacciones metal-DATP en disolución.....	176
5.3.- Caracterización de los complejos metálicos de DATP, DAMTP y DAMTNP.....	177
5.3.1.- Complejos de DATP.....	177
5.3.1.1.- Co(DATP <sup>-</sup> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.....	179
5.3.1.2.- Co(DATP) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O....	184
5.3.1.3.- Co(DATP)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O....	189
5.3.1.4.- Ni(DATP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> .....	193

5.3.1.5.- Ni(DATP) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	197
5.3.1.6.- Cu(DATP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> .....	203
5.3.1.7.- Zn(DATP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	208
5.3.1.8.- Cd(DATP)Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O.....	211
- Descripción general de la estructura.....	214
- Esfera de coordinación del cadmio.....	215
- Geometría del ligando - 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina.....	220
- Enlaces de hidrógeno y empaquetamiento.....	220
- Comportamiento térmico...	221
- Espectroscopía infrarroja	223
- Espectroscopía <sup>1</sup> H-RMN.....	228
5.3.1.9.- Hg <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> (DATP) <sub>2</sub> .....	228
5.3.1.10- Hg <sub>2</sub> (DATP) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	233
5.3.1.11- Pd(DATP)(DATP <sup>-</sup> )Cl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O...	236
5.3.1.12.-Pt(DATP) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	241
5.3.1.13.-Ag(DATP)NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.....	245
5.3.1.14.-Au(DATP <sup>-</sup> )Cl <sub>2</sub> .....	249
5.3.2.- Complejos de DAMTP.....	251
5.3.2.1.- Zn(DAMTPH) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> .....	251
5.3.2.2.- Cd(DAMTP <sup>-</sup> )Cl.....	256
5.3.2.3.- Hg <sub>3</sub> (DAMTP) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> .....	259
5.3.2.4.- Hg <sub>3</sub> (DAMTP) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	262
5.3.2.5.- Pd(DAMTP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Pd(DAMTP) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	262
5.3.2.6.- Pt(DAMTP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .1/2H <sub>2</sub> O y --- Pt(DAMTP)Br <sub>2</sub> .1/2H <sub>2</sub> O.....	266
5.3.2.7.- Ag(DAMTP) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O.....	270

	<u>Pag.</u>
5.3.2.8.- Au(DAMTP <sup>-</sup> )Cl <sub>2</sub> .....	274
5.3.3.- Complejos de DAMTNP.....	277
5.3.3.1.- Co(DAMTNP <sup>-</sup> ) <sub>3</sub> .....	277
5.3.3.2.- Ni(DAMTNP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> .....	284
5.3.3.3.- Cu(DAMTNP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> .....	288
5.3.3.4.- Cu(DAMTNP) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	290
5.3.3.5.- Cd(DAMTNP)Cl <sub>2</sub> .....	293
5.3.3.6.- Hg(DAMTNP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	296
5.3.3.7.- Pd(DAMTNP <sup>-</sup> )Cl.....	299
5.3.3.8.- Pt(DAMTNP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Pt(DAMTNP) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .....	305
5.3.3.9.- Ag(DAMTNP <sup>-</sup> ).H <sub>2</sub> O.....	309
5.3.3.10- Au(DAMTNP <sup>=</sup> )Cl.....	313
 VI.- CONCLUSIONES.....	 317
 VII.- BIBLIOGRAFIA.....	 321
 APENDICE.....	 339

## I.- INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION

Es bien conocido que las interacciones de ciertos iones metálicos con ácidos nucleicos son esenciales para una gran variabilidad de procesos biológicos en animales y plantas (1), de aquí que haya ido en aumento el interés acerca del conocimiento de la estequiometría de los complejos formados entre iones metálicos y ácidos nucleicos, bases, nucleósidos y nucleótidos, como refleja un reciente artículo de recopilación de Marzilli y colaboradores (2), en el que se recogen los estudios llevados a cabo sobre las interacciones ión metálico-nucleótido e ión metálico-ácido nucleico. En todos los casos, la primera etapa en la elucidación del mecanismo molecular, podría ser el desarrollo del conocimiento de las posiciones de unión a los metales, posiciones de protonación o desprotonación de las bases, y enlaces de hidrógeno. En este sentido caben destacar los artículos de Marzilli (3) y Martin y Mariani (4) en los que hacen una extensa recopilación bibliográfica de las investigaciones de los complejos en disolución, mientras que lo concerniente a estudios estructurales por rayos X en estado cristalino, ha sido publicado en diversas y amplias recopilaciones realizadas por Hodgson (5), Swaminathan y Sundaralingam (6), y Gellert y Bau (7).

Estas investigaciones han estado motivadas no solo por el buen conocimiento del papel de los iones metálicos en la bioquímica de los ácidos nucleicos sino también por la especulación como agentes neoplásicos. El descubrimiento, por Rosenberg y colaboradores de la actividad antitumoral de sales inorgánicas y la creencia de que los complejos de platino interaccionan con el DNA "in vivo" (8), ha instado al estudio de los complejos de bases púricas y pirimidínicas con Pt(II) (9).



Posteriormente se ha podido comprobar que las propiedades antitumorales de los metales no estan limitadas a los complejos de Pt(II) (10). Así, Das y Livingstone (11), Kirschner y col. (12) (13) han descrito la potencial actividad antitumoral de algunos complejos de Pt(II) y Pd(II) con ligandos que contienen azufre y nitrógeno, mientras que investigaciones llevadas a cabo por Clark y otros (14-21) han puesto de manifiesto el comportamiento anticancerígeno que presentan distintos complejos de Ru(II) y Ru(III)

### 1.1.- BASES PIRIMIDINICAS

La pirimidina es un heterociclo de seis miembros en el que considerando la distribución de la densidad de los electrones  $\pi$  y representando los híbridos de resonancia, la posición C5 es la más susceptible de ataque electrofílico (22).

Los derivados de la pirimidina y compuestos en los que el anillo de pirimidina es una parte de un sistema más complejo, están entre los compuestos que más pronto fueron sintetizados por los químicos orgánicos. Se encuentran ampliamente distribuidos en los organismos vivos y encuentran aplicación en bioquímica y química clínica (23) (24).

Las pirimidinas han sido extensamente estudiadas con modernas técnicas experimentales. Se les han hecho estudios espectroscópicos, de fluorescencia, fosforecencia, cromatográficos, polarográficos y otros electroquímicos (25). Las técnicas analíticas utilizadas para determinar bajas concentraciones de pirimidinas se basan generalmente en cromatografía gaseosa, cromatografía de capa fina y

cromatografía de cambio catiónico. Algunas pirimidinas muestran debil fosforecencia por lo que han sido investigadas por fosforimetría y la técnica se usa en la determinación de purinas, citosina, citidina y sus nucleótidos. Aaron (26) aplica la técnica fosforimétrica, a pH controlado, para el análisis cuantitativo de derivados pirimidínicos.

La química y características bioquímicas de las pirimidinas han sido ampliamente revisados en diversos trabajos (27) (28).

Los compuestos pirimidínicos tienen un gran valor analítico. Uno de los ejemplos de aplicación en esta dirección es el del indicador murexida usado en valoraciones complexométricas. Más recientemente otros compuestos pirimidínicos, clasificados generalmente como uracilos, ácidos barbitúricos, ácidos oróticos, ácidos dilitúricos, ácidos violúricos, aloxana, bupirimidinas, oxopirimidinas, tiopirimidinas, etc. han adquirido gran importancia en química analítica, prueba de ello es la reciente monografía de Katyal y col. (25) en la que se recogen los aspectos analíticos de las pirimidinas.

## 1.2.- TIOPIRIMIDINAS

### 1.2.1.- Acción biológica y aspectos analíticos.

Los derivados pirimidínicos que contienen azufre en su molécula tienen una significativa acción biológica; son conocidos por actuar como potenciales inhibidores (29) (30) y como antimetabólitos (31) (32). Lozzio y Wigler (33) interpretan la citotoxicidad de la 2-tiocitosina y 2-tiouracilo en términos de interferencia con la síntesis

del RNA. Ha sido descrito el efecto de la 2-tiocitosina en la mitosis de los linfocitos humanos (34). La 2-tiopirimidina muestra "in vitro" una marcada acción bacteriostática hacia la E. coli (35). Asimismo el 6-amino-2-tiouracilo, análogo del uracilo, se conoce por su actividad antiviral (36) y funciones quimioterapéuticas (36-38).

Algunas tiopirimidinas han sido utilizadas en Química Analítica (25). Chan (39) usa la 4,5-diamino-6-tiopirimidina para la determinación espectrofotométrica de Se (IV). La 4,6-diamino-5-nitroso-2-tiopirimidina se utiliza para la detección de nitritos. El método está basado en la formación de un compuesto marrón rojizo debido a la unión de la tiopirimidina diazotada (a causa de los nitritos) con el  $\beta$ -naftol (40). Algunos 1-alquil y aril sustituidos -4,4,6-trimetil-(1H4H)-2-tiopirimidina ligeramente coloreados, reaccionan selectivamente con distintos elementos, por lo que se han usado para la determinación espectrofotométrica de los iones: Pd(II) complejos amarillos (41), Os(VIII) complejos rosa (42), Bi(III) y Te(IV) complejos naranja y amarillos, respectivamente (43) y Cu(II) en aleaciones y muestras biológicas, formando complejos amarillos (44).

Otros derivados de la tiopirimidina, usados para la determinación espectrofotométrica de algunos metales, son las 1-amino-, -anilina- y -(2',4'-dinitroanilina)-4,4,6-trimetil-1H-2-tiopirimidina, ya que reaccionan selectivamente con los iones Pd(II) y Os(VIII) (46), Ru(III), Ir(III), Rh(III) y Pt(IV) (47-49) formando complejos coloreados.

Varios derivados del ácido tioviolúrico han sido utilizados para la determinación espectrofotométrica del Fe(II) (50) y gravimétrica de Ag(I), Fe(II) y UO<sub>2</sub>(II) (25)

(51). Asimismo, aplicando métodos potenciométricos, han sido determinadas las constantes de estabilidad de complejos de metales divalentes con los ácidos tioviolúrico y difeniltioviolúrico (52).

Finalmente, en lo que respecta a las aplicaciones analíticas del ácido 2-tiobarbitúrico y algunos de sus derivados, estos han sido usados como agentes complejantes en la determinación de metales por espectrofotometría y gravimetría (25) (53).

#### 1.2.2.- Capacidad complejante: posiciones de coordinación

En los últimos años han proliferado los estudios acerca de las interacciones entre iones metálicos y bases tiopirimidínicas (54). Estos estudios están encaminados, por una parte, a determinar qué posiciones de estas bases son activas para coordinarse a iones metálicos y por otra aislar complejos que puedan presentar una potencial actividad biológica.

Los distintos derivados tiopirimidínicos presentan una variedad de posibilidades de unión con metales de transición, que se ven acrecentados por la inclusión de sustituyentes exocíclicos.

Una revisión detallada de los trabajos llevados a cabo en este área ha permitido obtener información de las posiciones de coordinación de estas bases. Para una mejor sistematización en la recopilación bibliográfica realizada, estos trabajos con pirimidinas tiosustituidas las vamos a agrupar en:

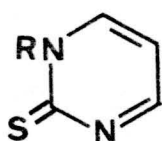
A) Complejos con tiopirimidinas

B) Complejos con tiouracilos y tiocitosinas

### 1.2.2.A.- Complejos con tiopirimidinas

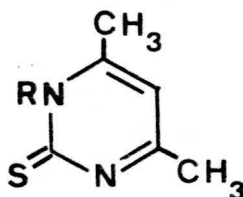
Además de la molécula base 2-tiopirimidina (pymtH) se sabe que los derivados 1-metil (mepymtH); 4,6-dimetil ( $\text{me}_2\text{pymtH}$ ); 1,4,6-trimetil ( $\text{me}_3\text{pymtH}$ ) y tetrahidro ( $\text{H}_4\text{pymtH}$ ) se coordinan a una amplia gama de metales en diferentes condiciones de reacción.

#### ESQUEMA I



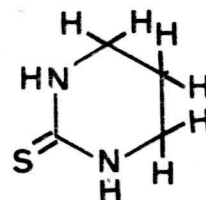
R=H ——— PymtH

R=Me ——— mepymtH



R=H ———  $\text{me}_2\text{pymtH}$

R=Me ———  $\text{me}_3\text{pymtH}$



$\text{H}_4\text{pymtH}$

Con haluros del tipo  $\text{MX}_2$  [ $\text{M(II)} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$  y  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ; y cuando  $\text{M} = \text{Cd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ] (55) la tiopirimidina forma, en etanol caliente, complejos de fórmula  $\text{M(LH)}_2\text{X}_2$ . Para estos complejos se han propuesto estructuras monómeras octaédricas distorsionadas tomando como base las bandas  $\nu(\text{M-Cl})$ , los espectros electrónicos, espectros Mössbauer del  $\text{Fe(II)}$  y, en el caso del manganeso, la banda X del espectro EPR. La estructura cristalina del compuesto  $\text{Co(pymtH)}_2\text{Cl}_2$  muestra que la coordinación de la pymtH implica a los átomos N3 y S2 originando un quelato asimétrico de cuatro miembros. Las dimensiones moleculares [ $\text{Co-N} = 2,098(4)$ ;  $\text{Co-S} = 2,960(2)$ ;  $\text{Co-Cl} = 2,369(2)$  Å] sugieren coordinación octaédrica alrededor del metal y un enlace más fuerte con el N que con el S. Las bandas de baja frecuencia para estos complejos se asignan a  $\nu(\text{M-L})$  ( $230\text{-}260\text{ cm}^{-1}$ ). Estructuras similares cabe esperar

para el manganeso, hierro y níquel pero en el caso del cinc y cadmio estas estructuras son predominantemente tetraédricas produciéndose un alargamiento de los enlaces metal-azufre.

Con acetatos metálicos se obtienen complejos del ligando desprotonado,  $M(\text{pymt})_2$  ( $M(\text{II}) = \text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ). En base a los espectros electrónicos (55), se cree que estos complejos poseen carácter polimérico con entorno tetraédrico en el caso de cobalto y octaédrico en el del níquel.

En la reacción, en diglisme a reflujo, entre el hexacarbonilo de wolframio y la  $\text{pymtH}$  se produce el compuesto  $\text{W}(\text{pymt})_4$  (56) de estructura dodecaédrica y simetría  $D_{2d}$  en donde los vértices A están ocupados por átomos de azufre y los vértices B por los átomos de nitrógeno de los aniones tiolato. Las distancias de enlace medias son 2,520 (W-S), 2,162 (W-N) y 1,72 Å para el enlace C-S del anión (56).

En los complejos  $\text{Pt}(\text{pymtH})_4\text{Cl}_2$  y  $[\text{Pt}(\text{pymtH})_4][\text{PtCl}_6]$  (57) la coordinación se propone también a través de azufre.

La estructura cristalina del di-iodotetrakis( $\mu$ -2-tiopirimidinato-N1,S2) diplatino (III) pone de manifiesto que el complejo es un dímero con cuatro puentes 2-tiopirimidinato (58) (ver Figura 1.1).

La reacción, en disolución acuosa, entre  $\text{pymtH}$  y el hidróxido de metilmercurio da lugar a  $\text{MeHg}(\text{pymt})$ . El ligando se desprotona en el proceso y el quelato S,N resultante [ $\text{Hg-S}=2,39(2)$ ;  $\text{Hg-N}=2,83(3)$  Å;  $\text{Hg-S-C} = 107,7(8)^\circ$ ] contiene un enlace Hg-N lábil en disolución (59).

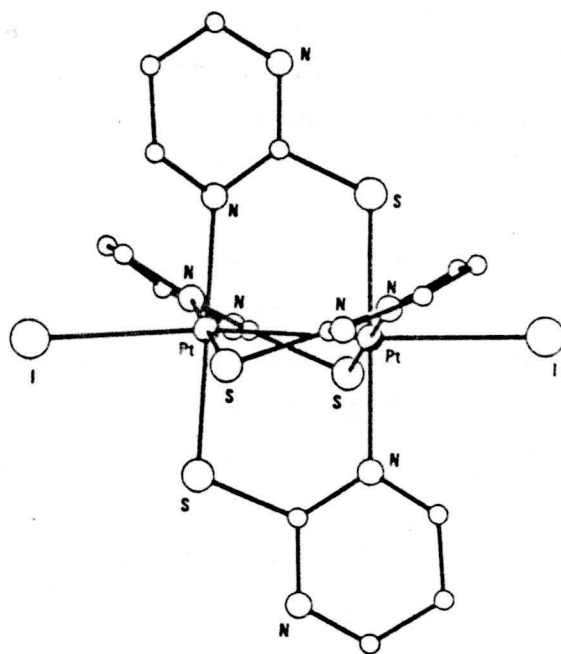


FIGURA 1.1.- Estructura molecular de  $[Pt(pymt)_2I]_2$

Con mepymtH se forman complejos de fórmula  $[M(LH)_4](ClO_4)_2 \cdot 2Me_2CO$  (Donde  $M(II)=Mn, Co, Ni, Cu$  y  $Zn$ ). Para estos complejos se proponen cationes tetraédricos y la coordinación a través de N, con vibraciones metal-nitrógeno en el rango  $210-224\text{ cm}^{-1}$ . Los parámetros espectrales para el complejo de  $Co$  ( $Dq = 628\text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta = 0,68$ ) sugieren un campo de los ligandos moderadamente fuerte (60).

La estructura cristalina del complejo de  $Zn$  confirma la geometría tetraédrica (ángulos  $N-Zn-N$  de  $107-113^\circ$ ) y coordinación a través del N (distancia media  $Zn-N = 2,059\text{ \AA}$ ). Las distancias  $Zn-S$  ( $3,206$  y  $3,255\text{ \AA}$ ) indican que el átomo de S no se encuentra coordinado al metal. Los complejos de  $Mn$  y  $Co$  se cree que son isomorfos con el de  $Zn$  (61).

Para los complejos  $[Co(mepymtH)_3](ClO_4)_2$  y

$[\text{Co}(\text{mepymtH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  se han propuesto geometrías octaédricas. La ausencia de desdoblamientos en la banda  $\nu_1$  de los complejos sugiere una disposición fac de los átomos de S y N (60).

Los halocomplejos de fórmula  $\text{M}(\text{mepymtH})_2\text{X}_2$  (donde  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  y  $\text{Br}$ ) son también octaédricos actuando como quelatos a través de S y N, encontrándose los halógenos coordinados (60). Con las sales de Cu(II) y el mepymtH se obtienen complejos de Cu(I) de fórmula  $\text{Cu}_2(\text{LH})_3\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ ) (60). Sin embargo la reducción no tiene lugar con haluros de cobre sino que se obtienen complejos de fórmula  $\text{Cu}(\text{LH})\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (59). Con Cu(I) se ha propuesto la coordinación como ligando monodentado a través del átomo de S; en cambio en el caso de los complejos de Cu(II) se ha propuesto la quelación a través de los átomos de S y N y estructura cis-plana. Se han observado tres modos de enlace para la mepymtH en el complejo diamagnético rojo oscuro  $\text{Cu}_4(\text{LH})_4(\text{BF}_4)_4$  (62). Los átomos de cobre tienen una disposición centrosimétrica plana, formando un paralelogramo con distancia  $\text{Cu}\dots\dots\dots\text{Cu}$  de 2,713(1) y 2,824(1) Å, con una diagonal de 2,839 (1) Å. Este cluster  $\text{Cu}_4$  se encuentra coordinado a seis moléculas de ligando que se enlazan de tres formas distintas: Tipo I, según la cual un par de átomos de cobre están unidos por S puente y un tercero se coordina por el átomo N3; Tipo II, en el cual un par de átomos de Cu están unidos por S puente; y tipo III, que implica enlaces terminales de S. Cada átomo de Cu posee un entorno trigonal distorsionado de tres átomos de azufre o dos átomos de azufre y uno de nitrógeno; las distancias Cu-S varían entre 2,241(1) y 2,356(1) Å; la Cu-N es de 2,035(3) Å.

Con Zn, Cd y Hg la mepymtH forma complejos de fórmula  $\text{M}(\text{LH})\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ );  $\text{M}(\text{LH})_2\text{X}_2$  [ $\text{M}(\text{II}) = \text{Zn}$ ,



X = Cl, Br, I; M(II) = Cd, X = Br, I] y  $[\text{Hg}(\text{LH})_3][\text{HgX}_4]$  (X = Cl, Br) en el cual el ligando es un quelante SN (63).

Con los cationes divalentes Mn, Co, Ni, Zn, Cd y Hg la  $\text{me}_2\text{pymtH}$  actúa invariablemente como un quelante SN (64). Los complejos de cobalto existen en tres formas diferentes, una tetraédrica de color azul de fórmula  $[\text{Co}(\text{LH})_2]^{2+}$  ( $Dq = 500 \text{ cm}^{-1}$  y  $\beta = 0,78$ ) otra octaédrica rosa  $[\text{Co}(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  y otra forma verde  $[\text{Co}(\text{LH})_2\text{X}_2]$ , teniendo la última de ellas una estructura intermedia entre las formas azul y rosa. Para los complejos de Mn, Ni y Cd se proponen estructuras octaédricas y para los de Zn y Hg estructuras tetraédricas en las que el ligando se une en forma monodentada a través del átomo de nitrógeno.

La desprotonación de la  $\text{me}_2\text{pymtH}$  tiene lugar fácilmente cuando reacciona, en medio alcohólico, con el acetato metálico apropiado. Se han descrito los complejos bistiolato de fórmula  $\text{M}(\text{me}_2\text{pymt})_2$  (M = Ni, Cd, Hg), así como el complejo  $\text{Zn}(\text{me}_2\text{pymt})_2(\text{me}_2\text{pymtH})$  (64). El complejo tristiolato,  $\text{Co}(\text{me}_2\text{pymt})_3$  se obtiene, en acetona caliente, a partir del perclorato de Co(II) y el ligando (65, 66). La estructura es fac-octaédrica (Figura 1.2) lo que permite un máximo retroenlace  $\pi$  con los tres átomos de azufre ya que cada uno de ellos puede solapar con diferentes orbitales metálicos. Las dimensiones medias (Co-S = 2,259 y Co-N = 1,979 Å) para el complejo S,N-quelato demuestran que los enlaces Co-S y Co-N son bastante fuertes y aún cuando el ángulo sobre el átomo de nitrógeno (Co-N-C = 100,0°) presenta una gran distorsión, la tensión en el quelato de 4 miembros está distribuida sobre la totalidad del anillo y no sobre un átomo en particular. La distorsión respecto de la simetría octaédrica es bastante importante (el ángulo S-Co-N = 72,0°) y resulta probablemente como consecuencia de las dimensiones límites del ligando.

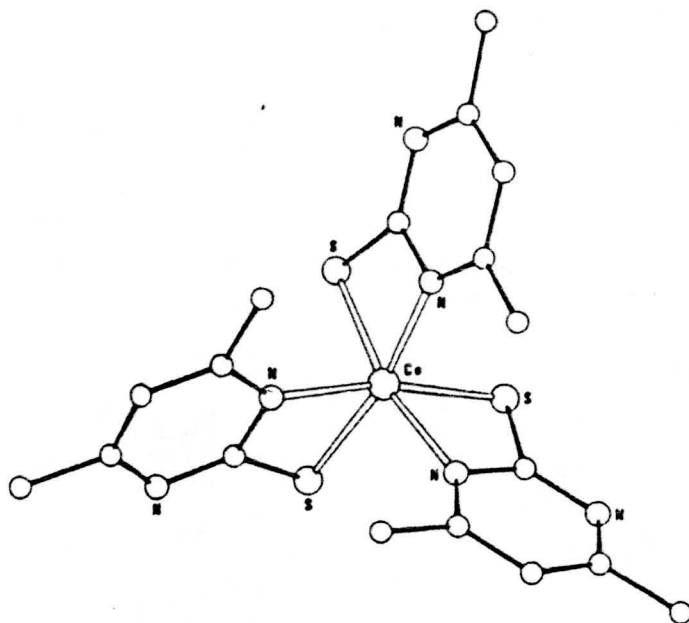


FIGURA 1.2.- Estructura molecular de  $\text{Co}(\text{me}_2\text{pymt})_3$

Con cinc (II), cadmio (II) y mercurio (II) la  $\text{me}_2\text{pymtH}$  forma dos tipos de complejos;  $\text{M}(\text{LH})_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) y  $\text{M}(\text{LH})_3\text{A}_2$  ( $\text{A} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{COO}$ ) (67). El ligando está unido al metal por S,N, siendo la unión metal-nitrógeno más fuerte [ $\nu(\text{M-N}), 270\text{-}330 \text{ cm}^{-1}$ ] que la metal-azufre [ $\nu(\text{M-S}), 166\text{-}227 \text{ cm}^{-1}$ ]. Los cloruro y bromuro complejos de cadmio parecen contener moléculas de heterociclos enlazadas por N y halógenos puente. La mayor parte de los complejos parecen tener estructuras distorsionadas de número de coordinación seis. También se han descrito complejos del ligando desprotonado del tipo  $\text{ML}_2$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ) y  $\text{ZnL}_2\text{LH}$ . Un pequeño incremento en la posición de la banda  $\nu(\text{M-S})$  en estos complejos con relación al correspondiente valor para el ligando neutro, sugiere un fortalecimiento de la unión metal-azufre (67).

Las formas neutra, protonada y desprotonada de  $\text{me}_2\text{pymtH}$  han sido descritas en el complejo de  $\text{Cu}(\text{I})$  (68) y

Ag (I) (69). Las moléculas neutras actúan como quelatos S,N en complejos tales como  $M(LH)X$ ,  $M(LH)_2X$  y  $Cu_2(LH)_3Br_2$ ; para el cobre el anión solo puede ser un haluro mientras que para la plata hay un amplio margen de aniones. El ligando desprotonado se comporta como tridentado, N,N,S-puente tanto en complejos del tipo ML como en otros en los que participan también moléculas neutras, tales como  $Cu(LH)_3(L)Br_2$  y  $Ag(L)[Ag(LH)ClO_4]_2$ . En los complejos protonados de fórmula  $M_mX_n(LH_2)_{m-n}$ , el ligando actúa como monodentado con unión a través de azufre. Las bandas metal-ligando tienen casi las mismas frecuencias para ambos metales, estando comprendidas:  $\nu(M-N)$ , 288-317 y 272-322;  $\nu(M-S)$ , 191-225 y 176-257  $cm^{-1}$ , para los de cobre y plata respectivamente. El cobre tiene gran tendencia a conservar una coordinación trigonal con longitudes de enlace cobre-halógeno no equivalentes, en el caso de halógeno puente, provocando dos bandas  $\nu(Cu-X)$  una a alta y otra a frecuencia más baja. La gran tendencia de la plata a adoptar coordinación tetraédrica hace más equivalentes las bandas halógeno-metal provocando dos bandas  $\nu(Ag-X)$  muy próximas y generalmente a baja frecuencia. Esta diferencia es evidente para los complejos tipo  $M_mX_n(LH_2)_{m-n}$ ; que para el Cu(I) se da solo para la estequiometría  $Cu(I)X_2(LH_2)$  ( $X=Cl, Br$ ) mientras que para la plata sucede para especies más complicadas.

Por reacción entre el tetracetato de dimolibdeno y la sal sódica de  $me_2pymtH$  se obtiene  $Mo_2(me_2pymt)_4$ . El anión tiolato hace de puente (Figura 1.3) entre el grupo molibdeno dinuclear ( $Mo-Mo = 2,083(2) \text{ \AA}$ ) estando los átomos de N en posición trans respecto a los de S, con unas distancias medias de 2,449 (Mo-S) y 2,20  $\text{ \AA}$  (Mo-N) (70).

La  $me_3pymtH$  actúa generalmente como quelato S,N frente a los metales divalentes  $[M(II)]=Mn, Co, Ni, Cu, Zn,$

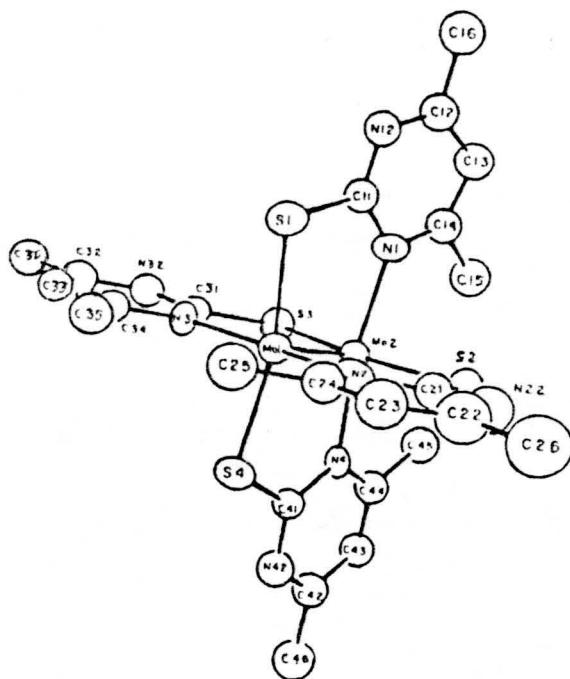


FIGURA 1.3.- Estructura molecular de  $\text{Mo}_2(\text{me}_2\text{pymt})_4$

Cd, Hg]. Con haluros metálicos se han obtenido los siguientes tipos de complejos:  $\text{M}(\text{LH})_2\text{X}_2$  [M(II) = Mn, Ni, Zn; X = Cl, Br; M(II) = Cd, Hg; X = Cl, Br, I] así como  $\text{Cu}(\text{LH})\text{X}_2$  (X = Cl, Br);  $\text{Ni}(\text{LH})_3\text{Br}_2$  y  $[\text{Co}(\text{LH})_3][\text{CoX}_4]$  (X = Cl, Br) (63).

Para el  $\text{Ni}(\text{me}_3\text{pymtH})_3\text{Br}_2$  y los complejos de cobalto, los espectros electrónicos correspondientes sugieren un entorno de coordinación seis; para el manganeso, la banda X en el espectro EPR sugiere un entorno similar. Los complejos  $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{X}_2$  tienen estructura octaédrica con halógenos puente y los complejos de cobre presentan geometría cis-plana. Las frecuencias metal-halógeno están comprendidas en el rango de  $220\text{-}325\text{ cm}^{-1}$ ;

las bandas  $\nu(\text{M-L})$  aparecen entre 223 y 248  $\text{cm}^{-1}$  y contienen contribuciones  $\nu(\text{M-N})$  y  $\nu(\text{M-S})$ . Para cinc, cadmio y mercurio la posición de  $\nu(\text{M-S})$  (125-269  $\text{cm}^{-1}$ ) es intermedia entre la esperada para una geometría octaédrica y tetraédrica y sugiere una disposición distorsionada  $\text{MS}_2\text{N}_2\text{X}_2$ .

Con aniones con poca tendencia a coordinarse como tris-quelatos se forman  $\text{M}(\text{me}_3\text{pymtH})_3\text{X}_2$  [ $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{I}$ ]. Los complejos catiónicos tienen disposición fac de los átomos de azufre y nitrógeno y los parámetros espectrales para los complejos de  $\text{Co}(\text{II})$  ( $\text{Dq}$  1040-1080  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta$  0,80-0,81) están de acuerdo con una considerable fuerza del campo de los ligandos y un moderado carácter covalente en las uniones resultantes (71).

La tetrahidro-2-tiopirimidina,  $\text{H}_4\text{pymtH}$ , en estado sólido, adopta configuración de silla y forma de tiona [ $\text{C-S} = 1,722(7)$ ,  $\text{C-N} = 1,334(6)$  Å] (72). Los complejos con cloruros metálicos tiene la fórmula  $\text{M}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$  [ $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ]. Para el ligando se propone la coordinación a través de azufre en base a los desplazamientos de las bandas  $\nu(\text{C-S})$ , 642  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{C-S})$ , 340  $\text{cm}^{-1}$ ; y  $\pi(\text{C-S})$ , 320  $\text{cm}^{-1}$ ; apareciendo las bandas  $\nu(\text{M-S})$  en el rango de 230-282  $\text{cm}^{-1}$  (73). Los complejos de cobre (I) y platino (II) han sido descritos con fórmula:  $\text{Cu}(\text{LH})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ );  $\text{Cu}(\text{LH})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (74);  $\text{Pt}(\text{LH})_4\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{LH})\text{Cl}_2]_2$  y  $\text{Pt}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$  (75). Tanto en los ligandos como en ambas clases de complejos, la presencia del grupo tiol (SH) se pone de manifiesto en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN con señales ( $\delta$ , ppm) en la región 3,27-3,40. La coordinación por azufre del ligando se deduce también a partir del  $^{13}\text{C}$ -RMN en base al desplazamiento de la señal del átomo de carbono unido al azufre (para el ligando libre 176,9 ppm) hacia campo mas alto, en el rango de 4-10 ppm.

El análisis estructural del  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{pymtH})_2\text{Cl}$  muestra (Figura 1.4) que el cobre está trigonalmente coordinado, con distancias de enlace de 2,317(3) (Cu-Cl), 2,206(2) (Cu-S), 1,727(7) Å (C-S) y ángulos alrededor del cobre entre 118,3 y 123,4(2)° (76). El ligando está presente en forma tiona, en la estructura, que contrasta con las conclusiones, previamente mencionadas, obtenidos a partir de los datos de  $^1\text{H}$ -RMN.

Complejos del tipo  $\text{M}(\text{H}_4\text{pymtH})_2\text{X}_2$ , donde  $\text{M}(\text{II}) = \text{Zn}, \text{Cd}$  o  $\text{Hg}$  y  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , han sido caracterizados mediante espectroscopía  $^{13}\text{C}$ -RMN (77). La coordinación del ligando se establece a través del átomo de azufre en base a las mismas consideraciones hechas para los complejos de cobre y platino, descritos anteriormente.

Se ha obtenido también, con la tetrahidro-2-tio-pirimidina, un complejo de valencia mixta  $[\text{Pt}(\text{LH})_4][\text{PtCl}_6]$  (57) siendo similar a los descritos para otros ligandos he-

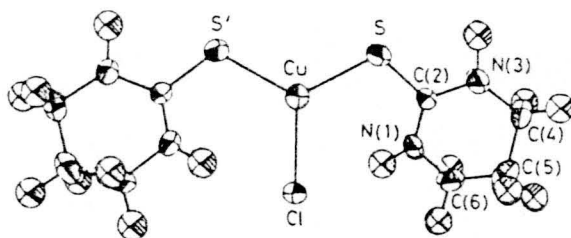


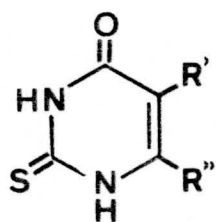
FIGURA 1.4.- Estructura molecular de  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{pymtH})_2\text{Cl}$

terocíclicos con S donador (54).

### 1.2.2.B.- Complejos con tiouracilos y tiocitosinas

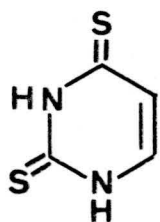
Los derivados del tiouracilo y de la tiocitosina mas extensamente estudiados son los representados en el esquema II.

ESQUEMA II

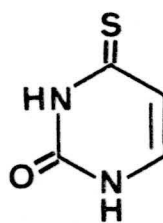


R'=R''= H —  $tucH_2$

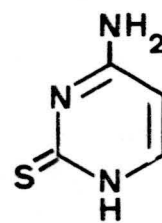
R'=H, R''=Me —  $metuch$



$dtucH_2$



$4tucH_2$



$tcytH$

El análisis estructural del 5,6-dihidro-2-tiouracilo sulfonato sódico monohidratado muestra la presencia de los grupos tiona [C-S = 1,673(2) Å] y cetona [C-O = 1,220(2) Å] (78). El catión protonado de la tiocitosina es casi plano y también contiene grupos tiona [C-S = 1.659(6) Å] y amino [C-N = 1.309(6) Å] (79).

Aunque el oxígeno podría parecer un posible donador en algunas de estas moléculas, la coordinación tiene lugar invariablemente por S y N en modos de enlace que varían de mono a tetradentada, si se consideran, además de la molécula neutra ( $LH_2$ ), sus formas aniónicas ( $LH^-$ ) y ( $L^-$ ).

En medio neutro el 2-tiouracilo,  $tucH_2$ , reacciona con haluros metálicos  $MX_2$  [M(II) = Mn, Co, Ni, Zn, Cd y Hg; X = Cl, Br, I] obteniéndose, mayoritariamente, complejos del tipo  $M(LH_2)_2X_2$  con la excepción del  $Co(LH_2)_4X_2$ . Para el ligando se propone la coordinación a través de S y entorno

octaédrico para manganeso, cobalto y níquel (80). Por adición del  $\text{tucH}_2$  sólido a una disolución (0,2 M) de cobre (II), seguida de recristalización en dimetilformamida (dmf) se obtiene  $\text{Cu}(\text{tucH}_2)_2 \text{Cl.dmf}$ . El análisis estructural muestra un entorno trigonal para el metal con  $\text{tucH}_2$  actuando como monodentado y S-coordinado [distancias  $\text{Cu-S(m)} 2.227 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu-S-C(m)} 109,2^\circ$ ] y cloro terminal [ $\text{Cu-Cl} 2.260(1) \text{ \AA}$ ](81).

La mayoría de los complejos descritos contienen, sin embargo, el ligando desprotonado ( $\text{LH}^-$ ), tanto con metales de transición [Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II) (82); Rh(III), Pd(II), Pt(IV) y Pt(II) (83)] como con otros que no lo son [Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Tl(I)] (84) (85). La mayoría de los complejos son polímeros insolubles con el ligando, invariablemente, como puente-S,N; las frecuencias correspondientes a la unión metal-ligando se observan entre  $300$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Los entornos estructurales se han deducido en algunos casos a partir de medidas magnéticas a temperatura ambiente y espectros electrónicos. El Ni(II) es octaédrico ( $\mu = 3,32 \text{ M.B.}$ ) con parámetros espectrales ( $Dq = 926 \text{ cm}^{-1}$   $\beta = 0,96$ ) lo que sugiere una pequeña contribución covalente en el enlace metal-ligando. El Co(II) es tetraédrico ( $\mu = 4,45 \text{ M.B.}$ ) y el Fe(III) es octaédrico de bajo spin ( $\mu = 2,44 \text{ M.B.}$ ). El complejo de Cu(II),  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , contiene el dianión y posee un momento magnético anormalmente bajo ( $\mu = 1,07 \text{ M.B.}$ ). Los complejos con metales pesados son diamagnéticos y poseen valores bajos del parámetro de Racah ( $\beta$ ) (0,34-0,42).

Se han sintetizado y caracterizado, por espectroscopía IR y electrónica y medidas magnetoquímicas, complejos mixtos de Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) con glicina y 2-tiouracilo (86).



Por reacción entre el metuch y los cloruros de los metales pesados se han aislado complejos de estequiometría  $M(\text{metuch})_3\text{Cl}_3$  [ $M(\text{III}) = \text{Rh}, \text{Ir}$ ], cuando se trabaja en medio ácido y complejos del tipo  $M(\text{metuc})_2$  [ $M(\text{II}) = \text{Pd}$  y  $\text{Pt}$ ] con el ligando desprotonado, cuando el medio es etanólico (87). Los ligandos son S,N-bidentados con disposiciones, propuestas para los metales, octaédricas, en el caso del Rh e Ir, y plano cuadradas (Pd, Pt). Los espectros infrarrojo indican coordinación a través de nitrógeno, por las bandas de vibración metal-nitrógeno a  $258 \text{ cm}^{-1}$  (Rh) y  $260 \text{ cm}^{-1}$  (Ir) mientras que la coordinación por azufre se deduce de la perturbación de las bandas del grupo tioamídico a  $1560, 1160, 805$  y  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

Un cierto número de derivados sustituidos en posición 6 del tiouracilo ( $R' = \text{H}$ ;  $R'' = \text{H}, \text{Me}, \text{C}_3\text{H}_7$  y  $\text{NH}_2$ ) forman complejos de fórmula  $\text{Cu}(\text{LH})_2 \cdot n(\text{disolvente})$  [ $n = 2, 3, 4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ );  $3$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )] a partir de sales de Cu(II) y ligando en disolución fuertemente alcalina (10% NaOH) o en medio metanólico (88). El anión tiolato resultante se une al Cu(II) por S y N lo que se ha determinado por los cambios en el espectro IR del ligando ( $1800-700 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando tiene lugar la coordinación.

La presencia de dos átomos de S tiónicos, dos grupos imido ( $>\text{NH}$ ) y la posibilidad de coordinarse en forma neutra ( $\text{LH}_2$ ) o en las formas aniónicas ( $\text{LH}^-$ ,  $\text{L}^{2-}$ ) confiere importantes posibilidades al 2,4-ditiouracilo ( $\text{dtuch}_2$ ). La forma de coordinación del ligando en sus complejos se ha determinado a partir de los desplazamientos de las bandas de tioamida ( $1565, 1230, 1128$  y  $780 \text{ cm}^{-1}$ ) y de la aparición de bandas metal-ligando en el intervalo  $300-425 \text{ cm}^{-1}$ . De estas observaciones se deduce que el ligando actúa como tetradentado frente a Cd(II), Ni(II), Pb(II) y Ru(II); como bidentado frente a Co(II), Tl(I), Rh(I), Rh(II), Rh(III),

Ru(III), Pd(II), Pd(IV), Pt(II) y Pt(IV), como tridentado con Cu(II) y monodentado frente a Ag(I) y Pd(0) (89-91). Con la excepción del  $\text{Pd}(\text{LH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ , los complejos son poliméricos e insolubles en los disolventes orgánicos comunes. La forma más común de coordinación del ligando es la S,N-puente ( $\mu_2$ ), como monoanión ( $\text{LH}^-$ ), aunque también actúa ocasionalmente como tridentado S,N,S ( $\mu_3$ ). El dianión es tetradentado y bis-S,N puente ( $\mu_2$ ) mientras la molécula neutra coordina por S. Algunos complejos combinan la forma neutra y aniónica del ligando. Las asignaciones estructurales se han hecho sobre la base del espectro electrónico y datos magnéticos, como en el caso del Ni(II) octaédrico (2,81 M.B.) y el Cu(II) tetraédrico (1,85 M.B.). Otros tienen entornos no bien definidos tal como  $\text{Co}_4(\text{Ligando})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ , el cual posee un momento magnético poco corriente ( $\mu = 1,44$  M.B.). El diamagnetismo en caso del complejo de Rh(II) se atribuye a fuertes interacciones spin-spin o a un mecanismo de supercambio.

Un complejo antiferromagnético de Cu(II), de fórmula  $\text{Cu}(\text{LH})(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , que implica al monoanión tridentado  $\text{dtucH}^-$ , combina la quelación S,N con la unión por azufre y con grupos hidroxilo haciendo de puente entre los centros metálicos (92).

El espectro IR sugiere que el 4-tiouracilo ( $4\text{tucH}_2$ ) adopta la forma que se muestra en el esquema II y que reacciona con los metales generalmente como monoanión ( $\text{LH}^-$ ). Los desplazamientos de las bandas más significativas en el IR en los complejos sugieren tanto la quelación N,O [ $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Tl}(\text{I})$ ] como la quelación S,N [ $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Au}(\text{III})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ] para el monoanión. Para el dianión con Cu(II) y Pb(II) se propone la actuación como tetradentado puente, mientras que para los de Zn(II) y Au(III) se propone la presencia conjunta de

especies bidentadas y tetradentadas (84).

La molécula 2-tiocitosina, tcytH, es S,N-quelato para el cobre(II) en  $\text{Cu}(\text{LH})\text{Cl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{LH})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En ambos complejos tienen lugar fuertes acoplamiento antiferromagnéticos entre los centros metálicos. Los espectros electrónicos sugieren que los metales poseen simetrías  $D_{4h}$  en el caso  $[\text{Cu}(\text{LH})\text{Cl}_2]$  y  $C_{2v}$  en  $[\text{Cu}(\text{LH})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (92).

Los derivados citosínicos, 4-amino-5-metil-2-tio-pirimidina (AMeTH) y 4-amino-2-mercapto-6-oxo-pirimidina (AMOPH) reaccionan con acetato de metil mercurio(I), en disolución acuosa de bicarbonato sódico, obteniéndose  $\text{MeHg}(\text{LH}^-)$ . El análisis estructural muestra el monoanión fuertemente enlazado al Hg(I) a través del átomo de S (distancia Hg-S= 2,393(4) y 2,390(6) Å, respectivamente) con una débil interacción secundaria a través del átomo de N desprotonado [Hg-N= 2,80(2) y 2,95(2) Å]. El Hg(I) se coordina linealmente con un ángulo de enlace S-Hg-Me de 178,6° (93), en ambos casos, (ver Figura 1.5.).

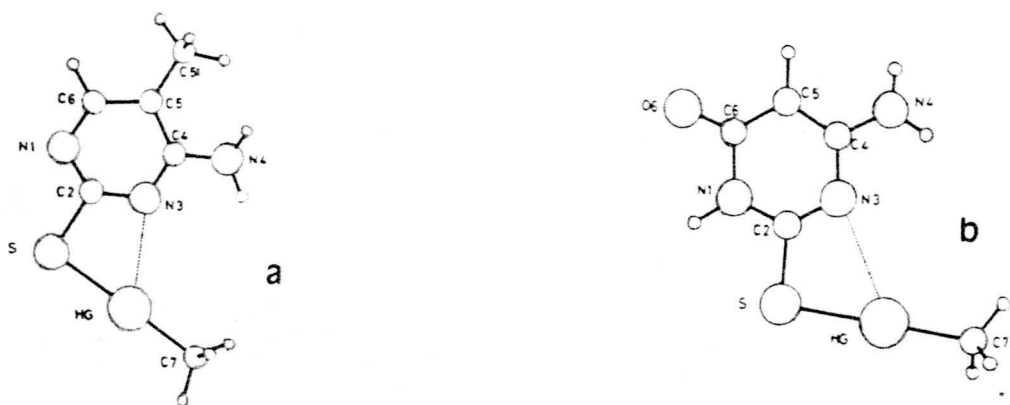
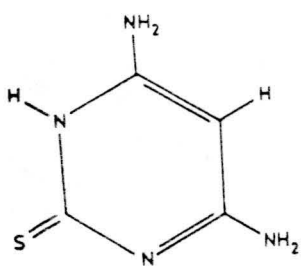


FIGURA 1.5.- Estructura molecular de: a) Me Hg (AMeT);  
b) Me Hg (AMOP)

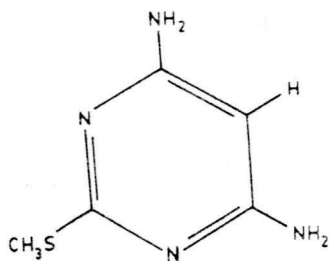
### 1.3.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Una vez realizada una extensa revisión bibliográfica a cerca de las interacciones metal-tiopirimidina, hemos podido observar que en la bibliografía consultada, son escasas las referencias sobre complejos metálicos en los que actúan como ligandos diamino-tiopirimidinas. Solo aparecen dos referencias sobre la síntesis de complejos de 4,6-diamino-2,3-dihidro-2-tiopirimidina con Co(II), Ni(II) y Cu(I) (94) (95).

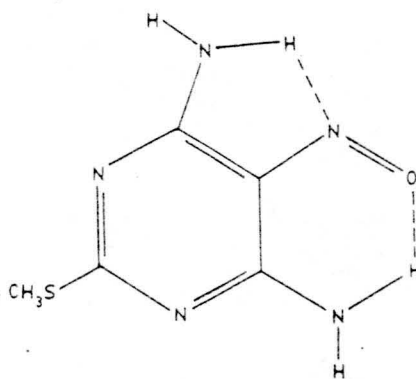
Por eso, y continuando con una de las líneas de investigación que se llevan a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, hemos procedido a la síntesis y estudio de la 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina (DATP), y dos de sus derivados, el -2-metiltio- (DAMTP) y el -2-metiltio-5-nitroso- (DAMTNP).



DATP



DAMTP



DAMTNP

De acuerdo con cuanto acabamos de indicar, el objetivo principal del trabajo desarrollado en la presente memoria, ha sido la síntesis y caracterización de los complejos formados entre las tres bases anteriormente mencionadas y cationes Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Hg(I), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Au(III). Para la caracterización de estos complejos hemos tratado de hacer un estudio lo mas completo posible, dentro de los escasos medios de que disponiamos, y hemos pretendido cubrir los siguientes objetivos:

- 1.- Contribuir al conocimiento científico, complementando los datos existentes en la bibliografía sobre derivados de tiopirimidinas y sus compuestos de coordinación.
- 2.- Determinar en que forma y por qué posiciones estos derivados tiopirimidínicos se unen a los distintos iones metálicos.
- 3.- Teniendo en cuenta la actividad biológica de algunas tiopirimidinas, pretendemos obtener una serie de compuestos que puedan ser objeto de un posterior estudio con el fin de determinar sus posibilidades reales en cuanto a aplicación farmacológica.

II.- MATERIALES UTILIZADOS

## II.- MATERIALES UTILIZADOS

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

### 2.1.- DETERMINACION DE pH

Las medidas de pH realizadas en este trabajo, a excepción de las valoraciones potenciométricas, se han llevado a cabo en un equipo "Crison" mod. 501 de escala digital.

### 2.2.- CONTROL DE TEMPERATURA

Para el control y mantenimiento de temperaturas, en aquellas experiencias que así lo requerían, se empleó un termostato "HERMI" provisto de sistema circulatorio, capaz de mantener la temperatura entre  $0$  y  $100 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Todas las curvas de valoración potenciométrica han sido obtenidas en un equipo RADIOMETER T.T.T. 60, provisto de autobureta (modelo ABU 12) y registro gráfico (modelo REA 160).

### 2.4.- ANALISIS ELEMENTAL ORGANICO

El análisis elemental orgánico (C, H, N, S y Cl) de las fases sólidas aisladas se ha realizado en el

Instituto de Bioorgánica (C.S.I.C.) de Barcelona, en el Instituto de Química Orgánica de Madrid (C.S.I.C.) y en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Extremadura.

#### 2.5.- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación del contenido en cinc, cadmio y mercurio de las diferentes especies complejas aisladas, se realizó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 290.

#### 2.6.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Los espectros de absorción en las zonas del visible y ultravioleta, así como todas las medidas espectrofotométricas han sido realizadas en un espectrofotómetro Bausch and Lomb, modelo Spectronic 2000, provisto de registrador gráfico.

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

#### 2.7.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo han sido registrados utilizando equipos Beckman I.R. 4250 y Perkin-Elmer 983G. Las muestras se prepararon en forma de pastilla utilizando KBr y polietileno como agentes dispersantes.



## 2.8- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los compuestos aislados se han realizado utilizando un equipo Hitachi Perkin Elmer, modelo R 600 FT NMR.

## 2.9.- ESTUDIOS TERMICOS

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

## 2.10.- MEDIDAS MAGNETICAS

Para la determinación de susceptibilidades magnéticas se ha utilizado un equipo Faraday Bruker, Magnet B-E15. Todas las medidas fueron hechas con una intensidad del campo de 30,1 amperios. Como patrón de calibrado se utilizó  $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ .

## 2.11.- DIFRACCION DE RAYOS X

La toma de datos de intensidades sobre monocristal se ha realizado en un difractómetro automático de cuatro círculos Philips PW 1100.

## 2.12.- PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS

Para la realización del presente trabajo se han

utilizado como ligandos los siguientes compuestos:

- 4,6- Diamino-1,2-dihidro-2-tio-pirimidina (DATP)
- 4,6- Diamino-2-metiltio-pirimidina (DAMTP)
- 4,6- Diamino-2-metiltio-5-nitroso-pirimidina (DAMTNP)

Los cuales fueron sintetizados siguiendo los métodos descritos en bibliografía (96-101).

Asímismo se han empleado los reactivos que a continuación se indican:

Tiourea.....	Panreac R.S.
Sodio.....	Panreac R.S.
Malononitrilo.....	Merck R.S.
$\text{NaNO}_2$ .....	Carlo Erba R.A.
Sulfato de dimetilo....	Merck R.S.
$\text{NaCO}_3\text{H}$ .....	Panreac P.R.S.
Acido acético glacial..	Quimón Q.P.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	Carlo Erba R.P.E-A.C.S.
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	Carlo Erba R.A.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	Carlo Erba R.A.
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	Carlo Erba R.A.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	Merck R.A.
$\text{ZnCl}_2$ .....	Merck R.A.
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .....	Panreac P.A.
$\text{HgCl}_2$ .....	Panreac P.A.
$\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	Panreac P.R.S.
$\text{AgNO}_3$ .....	Panreac P.A.
$\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	Merck R.A.
$\text{PdCl}_2$ .....	Merck R.S.

PtCl <sub>2</sub> .....	Merck R.S.
KNO <sub>3</sub> .....	Carlo Erba RP-ACS
NaCl.....	Panreac R.A.
KCl.....	Panreac R.A.
HCOO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOK.....	Merck R.A.
NaOH.....	Panreac R.A.
NH <sub>4</sub> OH.....	Panreac R.A.
KBr.....	Merck R.P.E.
Polietileno.....	Merck R.P.E.
DMSO.....	Panreac R.S.
DMSO-d <sub>6</sub> (99,9% D).....	Stohler Isotope Chemicals
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Panreac P.A.
Acido acético.....	Panreac P.A.
KI.....	Panreac P.R.S.
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	Panreac P.R.S.
KSCN.....	Panreac P.R.S.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Panreac P.A.
KCN.....	Panreac P.R.S.
Alumbre de hierro.....	Panreac R.A.
Dimetilglioxima.....	Panreac P.A.
EDTA-Na <sub>2</sub> .....	Carlo Erba R.P.E.
Murexida.....	Merck
Negro de Eriocromo T..	Carlo Erba R.S.
NH <sub>4</sub> Cl.....	Panreac R.P.S.
CaCO <sub>3</sub> .....	Carlo Erba RPE-ACS
Etanol.....	Panreac P.R.S.
Acetona.....	Panreac P.R.S.
HCl.....	Panreac R.S.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Panreac R.S.
HNO <sub>3</sub> .....	Panreac R.P.S.
Eter etílico.....	Quimón Q.P.
Ascarita.....	Carlo Erba R.A.
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> .....	Probus R.P.

### 2.13.- OTROS MATERIALES

Además de los equipos y reactivos especificados en los apartados anteriores, se ha utilizado el material necesario en trabajos de este tipo, disponible en los laboratorios de la Sección de Química del Colegio Universitario de Jaén.

### III.- METODOS EXPERIMENTALES

### III.- METODOS EXPERIMENTALES.

Para la realización experimental del siguiente trabajo se ha procedido como a continuación se indica.

#### 3.1.- SINTESIS Y ESTUDIO DE LOS LIGANDOS.

##### 3.1.1.- Síntesis de los ligandos.

###### - Síntesis de DATP.

El método empleado es una modificación de la síntesis de Traube (96), realizada por Bendich y col. (97).

A 60 g. de tiourea (0,79 moles) en 400 ml. de etanol absoluto conteniendo 18 g. de sodio (0,783 moles) se le agregan 50 g. de malononitrilo (0,76 moles) y la mezcla se pone a reflujo durante 2 horas.

Se completa la solución con 3 volúmenes de agua y se neutraliza con ácido acético glacial. Posteriormente se recritaliza en agua obteniéndose un precipitado de agujas blancas. El rendimiento es del 70%.

###### -Síntesis de DAMTP.

La DAMTP fue sintetizada siguiendo el método de Rodríguez-Melgarejo (98) que es una modificación de los procedimientos descritos por Wheeler (99) y Taylor (100).

0,5 moles de DATP se suspenden en 500 ml. de agua a 40°C, se agregan 0,6 moles de bicarbonato sódico y poco a poco y agitando fuertemente, 0,6 moles de sulfato de dimetilo. El producto crudo consiste en una mezcla de DATP y DAMTP. Se separa por el procedimiento de Taylor (100). Se recoge el sólido por filtración, se lava con abundante agua helada, se suspende en 200 ml. de acetona y se calienta a ebullición. Por filtración se separa la DATP que no había reaccionado. La acetona se recoge por destilación a presión reducida, el residuo cristalino se disuelve en 200 ml. de agua hirviendo, se enfría rápidamente y obtiene un sólido incoloro en forma de pequeños prismas rectangulares.

- Síntesis de DAMTNP.

Siguiendo la receta de Baddiley y col. (101), -- una solución de DAMTP (10 g. de base en una mezcla de 500 cc. de agua y 28 cc. de ácido acético glacial) se enfría en hielo, se hace lo mismo con una solución de de nitrito sódico (9,6 g. en 100 cc. de agua). A continuación agregamos una solución sobre la otra. Después de estar durante dos horas a 0°C, se recoge y se lava el precipitado azul del nitroso derivado. Posteriormente se recristaliza en agua.

3.1.2.- Caracterización de los ligandos.

Para caracterizar a los ligandos se han utilizado los métodos experimentales que se indican a continuación.

### 3.1.2.1.- Análisis Químico.

La determinación del contenido en C, H, N y S de las bases pirimidínicas se ha realizado en el Instituto de Química Orgánica ( C.S.I.C. ) de Madrid y en el Instituto de Bioorgánica ( C.S.I.C. ) de Barcelona, utilizando un microanalizador Carlo Erba, modelo 1106.

### 3.1.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta.

Los espectros de absorción en la zona del ultravioleta de las bases DATP, DAMTP y DAMTNP se han registrado a partir de disoluciones acuosas y etanólicas  $5 \cdot 10^{-5}$  M. El intervalo de longitudes de onda utilizado ha sido el comprendido entre 400-200 nm.

El espectro en la región del visible de DAMTNP se registró, entre 850-400 nm., a partir de una disolución de  $6 \cdot 10^{-3}$  molar y DMSO como disolvente (dicha base es poco soluble en agua ). Los espectros visibles de DATP y DAMTP no se registraron por ser incoloras sus disoluciones.

### 3.1.2.3.- Espectroscopía infrarroja.

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo de las tres bases pirimidínicas se han registrado entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon en forma de pastilla utilizando KBr como agente dispersante. Análogamente, se han registrado los espectros entre 600-200  $\text{cm}^{-1}$  dispersándose los ligandos, en este caso, en polietileno.



### 3.1.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de  $^1\text{H}$  - RMN de las bases se han obtenido disolviéndolas en dimetil sulfoxido hexadeuterado (DMSO -  $d_6$ ). El intervalo registrado ha sido el comprendido entre 0 y 20 ppm.

### 3.1.2.5.- Análisis térmico.

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

Para el registro de los correspondientes diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de scanning se utilizaron las cantidades de base, velocidad de calentamiento e intervalo de temperatura que aparecen en las Tablas 3.1 y 3.2.

Los diagramas de TG y DTG se obtuvieron en una atmósfera dinámica de aire puro, utilizando un caudal de  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Los diagramas de CDS se obtuvieron en atmósfera estática de aire.

T A B L A 3.1

PESO, VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO E INTERVALO DE TEMPERATURAS SELECCIONADOS PARA LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LAS DIFERENTES BASES PIRIMIDINICAS ESTUDIADAS.

Compuesto	Peso (mg)	$V (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	Intervalo de t. ( $^{\circ}\text{C}$ )
DATP	6,109	20	35 - 750
DAMTP	6,013	10	35 - 775
DAMTNP	5,268	20	35 - 700

T A B L A 3.2

PESO, VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO E INTERVALO DE TEMPERATURA SELECCIONADOS EN LA OBTENCION DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE SCANNING PARA LAS DIFERENTES BASES PIRIMIDINICA UTILIZADAS.

Compuesto	Peso(mg)	V ( $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )	Intervalo de temper. ( $^{\circ}\text{C}$ )
DATP	1,165	10	25 - 500
DAMTP	2,032	10	35 - 400
DAMTNP	2,281	10	22 - 450

### 3.1.2.6.- Carácter ácido-base.

La determinación de la fortaleza ácida del DATP sellevó a cabo por valoración potenciométrica de disoluciones acuosas  $2.10^{-4}$  M en base, en las que la fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0,1M en  $\text{KNO}_3$ .

La aplicación de los métodos de Bjerrum (102) y Chaberek y Martell (103) a las correspondientes curvas de valoración ha permitido calcular los diferentes valores de las constantes ácidas a las temperaturas de 20, 25, 30, 40 y 50° C.

Como agente valorante se utilizó una disolución acuosa de NaOH de concentración  $6,76 \cdot 10^{-3}$  M (para las temperaturas de 20, 25, 30 y 40 ) y de  $9,43 \cdot 10^{-3}$  M para la de 50°C.

Espectrofotométricamente y mediante la aplicación del método de Pease-Willians (104) también se determinó la constante de acidez de la DATP. Asimismo la aplicación de este método nos ha permitido calcular las constantes

de protonación de las tres bases tiopirimidínicas: DATP, DAMTP y DAMTNP.

3.1.2.7.- Estabilidad de las disoluciones de las bases pirimidínicas en función del pH.

Se ha estudiado la influencia ejercida por el pH, sobre la estabilidad de las disoluciones acuosas de las correspondientes bases. En todos los casos se tomaron 200 ml. de disolución acuosa  $5 \cdot 10^{-5}$  M en la base y 0,1 M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; y se estudió la variación de la curva espectral de dichas disoluciones en función del pH, para valores de este comprendidos entre 1,55 y 12,20.

Para obtener los diferentes valores del pH se utilizaron disoluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaOH}$ .

3.1.2.8.- Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer.

Se estudió el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer para las bases DATP, DAMTP y DAMTNP en medio acuoso. Las longitudes de onda de trabajo, que fueron seleccionadas a partir de los correspondientes espectros en la región del U.V., y las concentraciones utilizadas se indican en la Tabla 3.3. A fin de determinar el intervalo de óptima aplicabilidad del método, se procedió a aplicar a los datos experimentales el criterio de Ringbom (105).

TA B L A 3.3

LONGITUDES DE ONDA DE TRABAJO E INTERVALO DE CONCENTRACIONES EMPLEADAS PARA EL ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER DE LAS BASES.

Compuesto	Intervalo de concentraciones (moles/l)	$\lambda$ (nm)
DATP	$5.10^{-6}$ - $1,4.10^{-4}$	245 y 293
DAMTP	$5.10^{-6}$ - $8.10^{-5}$	269
DAMTNP	$5.10^{-6}$ - $1,6.10^{-4}$	345

3.2.- ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES METAL/DATP EN DISOLUCION: CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Los valores de las constantes de estabilidad de los distintos complejos detectados en disolución acuosa, se han determinado ( en los casos que fué posible) a partir de las curvas de valoración potenciométrica de distintas disoluciones acuosas que contenían 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina y el correspondiente ión metálico, en relación estequiométrica, metal/ligando = 1/2. En todos los casos, la fuerza iónica del medio y la temperatura se mantuvieron constantes e igual a 0,1M en  $KNO_3$  y 25°C, respectivamente.

En la Tabla 3.4 se recogen las concentraciones de ligando y NaOH utilizadas para cada catión estudiado.

T A B L A 3.4

DATOS POTENCIOMETRICO PARA LAS DISOLUCIONES METAL/LIGANDO.

Sistema	Conc. DATP mol.l <sup>-1</sup>	Conc NaOH <sub>1</sub> mol. l <sup>-1</sup>
Co <sup>2+</sup> /DATP	2,10 <sup>-4</sup>	1,02.10 <sup>-2</sup>
Ni <sup>2+</sup> / DATP	6,4.10 <sup>-4</sup>	7,66.10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>2+</sup> /DATP	2,10 <sup>-4</sup>	1,02.10 <sup>-2</sup>
Cd <sup>2+</sup> DATP	6,10 <sup>-4</sup>	5,60.10 <sup>-3</sup>
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> / DATP	2,10 <sup>-4</sup>	1,01.10 <sup>-2</sup>
Ag <sup>+</sup> /DATP	6,10 <sup>-4</sup>	5,60.10 <sup>-3</sup>

A partir de las curvas potenciométricas obtenidas, se calcularon las constantes de estabilidad de los diferentes complejos detectados, utilizando para ello el método de Bjerrum (102).

### 3.3.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS FORMADOS POR LOS LIGANDOS DATP, DAMTP Y DAMTNP CON DIFERENTES IONES METALICOS.

En el presente trabajo se han obtenido un total de 32 sólidos productos de reacción entre las tres bases tiopirimidínicas seleccionadas y los iones Co(II); Ni (II), Cu(II), Zn (II), Cd(II), Hg(II), Hg(I), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Au (III). Como disolventes se utilizaron agua y etanol.

#### 3.3.1.- Síntesis de los complejos.

### 3.3.1.1.- Complejos de DATP.

Se han aislado en fase sólida un total de catorce sólidos, de los cuales tres fueron obtenidos en medio etanólico.

#### A.- $\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se disolvieron 2 milimoles de DATP en 150 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  calentando a una temperatura entre 60-70°C. A esta disolución se añadió, con agitación y en caliente, la correspondiente sal metálica ( $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente) de forma que la relación estequiométrica metal/ligando fuese igual a 1/1. En el caso del complejo de Ag(I) precipitó inmediatamente un sólido de color blanco mientras que la disolución de Co(II)/DATP se dejó concentrar ; en baño termostatzado a 40°C, hasta la mitad del volumen recogiénose un sólido de color marrón. Los sólidos se aislaron por filtración, se lavaron con agua, etanol y eter en el caso del complejo de plata y con agua el de cobalto y se dejaron secar al aire y posteriormente en  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### B.- $\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rosa), $\text{Co}(\text{DATP})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (violeta) y $\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$ .

Para la obtención de los dos complejos aislados de Co(II) y el de Ni(II) en medio etanólico, se procedió de la siguiente forma:

Se suspendieron 2 milimoles de DATP en 50 ml. de etanol absoluto calentando la disolución hasta una temperatura de 40°C. Se añadieron 2 milimoles de las correspondientes sales metálicas [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]

en el caso del complejo de Co (II) (rosa) y el de Ni (II) y 6 milimoles en el caso del de Co(II) (violeta). Las disoluciones resultantes se dejaron concentrar hasta la aparición de los productos sólidos de color rosa, violeta y amarillo, respectivamente. Los sólidos así obtenidos se filtraron y lavaron en etanol absoluto y eter, secándose primero al aire y después en desecador con  $P_4O_{10}$ .

C.- Ni (DATP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

Se pesaron 0,22 gramos de DATP que se disolvieron en agua (60-70°C) a los que se agregó Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O de formar que la relación molar Ni(II) /DATP fuese 3/1. Posteriormente se fué adicionando disolución de NaOH 0,1N hasta que el pH fué 6,5, apareciendo en ese momento un precipitado de color amarillento. El sólido se filtró, se lavó con NH<sub>3</sub>, agua, etanol y eter y se secó al aire y después en desecador con  $P_4O_{10}$ .

D.- Cu (DATP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

2 milimoles de DATP se disolvieron en caliente, en una mezcla formada al 50% de agua y amoniaco. Una vez disuelto, se adicionaron 2 milimoles de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, precipitando de inmediato un sólido de color marrón que se filtró; se lavó con agua, etanol y eter; y se secó al aire y posteriormente en desecador con  $P_4O_{10}$ .

E. Zn (DATP)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, Cd (DATP)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O y Hg<sub>3</sub> (DATP)<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub>.

Se disolvieron en 150 ml de H<sub>2</sub>O a 60-70° C, 2 milimoles de DATP, añadiéndose a continuación 6 milimoles

de las correspondientes sales metálicas disueltas en la mínima cantidad de agua. La precipitación del complejo de Hg(II) fué inmediata. Las disoluciones conteniendo el sistema Zn(II)/ligando y Cd(II)/ligando se dejaron concentrar en baño termostático a 40°C, apareciendo al día siguiente un precipitado de color blanco en el caso de Zn(II) y al cabo de dos días, unos cristales aciculares incoloros en el caso del Cd(II). Los sólidos se separaron, lavaron y secaron como en el apartado 3.3.1.1.D.

F.- Hg (DATP)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>.

A 150 ml de disolución acuosa que contiene 2 milimoles de DATP se añaden con agitación 2 milimoles de Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> disueltos en el mínimo volumen de disolución de HNO<sub>3</sub> 0,6N. Instantáneamente aparece un precipitado grisáceo que se separa por filtración. Las aguas de filtrado se dejaron enfriar a temperatura ambiente precipitando un sólido blanco que se filtra y lava en la forma habitual.

G. Pd (DATP) (DATP<sup>-</sup>) Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O y Pt (DATP)<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O.

A una disolución acuosa conteniendo 1 milimol de Cl<sub>2</sub>Pd o Cl<sub>2</sub>Pt, disueltos en NaCl, se añadió en caliente y con agitación 1 o 2 milimoles, respectivamente, de DATP. La disolución resultante se deja concentrar, en baño termostático a 40°C, hasta que el volumen se redujo a un cuarto del inicial, obteniéndose de esta forma un sólido de color rojo oscuro, en el caso del complejo de Pd(II) y amarillo en el de Pt(II). Se filtran, lavan con agua y secan al aire y en desecador con P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.



H.- Au (DATP<sup>-</sup>) Cl<sub>2</sub>.

2 milimoles de DATP se disuelven en 150 ml. de H<sub>2</sub>O. A la disolución caliente (60-70°C) se añaden, con agitación, 2 milimoles de H Au Cl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O previamente neutralizado con NaOH 0,1 M. La agitación continúa hasta la aparición de un precipitado azul oscuro. Se lava siguiendo el procedimiento descrito en 3.3.1.1.D.

### 3.3.1.2.- Complejos de DAMTP.

Se aislaron con esta base tiopirimidínica un total de ocho complejos que fueron obtenidos como a continuación se expone.

A.- Zn ( DAMTPH )<sub>2</sub> Cl<sub>4</sub>.

A 100 ml. de disolución acuosa que contenía 0,2 gramos de DAMTP se adicionó ZnCl<sub>2</sub> en relación metal/ligando = 10/1. Se mantuvo la disolución en baño María - hasta que su color fué totalmente amarillo, se dejó concentrar al aire obteniéndose unos cristales de color amarillo.

B.- Cd (DAMTP<sup>-</sup>) Cl.

Para su síntesis el procedimiento usado fué el siguiente: se disolvieron 0,20 g. de ligando en 50 ml. de etanol absoluto, a esta disolución se le añadieron los mismos -- moles de CdCl<sub>2</sub> disuelto en etanol. La disolución resultante se dejó concentrar al aire a temperatura ambiente y cuando el volumen se redujo a la mitad, se recogió un sólido blanco que

fué lavado con etanol absoluto y secado al aire y en desecador con  $P_4O_{10}$ .

C.-  $Hg_3(DAMTP)_2Cl_6$ ,  $Pd(DAMTP)_2Cl_2$ ,  $Pt(DAMTP)_2Cl_2 \cdot 1/2H_2O$ ,  $Ag(DAMTP)_2NO_3 \cdot 3H_2O$  y  $Au(DAMTP^-)Cl_2$ .

Se disolvieron en caliente (50-60°C) 0,20 gramos de DAMTP en 100 ml. de  $H_2O$ . A continuación se adicionó la correspondiente sal metálica, disuelta en la mínima cantidad de agua, de forma que la relación molar metal/ligando fuese de 1/1 para Ag(I) y Hg(II) y de 2/1 para Pd(II), Pt (II) y Au(I). En todos los casos la precipitación del sólido fué instantánea a excepción del complejo de Pt(II) que apareció al dejar enfriar la disolución a temperatura ambiente. Se aislaron, lavaron y secaron siguiendo el método descrito en 3.3.1.1.D.

Las sales metálicas usadas fueron las mismas que para la obtención de los complejos con DATP.

D.-  $Hg_3(DAMTP)_2(NO_3)_3$ .

Para la obtención de este sólido se procedió en forma análoga a la indicada en el apartado 3.3.1.1.F.

### 3.3.1.3.- Complejos de DAMTNP.

La interacción de los iones metálicos Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Au(III) con el DAMTNP ha permitido aislar un total de diez sólidos, que se han obtenido utilizando como medio disolvente agua (ocho complejos) y etanol (dos complejos).

A.-  $Co(DAMTNP^-)_3$ ,  $Ni(DAMTNP^-)_2$ ,  $Cu(DAMTNP^-)_2$ ,  $Hg(DAMTNP)_2Cl_2$ .

La síntesis de los complejos de Ni(II), Co(II), Cu(II) y Hg(II) se llevó a cabo disolviendo con agitación en la me-

nor cantidad de agua posible, 0,3 gr. de DAMTNP; a la disolución resultante se le añadió la cantidad de reactivo catiónico  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}; \text{HgCl}_2]$  necesaria para que la relación molar  $[\text{M}(\text{II})]/[\text{DAMTNP}]$  fuese igual a 3. En la obtención del complejo de Ni(II), el pH de la disolución resultante se ajustó al valor 6,5, utilizándose para ello NaOH 0,1N. En todos los casos la adición del ión metálico produce la precipitación prácticamente instantánea del correspondiente complejo.

B.-  $\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cd}(\text{DAMTNP})\text{Cl}_2$ .

Se disolvieron agitando y en caliente 0,20 g. de DAMTNP en etanol. Posteriormente se adicionó, disuelta en mínimo volumen de etanol, la correspondiente sal metálica  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  de tal forma que el número de moles de dicha sal por cada uno de DAMTNP fuese de uno para el Cu(II) y de tres para el Cd(II). La precipitación del complejo de Cu(II) (marrón) fué casi instantánea mientras que para aislar el de Cd(II) se tuvo que dejar evaporar al aire durante varios días hasta aparición de un sólido rosa. Ambos sólidos se lavaron con etanol y se dejaron secar al aire y en desecador conteniendo  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

C.-  $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Una disolución acuosa que contiene 0,20 g. de DAMTNP se adiciona sobre  $\text{AgNO}_3$  disuelta en la menor cantidad posible de agua. A la disolución resultante se añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta un valor de pH =8 apareciendo un copioso precipitado de color verde. El complejo se filtra, lava y seca según se indicó en el apartado 3.3.1.1.D.

D.-  $\text{Pd}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$  y  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ .

La síntesis de estos complejos se realizó siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.1.G.

E.- Au (DAMTNP<sup>=</sup>)Cl.

Este sólido se obtuvo en forma análoga a la indicada en el apartado 3.3.1.1.H para la síntesis del complejo de Au (III) con DATP.

### 3.3.2.- Caracterización y estudio de los complejos aislados.

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

#### 3.3.2.1.- Análisis químico.

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

El análisis elemental orgánico de las muestras sólidas se ha realizado según se indicó en el apartado 2.4.

Asimismo, se ha determinado el contenido en ión metálico de las especies obtenidas. Los iones Zn(II); Cd(II), Hg(II) y Hg(I) se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica (106). La determinación de los iones Cu(II), Co(II) y Ag(I) se hizo volumétricamente, utilizando como agentes valorantes IK y Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el Cu(II) (107) y EDTA-Na<sub>2</sub> para el Co(II) (108). El ión Ag(I) se determinó por el método de Volhard (107). Los iones Ni(II), Pt(II), Pd(II) y Au(III) se determinaron gravimétricamente. El Ni(II) con dimetilglioxima (108)

y el resto de los iones termogravimétricamente.

El ión  $\text{Cl}^-$  fue analizado en el Instituto de Bioorgánica (C.S.I.C.) de Barcelona.

### 3.3.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta.

Se han registrado los espectros de absorción en la zona del ultravioleta de los distintos complejos obtenidos utilizando como disolvente agua o etanol, según los casos. El intervalo de longitudes de onda estudiado fué 400-200 nm.

Asimismo se registraron los espectros de absorción en la zona del visible utilizando como disolvente DMSO y, en aquellos casos en que la solubilidad del complejo lo permitía, etanol.

### 3.3.2.3.- Espectroscopía infrarroja.

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

### 3.3.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

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

### 3.3.2.5.- Estudio térmico.

Los diagramas de TG de los complejos aislados se han registrado en condiciones dinámicas utilizando un flujo de aire puro de  $100 \text{ ml. min}^{-1}$ . Los diagramas de C.D.S. se han obtenido en atmósfera estática de aire.

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

### 3.3.2.6.- Medidas de susceptibilidad magnética .

Las medidas de susceptibilidad magnética , han sido realizadas por el método de Faraday.

Dicho estudio ha permitido determinar, una vez realizadas las oportunas correcciones diamagnéticas, el valor del momento magnético del ión metálico en el complejo y por tanto el número de electrones desapareados que éste presenta.

### 3.3.2.7.- Difracción de Rayos X.

El estudio por difracción de rayos X, de los cristales obtenidos del complejo  $[\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  se ha realizado siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

A) Determinación de los parámetros de la red.

Para la recogida de datos se utilizó un cristal de dimensiones 0,083 x 0,083 x 0,092 mm., que fué montado en un difractor automático de cuatro círculos PHILIPS PW 1100, con contador de centelleo, discriminador de impulsos y controlado por un ordenador, el cual realiza una búsqueda de picos que le sirven para determinar los parámetros de red.

La determinación de las constantes reticulares del cristal se realizó con 25 reflexiones ( $9 \leq \theta \leq 11^\circ$ ).

Las constantes reticulares se refinaron por mínimos cuadrados mediante el programa LSUCRE ( Appleman, D.E. y Evans, H.T., N.T.I.S.Document nº PB-216188(1973)).

#### B) Medida de intensidades.

La medida de las intensidades de cada reflexión se realizó mediante un barrido del tipo  $W-2\theta$ , para reflexiones comprendidas en el intervalo  $3^\circ > 2\theta > 60^\circ$ , y cuyos índices de Miller están en el rango  $h, k, l, \pm 34, 24, 9$ .

Las condiciones experimentales de toma de datos están incluidas en la Tabla 3.7.

Se han medido 1987 reflexiones independientes. Teniendo en cuenta que se ha considerado una reflexión observada cuando su intensidad es mayor que tres veces la desviación estandar de su intensidad, se han seleccionado 1688 reflexiones. Para comprobar el proceso de medida, se midió cada 90 min. la intensidad de tres reflexiones de referencia, 004, 871, 781. Ello permite un centraje automático en caso de que el cristal se descentre o la comprobación de la descomposición del cristal.

### C) Resolución de la estructura.

La base fundamental del proceso de reducción de datos se realiza mediante un conjunto de programas que constituyen el X-RAY SYSTEM (Stewart, J.M. Kundell, F.A. and Baldwin, J.C.; THE X-RAY-70 SYSTEM Computer Science Center Univ. of Maryland, College Park, M.A. U.S.A. (1970).

Para el cálculo de los factores de estructura se han hecho las correcciones de los efectos de Lorentz-polarización y absorción utilizando el programa ORABS ( X-RAY SYSTEM ).

La estructura ha sido resuelta por métodos indirectos. El átomo de cadmio fué localizado a partir del máximo de la función tridimensional de Patterson. Después de algunos ciclos de afinamiento, por el método de mínimos cuadrados, con el átomo de Cd y las reflexiones mas intensas el valor de R fué reducido a 0,296. La posición de los dos átomos de cloro, del átomo de azufre y de los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno, fueron obtenidas, por sucesivas síntesis de Fourier y refinamientos de mínimos cuadrados. Después de varios ciclos de refinamiento por el método de mínimos cuadrados con todas las reflexiones observadas, incluyendo todos los átomos y los factores isotrópicos de temperatura, se obtuvo un valor de  $R = 0.068$ . Por último, la estructura fué refinada utilizando los factores anisotrópicos de temperatura y los factores de dispersión atómica, tomados de International Tables for X-ray Crystallography, vol IV (1974), obteniendo un valor final de  $R = 0,049$  y  $WR = 0,053$  para todas las reflexiones observadas.



TABLA 3.5

CONDICIONES EXPERIMENTALES T.G. DE LOS COMPLEJOS

Sistema	Peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad ( °C min <sup>-1</sup> )
Co/DATP ac.	5,986	35	800	10
Co/DATP et.r.	13,344	35	625	10
Co/DATP et.v.	5,050	35	450	20
Ni/DATP ac.	4,021	35	850	20
Ni/DATP et.	6,956	35	800	10
Cu/DATP	11,829	35	800	10
Zn/DATP	4,255	35	825	20
Cd/DATP	15,150	35	800	10
Hg/DATP	8,179	35	625	10
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /DATP	5,352	35	750	20
Pd/DATP	9,643	35	800	10
Pt/DATP	7,773	35	650	10
Ag/DATP	10,374	35	750	10
Au/DATP	19,233	35	800	20

ac:medio acuoso; et:medio etanólico; r:rosa; v:violeta

T A B L A 3.5 (continuación)

CONDICIONES EXPERIMENTALES T.G. DE LOS COMPLEJOS.

Sistema	peso (mg)	$T_i$ (° C)	$T_f$ (° C)	velocidad (°C.min <sup>-1</sup> )
Zn/DAMTP	16,770	35	770	20
Cd/DAMTP	6,030	35	800	20
Hg/DAMTP	8,733	35	750	20
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /DAMTP	9,081	35	750	20
Pd/DAMTP	12,418	35	800	20
Pt/DAMTP	10,216	35	600	20
Ag/DAMTP	5,634	35	775	20
Au/DAMTP	15,631	35	750	20

TABLA 3.5 (continuación)

CONDICIONES EXPERIMENTALES T.G. DE LOS COMPLEJOS

Sistema	Peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min <sup>-1</sup> )
Co/DAMTNP	4,788	35	900	20
Ni/DAMTNP	7,911	35	725	10
Cu/DAMTNP ac.	3,082	35	800	20
Cu/DAMTNP et.	30,816	35	850	10
Cd/DAMTNP	3,565	35	750	20
Hg/DAMTNP	9,119	35	700	10
Pd/DAMTNP	9.984	35	775	20
Pt/DAMTNP	4,875	35	800	20
Ag/DAMTNP	8,763	35	800	20
Au/DAMTNP	21,076	35	750	10

ac: medio acuoso; et: medio etanólico

TABLA 3.6

CONDICIONES EXPERIMENTALES C.D.S. DE LOS COMPLEJOS

Sistema	Peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C min <sup>-1</sup> )
Co/DATP ac.	1,058	30	600	10
Co/DATP et.r.	1,715	30	600	10
Co/DATP et.v.	3,287	35	450	10
Ni/DATP ac.	4,164	35	500	10
Ni/DATP et.	2,353	25	500	10
Cu/DATP	4,530	35	400	10
Zn/DATP	4,011	35	520	10
Cd/DATP	5,389	35	525	10
Hg/DATP	1,608	35	400	10
Pd/DATP	5,334	35	450	10
Pt/DATP	3,292	35	400	10
Ag/DATP	3,284	25	500	10
Au/DATP	5,320	35	450	10

ac:medio acuoso; et:medio etanólico; r:rosa; v:violeta.

TABLA 3.6 (continuación)

CONDICIONES EXPERIMENTALES C.D.S. DE LOS COMPLEJOS

Sistema	Peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min <sup>-1</sup> )
Zn/DAMTP	3,718	25	500	10
Cd/DAMTP	2,024	25	500	10
Hg/DAMTP	2,033	35	500	10
Pd/DAMTP	2,822	35	500	10
Pt/DAMTP	2,024	35	400	10
Ag/DAMTP	1,641	35	500	10

TABLA 3.6 (continuación)

CONDICIONES EXPERIMENTALES C.D.S. DE LOS COMPLEJOS

Sistema	Peso (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Velocidad (°C.min <sup>-1</sup> )
Co/DAMTNP	1,318	35	450	10
Ni/DAMTNP	3,766	40	550	6
Cu/DAMTNP ac.	4,372	35	550	10
Cu/DAMTNP et.	5,697	35	450	10
Cd/DAMTNP	2,749	35	325	10
Hg/DAMTNP	2,232	35	450	10
Pd/DAMTNP	2,673	35	520	10
Pt/DAMTNP	2,126	35	500	10
Ag/DAMTNP	4,639	35	525	10
Au/DAMTNP	5,286	35	450	10

ac: medio acuoso; et: medio etanólico

TABLA 3.7

CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TOMA DE DATOS

Cristal	Cd N <sub>4</sub> C <sub>4</sub> S Cl <sub>2</sub> H <sub>6</sub> · 1H <sub>2</sub> O
Radiación	MoK $\bar{\alpha}$
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
$\theta(\text{m\AA x.})$ (°)	30
Reflexiones de referencia	004    871    781
N° de reflexiones independientes	1987
N° de reflexiones observadas	1688
Criterio de reflexiones observadas	I > 3 $\sigma$ (I)
Factor de acuerdo R	4.9
wR	5.3

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

$$wR = \left( \frac{\sum w ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}||^2}{\sum w |F_{\text{obs}}|^2} \right)^{1/2}$$

#### IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES



#### IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

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

##### 4.1.- CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS.

La aplicación de las técnicas descritas en el apartado 3.1.2 han permitido obtener los siguientes resultados:

##### 4.1.1.- Análisis químico.

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

a) DATP ( $C_4H_6N_4S \cdot 1/2 H_2O$ )

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Calculado (%)</u>
C	31,79	31,78
H	4,48	4,63
N	37,15	37,09
S	- -	21,19
H <sub>2</sub> O	6,1	5,96

El porcentaje de agua de este compuesto fué determinado por análisis termogravimétrico, a partir de la pérdida de peso a 160°C.

b) DAMTP ( $C_5H_8N_4S$ )

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Calculado (%)</u>
C	38,48	38,46
H	5,07	5,13
N	35,99	35,90
S (por diferencia)	20,46	20,51

c) DAMTNP ( $C_5H_7N_5OS$ )

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Calculado (%)</u>
C	32,60	32,43
H	3,80	3,78
N	37,43	37,84
S	18,01	17,30
O (por diferencia)	8,16	8,65

4.1.2.- Estudios espectroscópicos y térmicos.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de las distintas técnicas espectroscópicas (IR, UV-visible  $^1H$ -RMN) y métodos térmicos (T.G., D.T.G. y C.D.S.) para los tres compuestos anteriores aparecen indicados en las Figuras 4.1 a 4.3.

4.1.3.- Diamagnetismo.

El cálculo de la susceptibilidad magnética de DATP, DAMTP y DAMTNP se ha hecho, teóricamente, utilizando la ecuación propuesta por Pascal (109), (110).

TABLA 4.1

VALORES DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE LOS LIGANDOS.

<u>Compuesto</u>	<u><math>\chi_a \cdot 10^6</math> u.c.g.s.mol<sup>-1</sup></u>
DATP	-77,9
DAMTP	-89,9
DAMTNP	-94,2

4.1.4.- Carácter ácido-base.

El cálculo de las constantes de disociación ácida, de la base DATP, se ha realizado según los métodos indicados en el apartado 3.1.2.6. obteniéndose las curvas que aparecen representadas en la Figura 4.4.

4.1.4.1.- Método de Bjerrum.

La aplicación del método de Bjerrum (102) a las cruvas de valoración de la Figura 4.4 ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en la Tabla 4.2.

La representación de los valores de pH y  $\bar{n}$  de la Tabla 4.2 en la forma  $\text{pH} = f(\bar{n})$  ha conducido a la obtención de la Figura 4.5. A partir de cada una de las curvas de la citada Figura se obtuvieron los valores de  $\text{pK}_a$  que se indican en la Tabla 4.3, junto con los correspondientes valores de  $K_a$ .

#### 4.1.4.2.- Método de Chaberek y Martell.

La aplicación del método de Chaberek y Martell (103) a las curvas de valoración de la Figura 4.4 ha permitido obtener los valores de  $pK_a$  y  $K_a$ , a cada una de las temperaturas de trabajo, que se indican en la Tabla 4.3.

#### 4.1.4.3.- Método de Pease-Williams.

Se han determinado, asimismo, las constantes de disociación ácida y protonación de las bases DATP, DAMTP y DAMTNP por vía espectrofotométrica, para ello, se ha partido de las gráficas que recogen la variación de cada una de las curvas espectrales de estos ligandos con el pH (Figuras 4.6. a 4.8.). A partir de las citadas gráficas se eligieron las longitudes de onda adecuadas y, para cada una de estas, se procedió a representar la variación de la absorbancia en función del pH obteniendo, de esta forma, las gráficas que se indican en la Figura 4.9. Los valores de  $pK_a$  y  $pK_p$  obtenidos a partir de los puntos de inflexión de las citadas curvas son los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{DATP: } pK_p &= 5,3; \quad pK_a = 10,3 \\ \text{DAMTP: } pK_p &= 4,9 \end{aligned}$$

#### 4.1.5.- Método analítico espectrofotométrico para la determinación de los ligandos.

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.1.2.8. se ha desarrollado un método analítico espectrofotométrico que permite determinar fácilmente la concentración en DATP, DAMTP o DAMTNP de una disolución acuosa de dichas bases.

Como longitudes de onda de trabajo se utilizaron las indicadas en la Tabla 3.3. A estas  $\lambda$  se ha estudiado el intervalo de cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer encontrando los resultados que aparecen indicados en las Tablas 4.4. a 4.6.

La representación de los valores de la absorbancia A, en función de la concentración de la base pirimidínica correspondiente aparecen indicados en las Figuras 4.10a - 4.12a. En ellas puede observarse que la Ley de Lambert-Beer parece cumplirse para valores de DATP, DAMTP y DAMTNP inferiores o iguales a  $9 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-4}$  y  $8 \cdot 10^{-5}$  M, respectivamente.

Las rectas de las Figuras 4.10a a 4.12a han sido ajustadas por mínimos cuadrados y a partir de las pendientes de las correspondientes rectas de regresión se han calculado los valores de los coeficientes de absorción molar, obteniéndose los siguientes resultados:

DATP	$r_{245} = 0,9999$	$K_{245} = 17.001 \text{ u.a./mol.l}^{-1}$
DATP	$r_{293} = 0,9999$	$K_{293} = 12.187 \text{ " "}$
DAMTP	$r = 0,9999$	$K = 3.752 \text{ " "}$
DAMTNP	$r = 0,9998$	$K = 21.692 \text{ " "}$

Con el objeto de determinar el intervalo de óptima aplicabilidad del método analítico propuesto, se ha utilizado el criterio establecido por Ringbom (105), para ello, se ha representado  $(100-T \%)$  en función del  $\log [\text{base}]$ , obteniéndose así las gráficas que aparecen en las Figuras 4.10b-4.12b.

En dichas Figuras puede observarse que el intervalo de óptima aplicabilidad y, por lo tanto, de mínimo error del método analítico espectrofotométrico

propuesto es el comprendido entre  $1,3 \cdot 10^{-5}$  -  $4 \cdot 10^{-5}$  ( $\lambda = 245$  nm);  $1,7 \cdot 10^{-5}$  -  $6 \cdot 10^{-5}$  ( $\lambda = 293$  nm);  $2,5 \cdot 10^{-5}$  -  $8 \cdot 10^{-5}$  y  $10^{-5}$  -  $3,5 \cdot 10^{-5}$  para DATP, DAMTP y DAMTNP, respectivamente.

Para este intervalo de mínimo error en la aplicación del método analítico, los valores de r han sido en todos los casos superiores a 0,999 y los valores encontrados para el coeficiente de absorción molar fueron:

DATP:  $K_{245} = 16.765$  u.a./mol.l<sup>-1</sup>;  $K_{293} = 12.262$  u.a./mol.l<sup>-1</sup>  
DAMTP:  $K = 8.626$  " " "  
DAMTNP:  $K = 21.897$  " " "

#### 4.2.- ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES EN DISOLUCION ACUOSA DEL LIGANDO DATP CON DIFERENTES IONES METALICOS.

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.2, los estudios llevados a cabo, en disolución acuosa, acerca de las interacciones metal-ligando, se han dirigido a determinar las constantes de estabilidad de los diferentes complejos detectados, utilizando para ello, técnicas potenciométricas.

A partir de las curvas potenciométricas de valoración de las distintas disoluciones acuosas, cuyas características se indicaron en la Tabla 3.4, y por aplicación del método de Bjerrum se han obtenido los datos que se recogen en las Tablas 4.7 a 4.12 y que se han representado en las Figuras 4.13 a 4.18.

#### 4.3.- CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS AISLADOS EN FASE SOLIDA.

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

Los resultados de análisis químico obtenidos para los diferentes complejos aparecen recogidos en la Tabla 4.13.

Los espectros IR, visible, ultravioleta y de  $^1\text{H}$ -RMN, así como los diagramas de T.G., D.T.G. y C.D.S. se han agrupado, para cada uno de los complejos aislados, en las Figuras que se enumeran a continuación:

$\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.19
$\text{Co}(\text{DATP})_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.20
$\text{Co}(\text{DATP}) (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.21
$\text{Ni} (\text{DATP}^-)_2$	Figura 4.22
$\text{Ni} (\text{DATP})_2 (\text{NO}_3)_2$	Figura 4.23
$\text{Cu} (\text{DATP}^-)_2$	Figura 4.24
$\text{Zn} (\text{DATP})_2 \text{Cl}_2$	Figura 4.25
$\text{Cd}(\text{DATP}) \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.26
$\text{Hg}_3 (\text{DATP})_2 \text{Cl}_6$	Figura 4.27
$\text{Hg} (\text{DATP})_2 \text{NO}_3$	Figura 4.28
$\text{Pd} (\text{DATP}) (\text{DATP}^-) \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.29
$\text{Pt} (\text{DATP})_4 \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Figura 4.30
$\text{Ag} (\text{DATP}) \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Figura 4.31
$\text{Au} (\text{DATP}^-) \text{Cl}_2$	Figura 4.32
$\text{Zn} (\text{DAMTPH})_2 \text{Cl}_4$	Figura 4.33
$\text{Cd} (\text{DAMTP}^-) \text{Cl}$	Figura 4.34
$\text{Hg}_3 (\text{DAMTP})_2 \text{Cl}_6$	Figura 4.35
$\text{Hg}_3 (\text{DAMTP})_2 (\text{NO}_3)_3$	Figura 4.36
$\text{Pd} (\text{DAMTP})_2 \text{Cl}_2$	Figura 4.37

Pt (DAMTP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .1/2H <sub>2</sub> O	Figura 4.38
Ag (DAMTP) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	Figura 4.39
Au (DAMTP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Figura 4.40
Co (DAMTNP <sup>-</sup> ) <sub>3</sub>	Figura 4.41
Ni (DAMTNP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	Figura 4.42
Cu (DAMTNP <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	Figura 4.43
Cu (DAMTNP) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Figura 4.44
Cd (DAMTNP)Cl <sub>2</sub>	Figura 4.45
Hg (DAMTNP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Figura 4.46
Pd (DAMTNP <sup>-</sup> )Cl	Figura 4.47
Pt (DAMTNP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Figura 4.48
Ag (DAMTNP <sup>-</sup> ).H <sub>2</sub> O	Figura 4.49
Au (DAMTNP <sup>=</sup> )Cl	Figura 4.50

#### 4.3.1.- Difracción de Rayos-X.

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.3.2.7, se han obtenido, para el complejo Cd(DATP)Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O los siguientes resultados.

El compuesto cristaliza en el sistema tetragonal. El análisis de las extinciones sistemáticas condujo al grupo espacial I4<sub>1</sub>cd, no centro simétrico. Las ausencias sistemáticas satisfacen las reglas que se dan a continuación (International tables for X-Ray crystallography):

$$hkl: h + k + l = 2n + 1$$

$$okl: l = 2n + 1$$

$$hhl: 2h + l = 4n + 1$$

Las coordenadas de las posiciones generales equivalentes en dicho grupo espacial son:



$$(0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2) +$$

$$x, y, z; \bar{x}, y, 1/2 + z; y, 1/2 - x, 1/4 + z; y, 1/2 + x, 3/4 + z \\ \bar{x}, \bar{y}, z; x, \bar{y}, 1/2 + z; \bar{y}, 1/2 + x, 1/4 + z; \bar{y}, 1/2 - x, 3/4 + z$$

de tal manera que un átomo de coordenadas  $x, y, z$  en la celda unidad generará por simetría 16 átomos en la misma.

En las Figuras 4.51 y 4.52 se representan los elementos de simetría y las posiciones generales en el grupo espacial  $I4_1cd$ .

El número de moléculas por celdilla unidad es 16, por lo que al tener la máxima multiplicidad del grupo, esto nos indica que la molécula de complejo carece de los elementos de simetría del grupo espacial  $I4_1cd$ .

Los datos cristalográficos se detallan en la Tabla 4.14. La estimación de su precisión viene indicada por las desviaciones típicas indicadas entre paréntesis. Para la determinación experimental de la densidad se utilizó el método de flotación.

En la Tabla 4.15 figura la lista de las coordenadas atómicas correspondientes a la unidad asimétrica, y en la Tabla 4.16, los términos  $U_{ij}$  del factor de temperatura anisotrópico.

Las distancias y ángulos de enlace del compuesto, así como sus desviaciones típicas, se encuentran recogidas en las Tablas 4.17 y 4.18 respectivamente.

En el apéndice, incluido al final de esta memoria, se dan los factores de estructura observados y calculados, para cada una de la 1987 reflexiones.

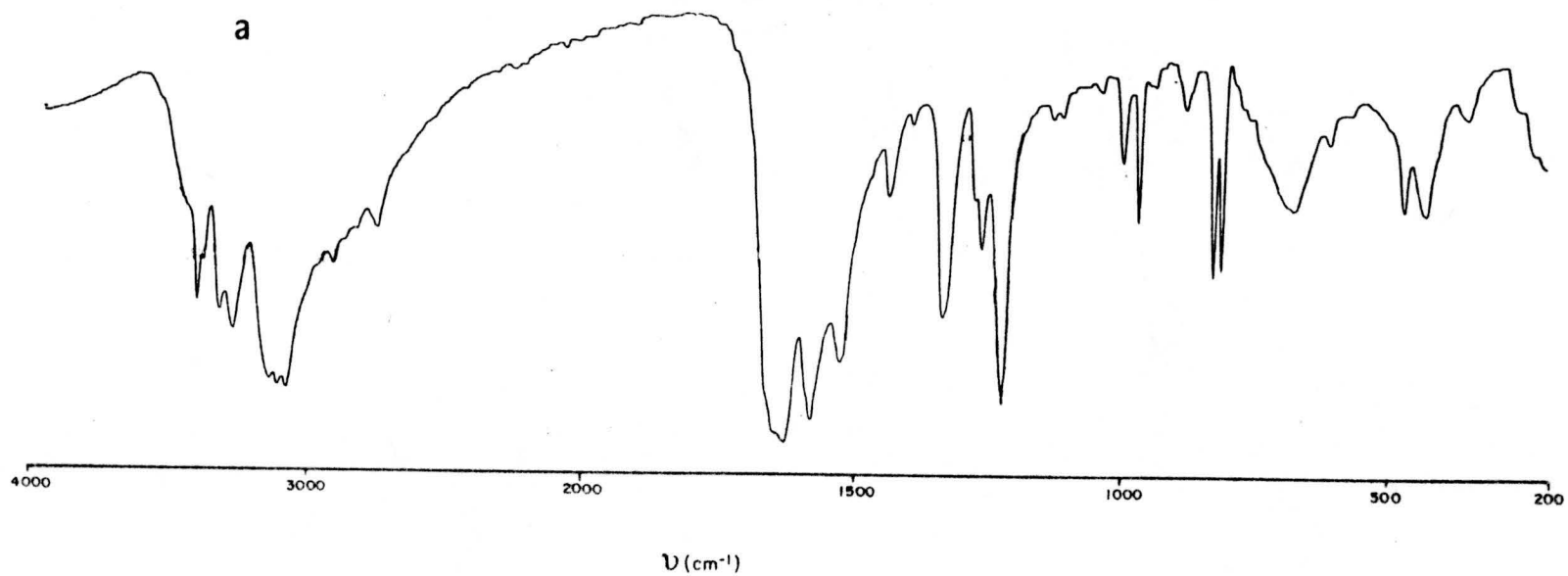


FIGURA 4.1.- 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina (DATP). a) Espectro I.R.

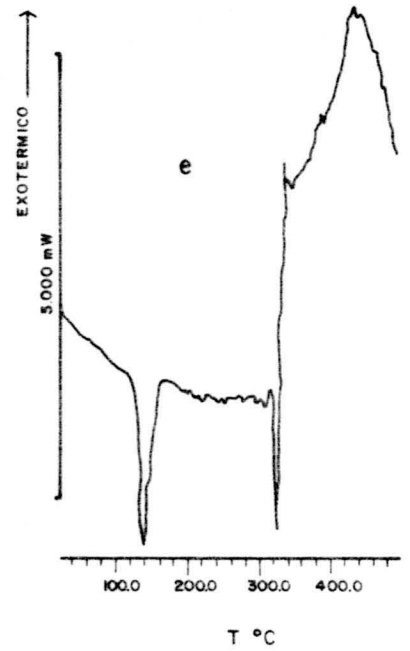
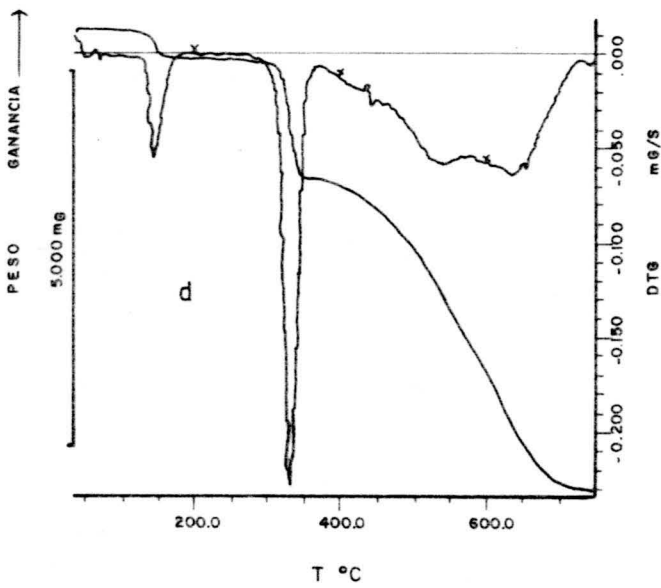
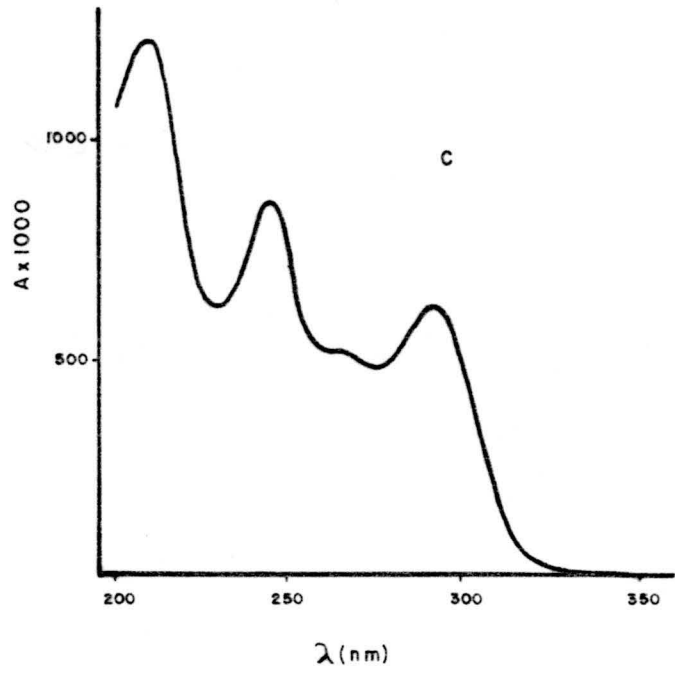
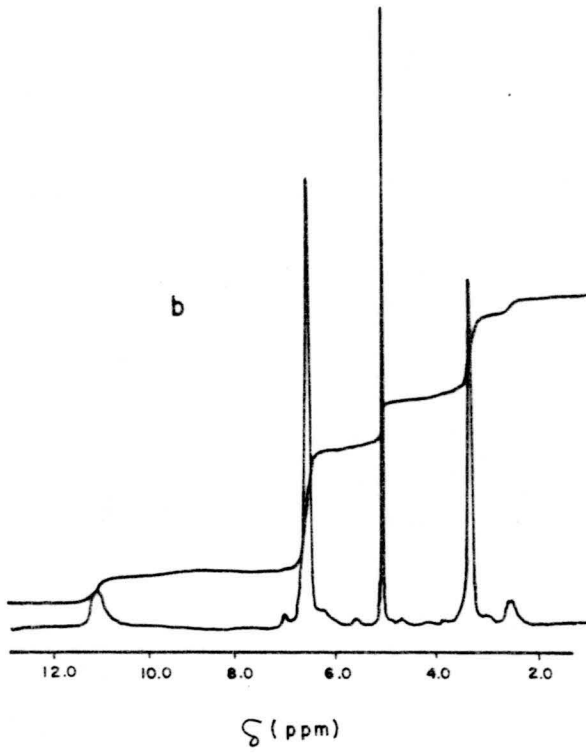


FIGURA 4.1. (Cont.) - 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina (DATP).

b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Espectro ultra violeta; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

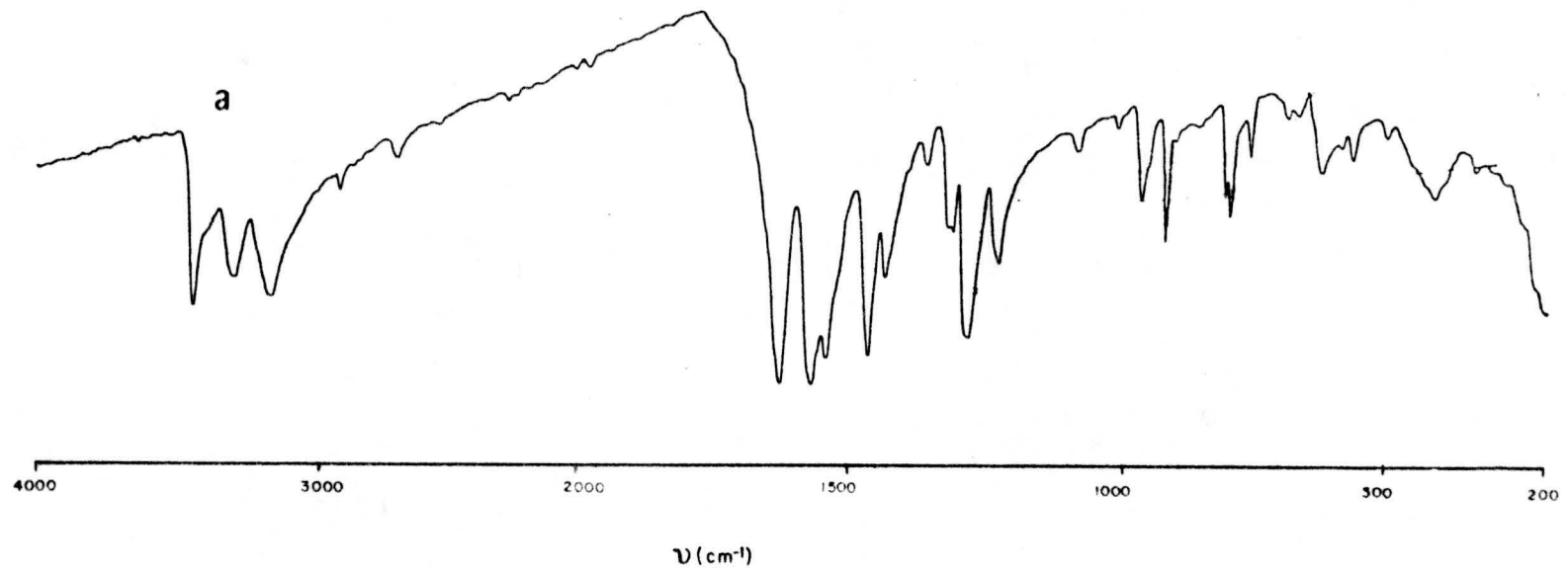


FIGURA 4.2.- 4,6-diamino-2-metiltiopirimidina (DAMTP). a) Espectro I.R.

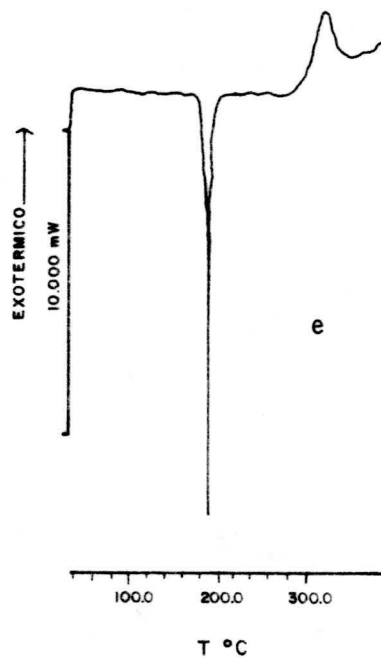
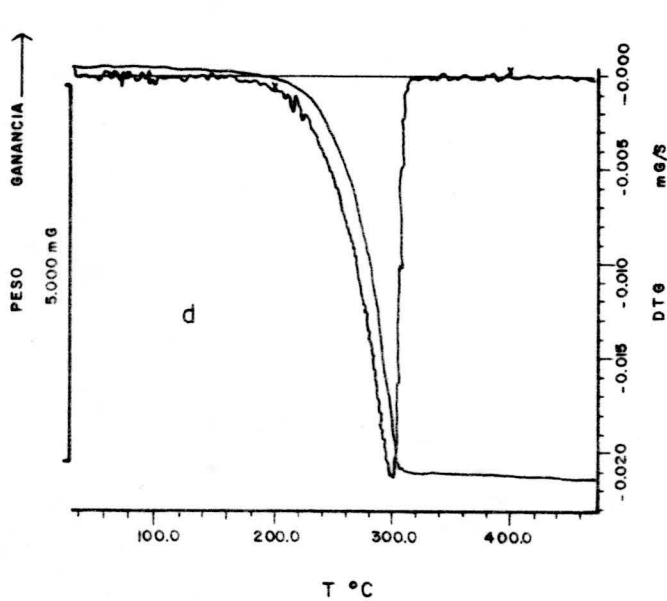
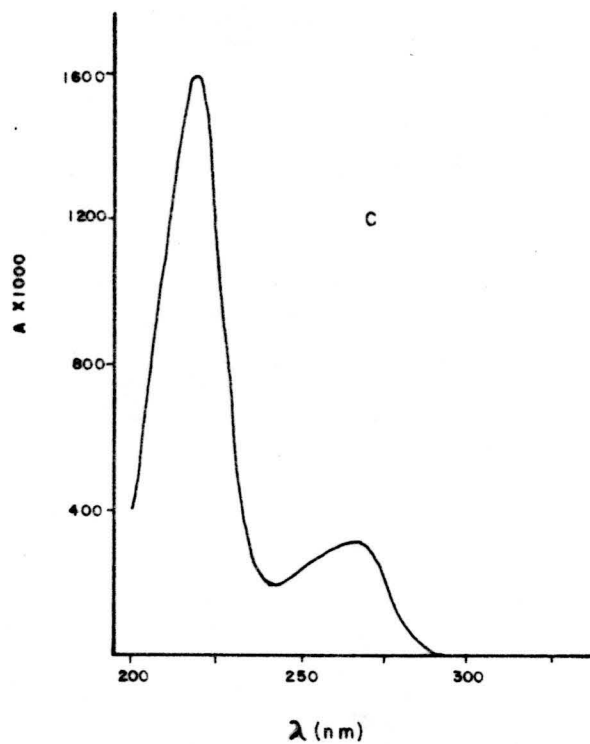
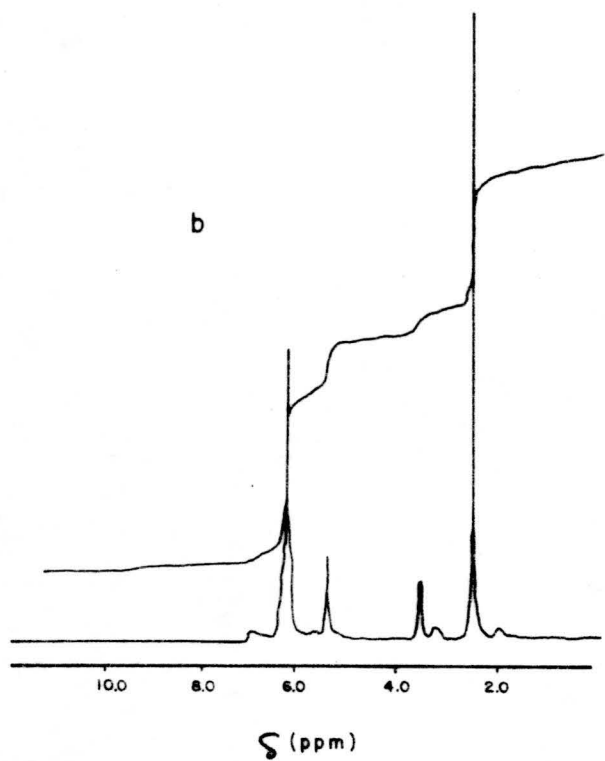


FIGURA 4.2. (Cont.) - 4,6-diamino-2-metiltiopirimidina (DAMTP).  
 b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Espectro ultra-violeta; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

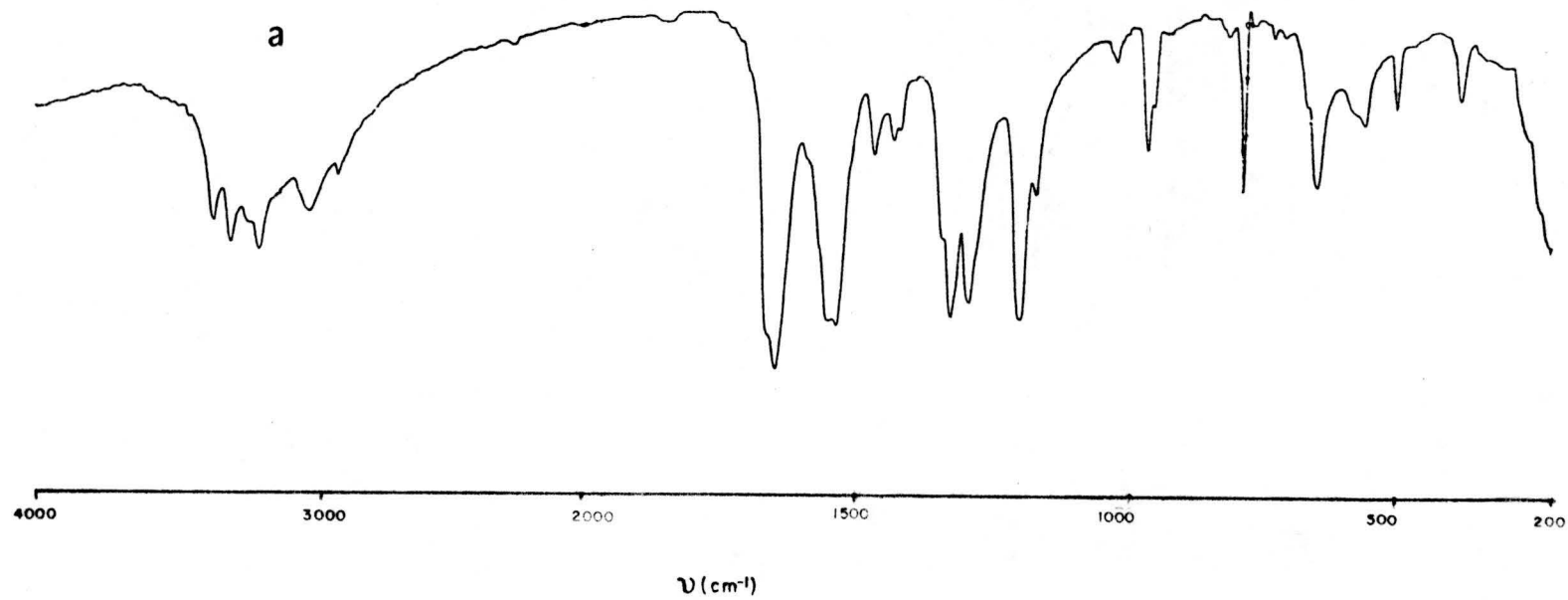


FIGURA 4.3.- 4,6-diamino-2-metiltio-5-nitrosopirimidina(DAMTNP). a) Espectro I.R.

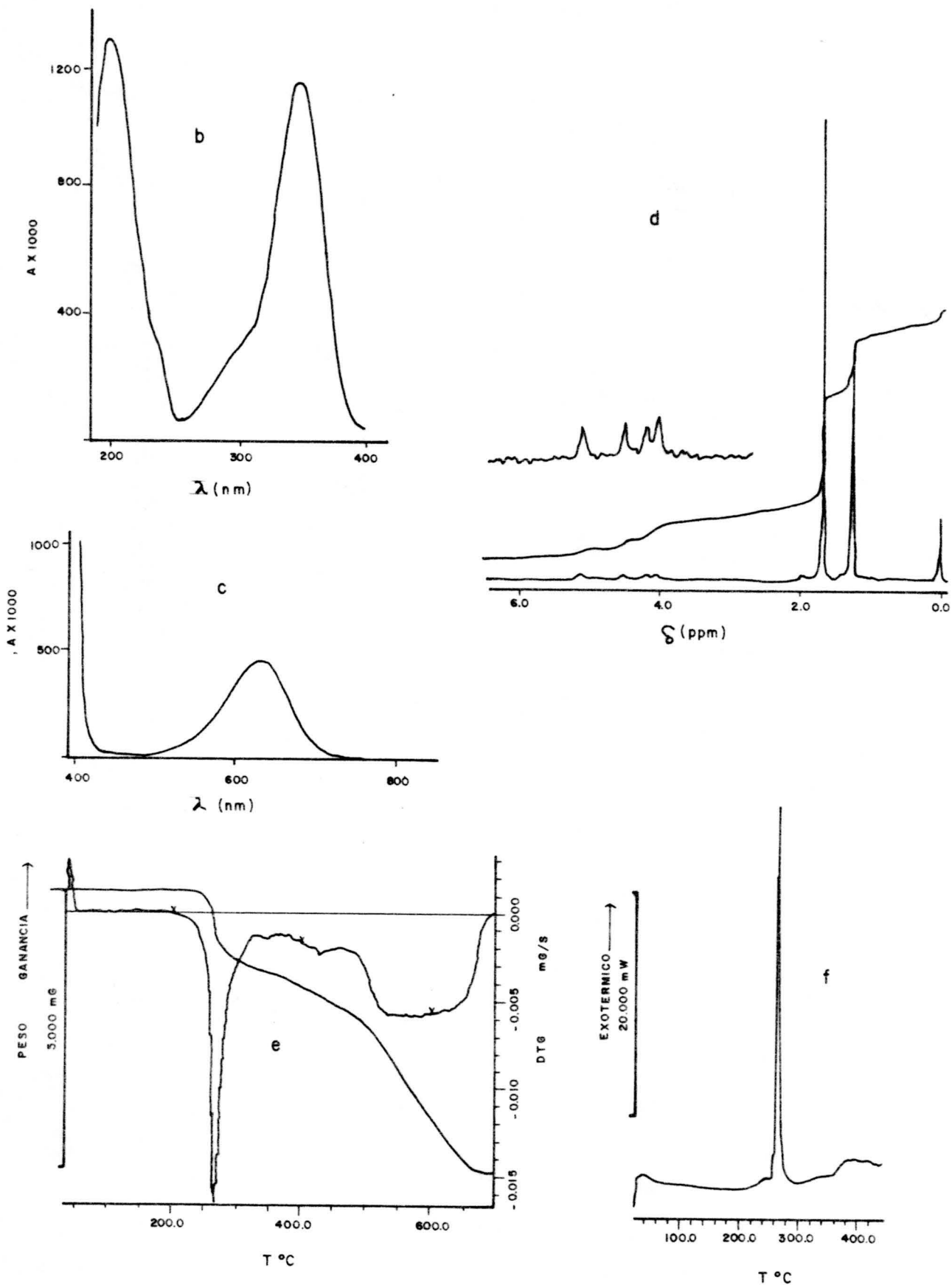


FIGURA 4.3.(Cont.).- 4,6 diamino-2-metiltio-5-nitrosopirimidina (DAMTNP). b) Espectro ultravioleta; c) Espectro visible; d) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; e) Diagrama de T.G.; f) Diagrama de C.D.S.

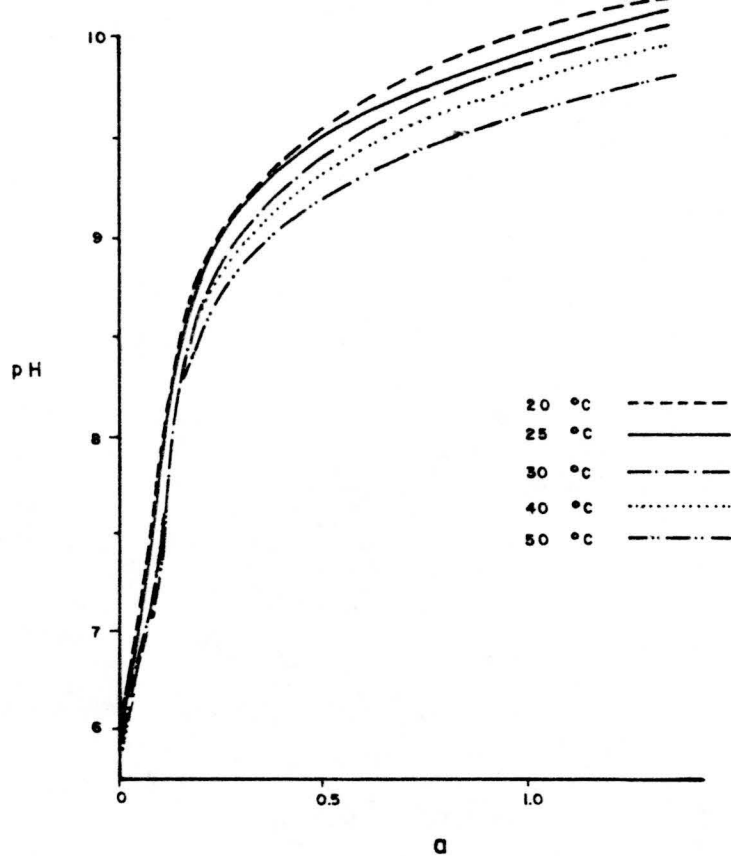


FIGURA 4.4.- Curvas de valoración potenciométrica de DATP en función de la temperatura.

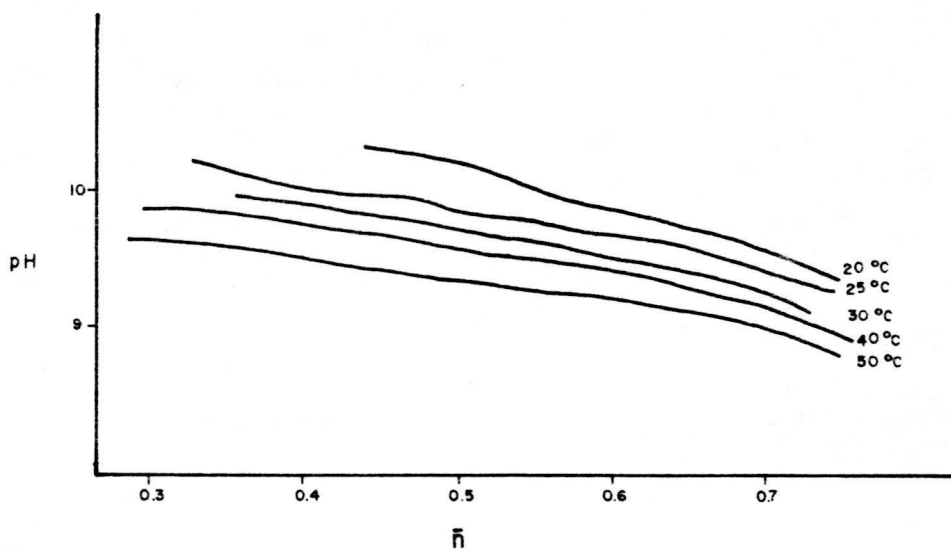


FIGURA 4.5.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida - de DATP.



TABLA 4.2

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LAS CURVAS DE VALORACION DE DATP (FUERZA IONICA 0,1 M EN KNO<sub>3</sub>)

a	20°C		25°C		30°C		40°C		a	50°C	
	pH	$\bar{n}$	pH	$\bar{n}$	pH	$\bar{n}$	pH	$\bar{n}$		pH	$\bar{n}$
0.000	6,46	0,998	6,46	0,998	6,40	0,998	6,38	0,998	0,000	6,33	0,998
0,068	7,33	0,933	7,28	0,933	7,07	0,933	7,11	0,933	0,094	7,64	0,908
0,135	8,31	0,871	8,28	0,874	8,07	0,871	8,11	0,871	0,189	8,39	0,823
0,203	8,81	0,829	8,78	0,827	8,61	0,817	8,61	0,817	0,283	8,73	0,744
0,270	9,07	0,788	9,05	0,785	8,93	0,772	8,87	0,767	0,377	8,94	0,666
0,338	9,25	0,751	9,22	0,745	9,11	0,726	9,05	0,718	0,422	9,08	0,588
0,405	9,39	0,717	9,36	0,709	9,25	0,683	9,18	0,670	0,566	9,20	0,513
0,473	9,50	0,685	9,46	0,671	9,36	0,641	9,29	0,624	0,660	9,29	0,437
0,541	9,60	0,659	9,55	0,637	9,46	0,604	9,38	0,579	0,755	9,37	0,363
0,608	9,68	0,632	9,63	0,606	9,54	0,566	9,46	0,536	0,849	9,44	0,289
0,676	9,75	0,607	9,69	0,570	9,61	0,529	9,53	0,495	0,943	9,51	0,219
0,743	9,81	0,582	9,75	0,540	9,67	0,492	9,59	0,453	1,038	9,56	0,145
0,811	9,87	0,563	9,80	0,507	9,73	0,460	9,64	0,409	- -	- -	- -
0,878	9,92	0,542	9,85	0,479	9,78	0,426	9,69	0,369	- -	- -	- -
0,946	9,97	0,527	9,90	0,456	9,83	0,396	9,74	0,332	- -	- -	- -
1,014	10,02	0,518	9,94	0,428	9,87	0,363	9,78	0,292	- -	- -	- -
1,081	10,06	0,502	9,97	0,393	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
1,149	10,09	0,478	10,01	0,372	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
1,216	10,13	0,472	10,05	0,356	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
1,284	10,17	0,462	10,09	0,345	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
1,351	10,19	0,442	10,12	0,324	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -

TABLA 4.3

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA,  $K_a$ , DE DATP EN DISOLUCION ACUOSA 0,1 M EN  $KNO_3$

---

METODO DE BJERRUM

---

T °C	pK <sub>a</sub>	K <sub>a</sub> · 10 <sup>10</sup>
20	10,06	0,87
25	9,80	1,58
30	9,65	2,24
40	9,52	3,00
50	9,21	6,20

---



---

METODO DE CHABEREK Y MARTELL

---

T °C	pK <sub>a</sub>	K <sub>a</sub> · 10 <sup>10</sup>
20	9,92	1,20
25	9,76	1,74
30	9,57	2,69
40	9,44	3,63
50	9,12	7,54

---

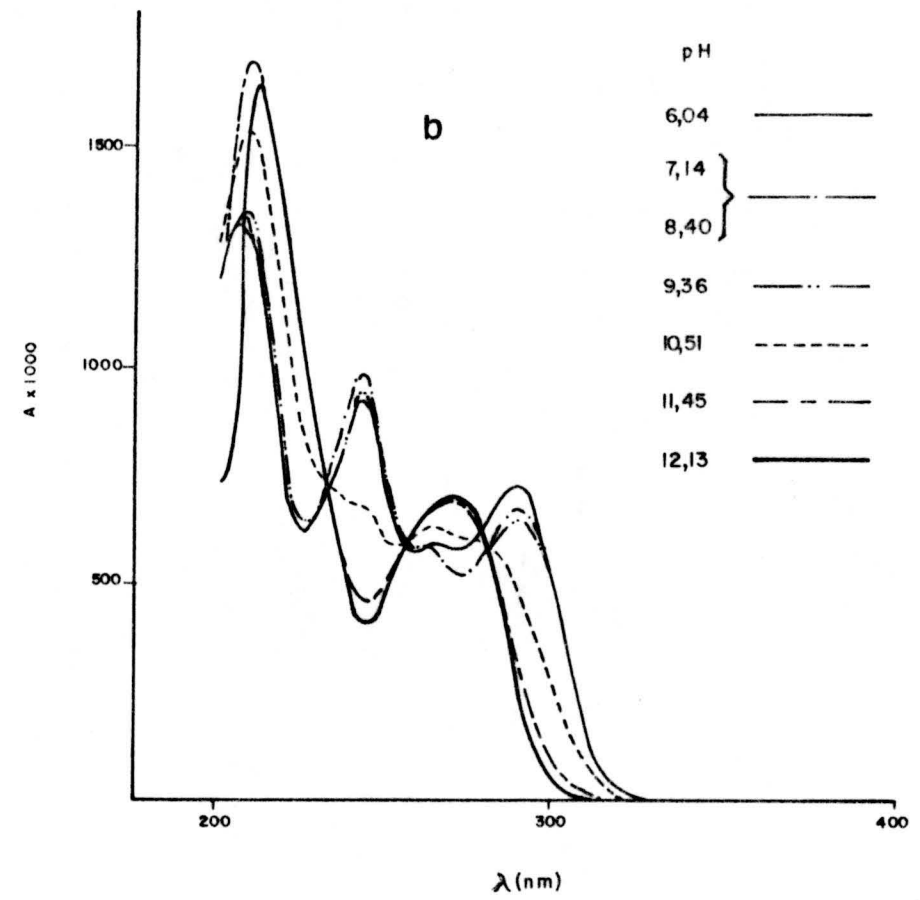
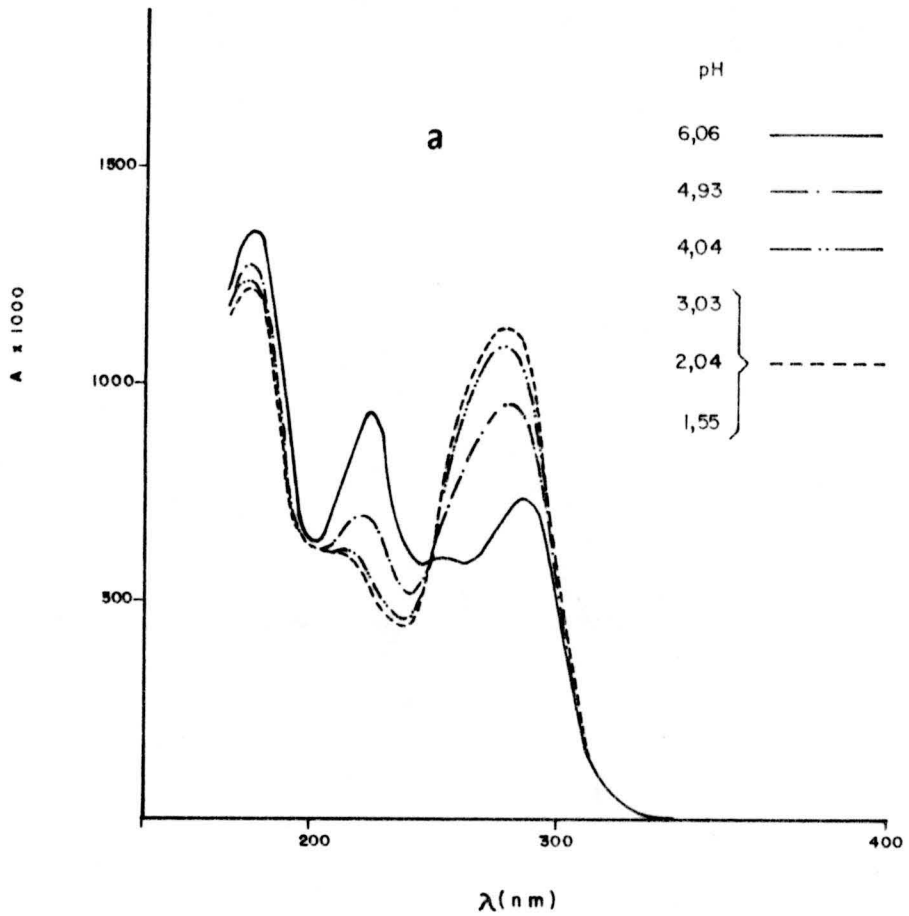


FIGURA 4.6. - Variación con el pH de la curva espectral de DATP. a) Medio ácido; b) Medio básico.

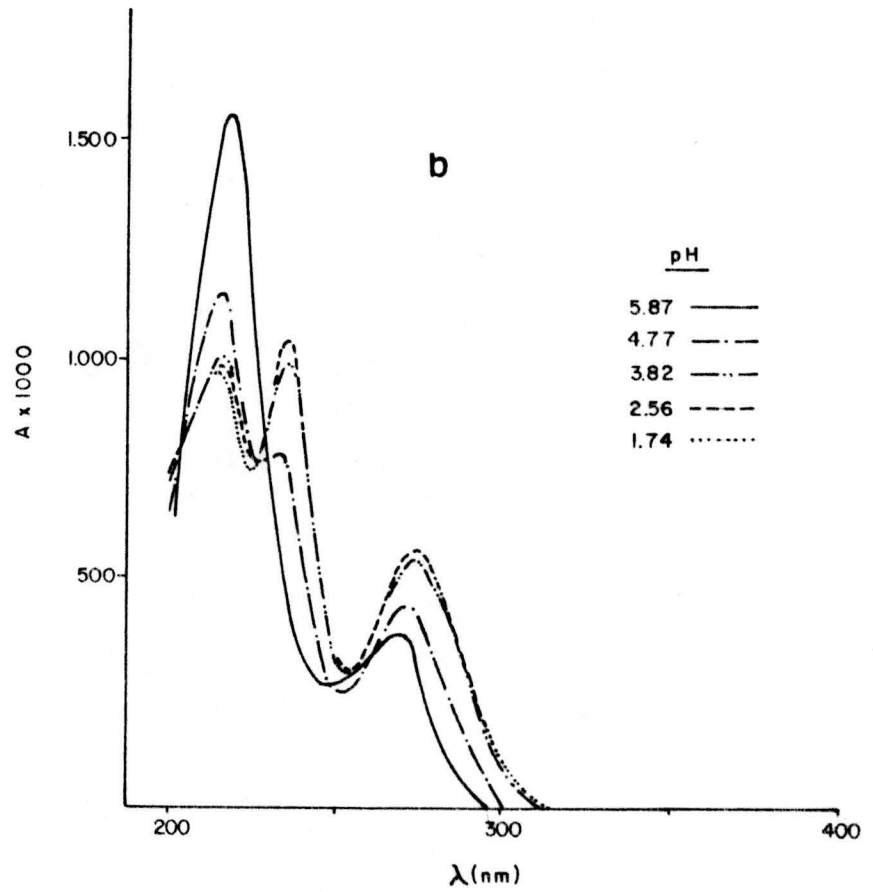
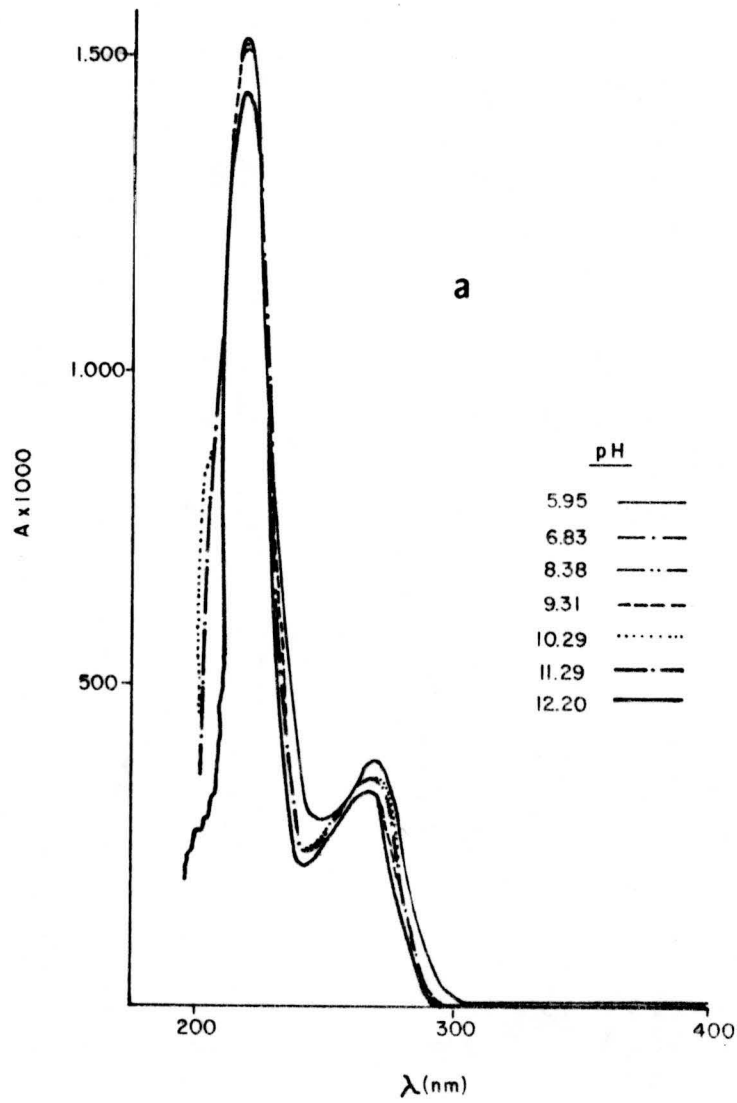


FIGURA 4.7.- Variación con el pH de la curva espectral del DAMTP. a) Medio básico. b) Medio ácido.

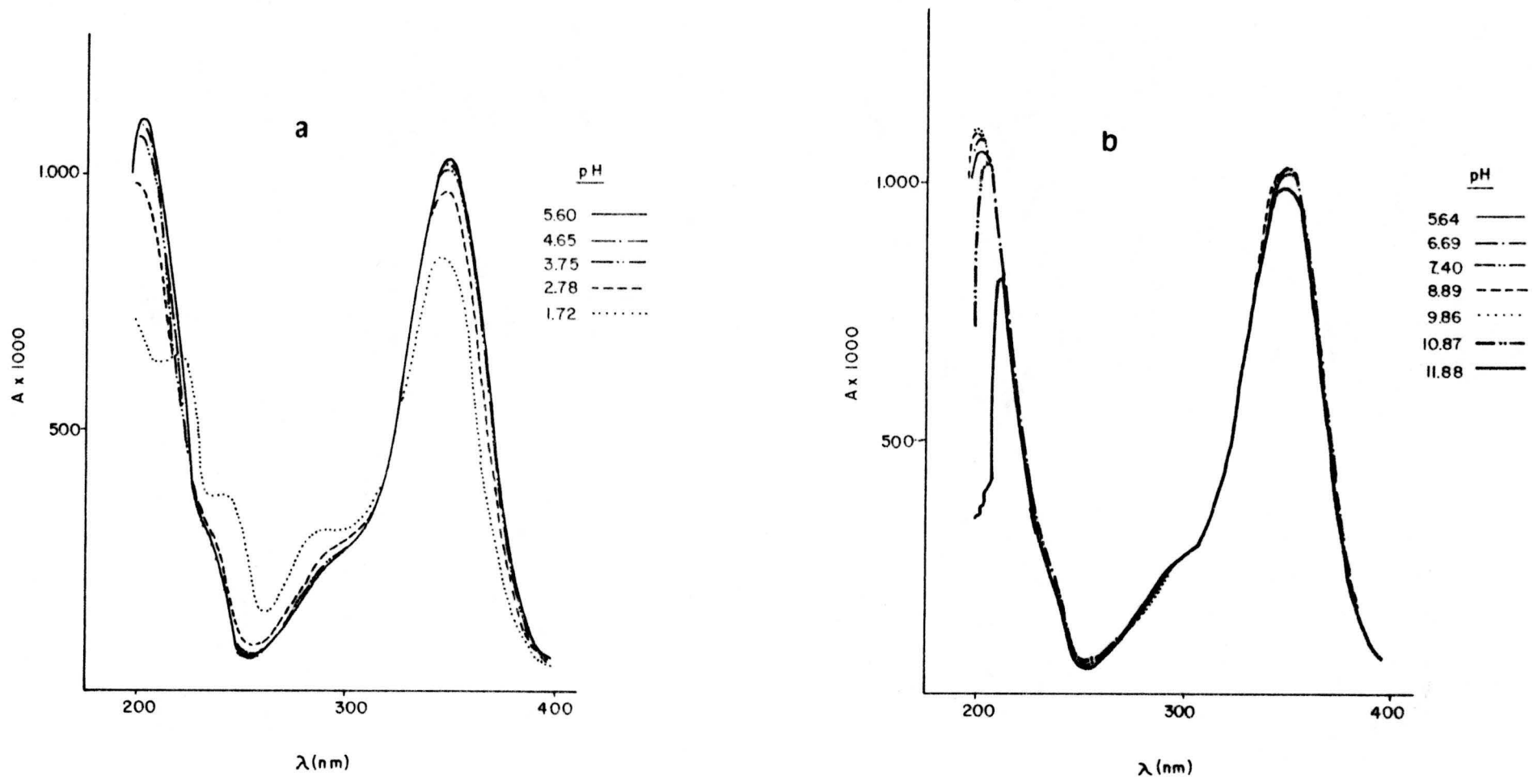


FIGURA 4.8.- Variación con el pH de la curva espectral del DAMTNP. a) Medio ácido. b) Medio básico.

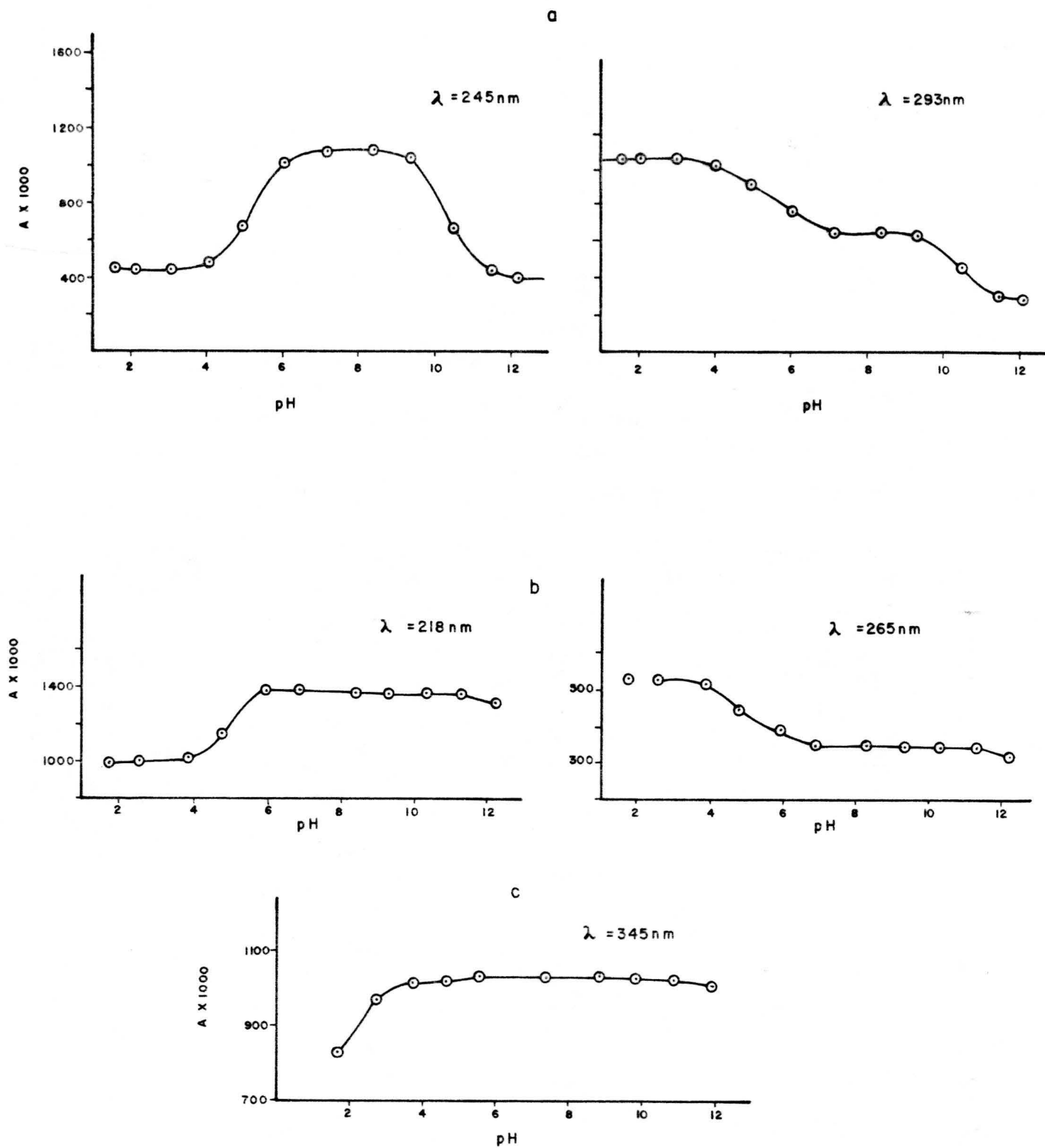


FIGURA 4.9.- Aplicación del método de Pease-Williams para la determinación de las constantes de protonación y disociación ácida. a) DATP; b) DAMTP; c) DAMTNP.

TABLA 4.4

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

[DATP] x 10 <sup>5</sup> (mol . l <sup>-1</sup> )	$\lambda_1 = 245 \text{ nm}$			$\lambda_2 = 293 \text{ nm}$		
	A x 1000	T (%)	100-T (%)	Ax1000	T (%)	100-T (%)
0,5	84,0	82,4	18,6	60,0	87,1	12,9
0,6	99,0	79,6	20,4	70,0	85,1	14,9
0,8	133,0	73,6	26,4	93,0	80,7	19,3
1,0	168,5	67,8	33,2	119,5	75,9	24,1
1,3	219,0	60,4	39,6	156,5	69,7	30,3
1,7	288,5	51,5	48,5	202,5	62,7	37,3
2,0	342,5	45,4	54,5	242,5	57,2	42,8
2,5	421,5	37,9	62,1	300,0	50,1	49,9
3,0	502,5	31,4	68,6	362,0	43,4	56,6
3,5	588,0	25,8	74,2	426,5	37,4	62,6
4,0	676,0	21,1	78,9	482,0	33,0	67,0
5,0	846,0	14,2	87,8	604,5	24,9	75,1
6,0	1007,5	9,8	90,2	733,5	18,5	81,5
7,0	1188,5	6,5	93,5	854,5	14,0	86,0
8,0	1360,5	4,4	95,6	967,0	10,8	89,2
9,0	1532,0	2,9	97,1	1096,0	8,0	92,0
10,0	1664,0	2,2	97,8	1204,5	6,2	93,8
12,0	- -	- -	- -	1449,5	3,6	96,4
14,0	- -	- -	- -	1685,5	2,0	98,0

TABLA 4.5

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y  
 APLICACION DEL CRITERIO DE RINGBOM A LA DETERMINACION  
 ESPECTROFOTOMETRICA DE DAMTP EN MEDIO ACUOSO ( $\lambda = 269 \text{ nm}$ )

[DAMTP] x 10 <sup>5</sup> (mol.l <sup>-1</sup> )	A x 1000	T (%)	100 - T (%)
0,5	41,5	90,9	9,1
0,6	51,5	88,8	11,2
0,7	61,5	86,8	13,2
0,8	68,0	85,5	14,5
0,9	73,5	84,4	15,6
1,0	83,5	82,5	17,5
1,3	111,0	77,4	22,6
1,7	145,5	71,5	28,5
2,0	171,5	67,2	32,8
2,5	213,0	61,2	38,8
3,0	258,0	55,2	44,8
3,5	300,0	50,1	49,9
4,0	342,5	45,4	54,6
5,0	425,5	37,5	62,5
6,0	511,0	30,8	69,2
7,0	596,0	25,4	74,7
8,0	694,0	20,2	79,8
9,0	770,5	17,0	83,0
10,0	849,0	14,2	85,8
12,0	1017,0	9,6	90,4
14,0	1178,5	6,6	93,4
16,0	1343,0	4,5	95,5
18,0	1515,0	3,0	97,0



TABLA 4.6

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER Y  
 APLICACION DEL CRITERIO DE RINGBOM A LA DETERMINACION  
 ESPECTROFOTOMETRICA DE DAMTNP EN MEDIO ACUOSO (  $\lambda = 345 \text{ nm}$  )

$[\text{DAMTNP}] \times 10^5$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	A x 1000	T (%)	100 - T (%)
0,5	117,0	76,4	23,6
0,6	135,0	73,3	26,7
0,7	158,0	69,5	30,5
0,8	178,5	66,3	33,7
0,9	208,5	61,9	38,1
1,0	220,5	60,2	39,8
1,3	286,5	51,7	48,3
1,7	381,5	41,5	58,5
2,0	442,0	36,1	63,9
2,5	553,5	28,0	72,0
3,0	658,0	22,0	78,0
3,5	770,0	17,0	83,0
4,0	880,0	13,2	86,8
5,0	1099,0	8,0	92,0
6,0	1318,5	4,8	95,2
7,0	1538,0	2,9	97,1
8,0	1743,5	1,8	98,2
9,0	1942,0	1,1	98,9

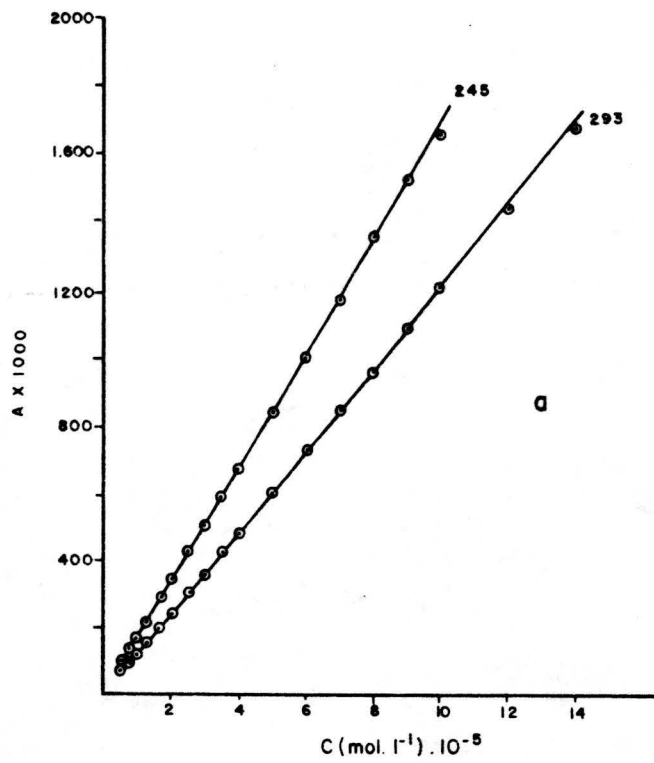


FIGURA 4.10.a.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer de DATP.

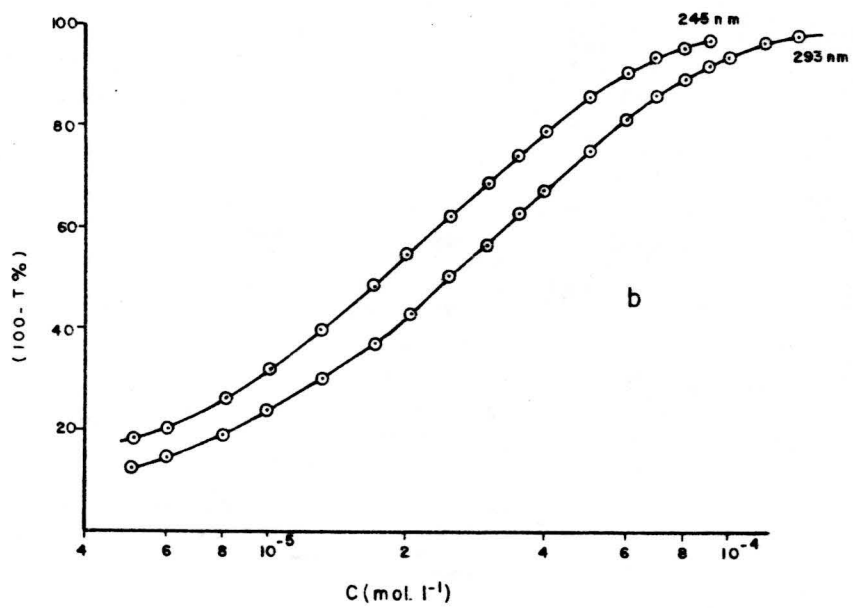


FIGURA 4.10.b.- Aplicación del criterio de Ringbom a DATP.

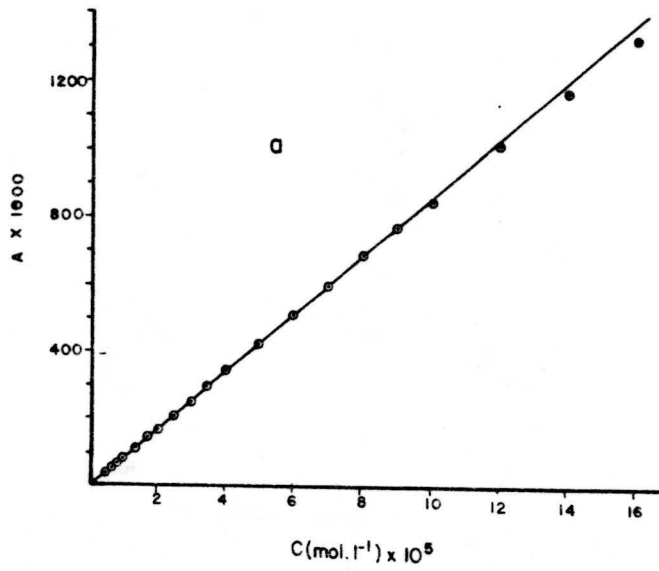


FIGURA 4.11.a.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer de DAMTP.

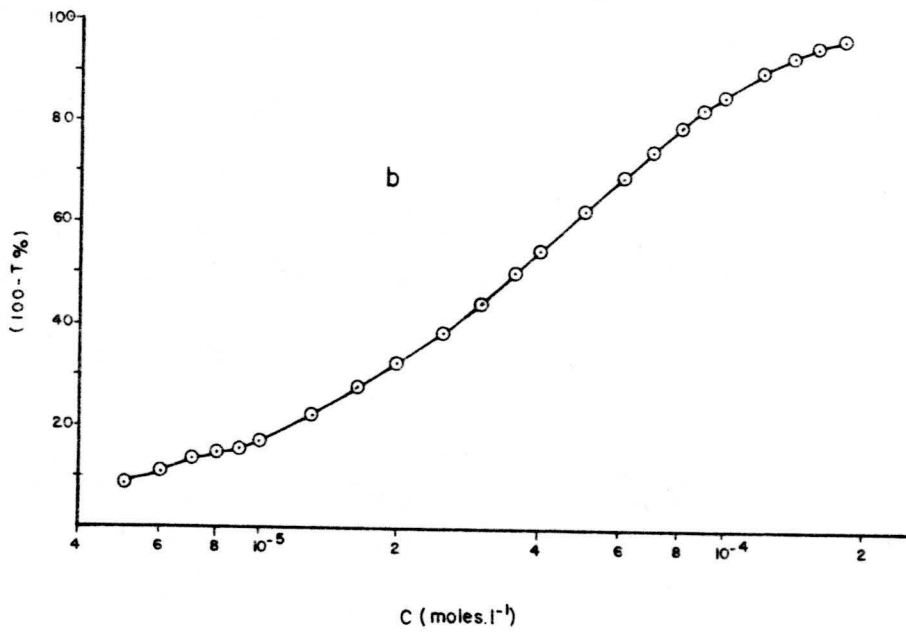


FIGURA 4.11.b.- Aplicación del criterio de Ringbom a DAMTP.

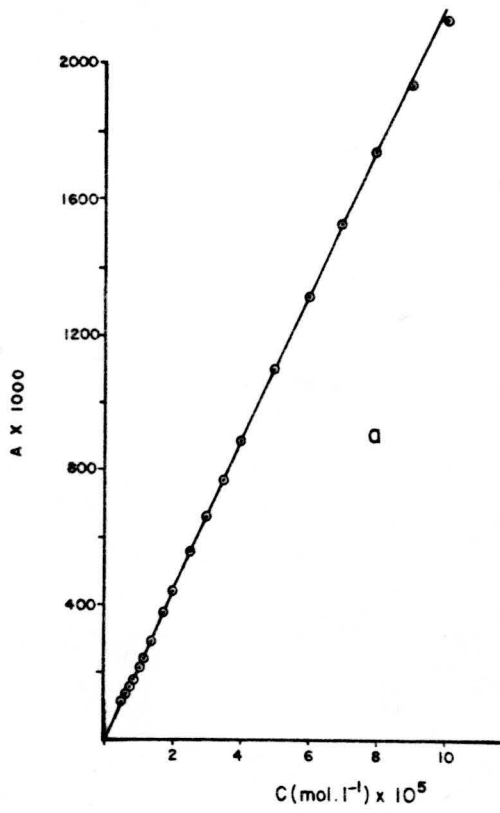


FIGURA 4.12.a.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer de DAMTNP.

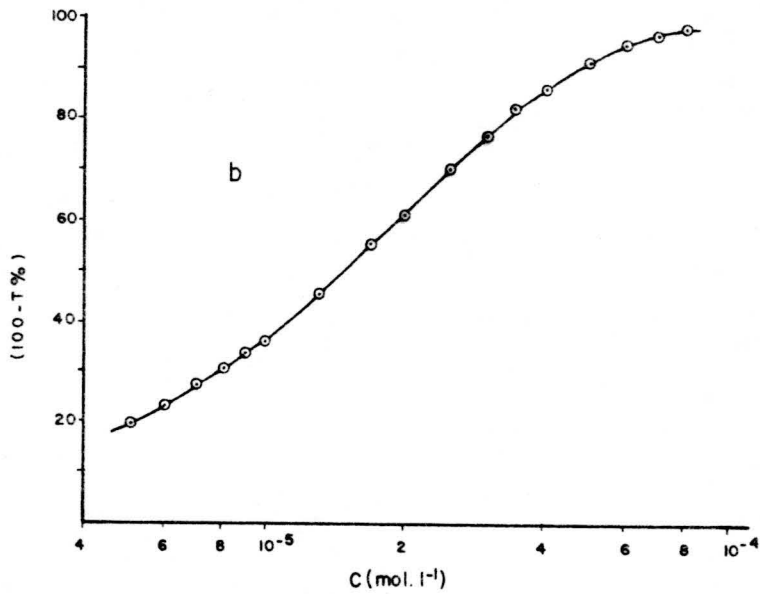


FIGURA 4.12.b.- Aplicación del criterio de Ringbom a DAMTNP.

TABLA 4.7

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Co(II)/DATP (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1 M.

a	pH	pA	$\bar{n}$
0,000	6,47	7,12	0,002
0,102	7,70	5,94	0,188
0,204	8,41	5,28	0,331
0,306	8,71	5,03	0,470
0,408	8,89	4,91	0,619
0,510	9,02	4,85	0,778
0,612	9,14	4,80	0,936
0,714	9,23	4,81	1,111
0,816	9,33	4,82	1,277
0,918	9,41	4,88	1,462
1,020	9,47	5,06	1,674
1,122	9,52	5,56	1,904

TABLA 4.8

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Ni(II)/DATP (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1 M.

a	pH	pA	$\bar{n}$
0,000	6,57	6,52	0,000
0,048	7,08	6,03	0,093
0,096	7,44	5,69	0,184
0,144	7,66	5,50	0,276
0,191	7,82	5,37	0,366
0,239	7,94	5,27	0,458
0,287	8,05	5,19	0,550
0,335	8,15	5,13	0,641
0,383	8,23	5,08	0,734
0,431	8,32	5,03	0,825
0,478	8,40	4,98	0,914
0,526	8,48	4,95	1,006
0,574	8,57	4,90	1,095
0,622	8,65	4,87	1,186
0,670	8,74	4,84	1,275
0,718	8,83	4,82	1,364
0,766	8,93	4,79	1,452
0,813	9,03	4,78	1,537
0,861	9,14	4,77	1,622
0,909	9,25	4,80	1,709
0,956	9,37	4,85	1,793
1,005	9,48	5,02	1,883
1,053	9,60	5,56	1,972

TABLA 4.9

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS  
 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL  
 SISTEMA Cu(II)/DATP (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA  
 0,1 M.

---

a	pH	pA	$\bar{n}$
0,000	4,50	9,18	0,346
0,102	4,72	8,97	0,413
0,204	4,89	8,84	0,549
0,306	5,04	8,75	0,712
0,408	5,21	8,64	0,884
0,510	5,43	8,50	1,061
0,612	5,72	8,30	1,245
0,714	6,24	7,91	1,434
0,816	7,13	7,20	1,630
0,918	7,98	6,68	1,825

---

TABLA 4.10

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Cd(II)/DATP (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1 M.

a	pH	pA	$\bar{n}$
0,000	5,98	7,14	0,003
0,037	6,17	6,96	0,076
0,075	6,34	6,81	0,151
0,112	6,51	6,66	0,224
0,149	6,65	6,54	0,297
0,187	6,78	6,43	0,373
0,224	6,89	6,35	0,446
0,261	7,00	6,26	0,520
0,299	7,09	6,19	0,595
0,336	7,18	6,13	0,669
0,373	7,26	6,08	0,742
0,410	7,38	5,98	0,815
0,448	7,40	5,99	0,891
0,485	7,47	5,96	0,965
0,522	7,53	5,93	1,038
0,560	7,59	5,91	1,114
0,597	7,65	5,89	1,188
0,634	7,71	5,87	1,261
0,672	7,78	5,85	1,337
0,709	7,85	5,83	1,410
0,746	7,93	5,81	1,483
0,784	8,02	5,79	1,558
0,821	8,12	5,77	1,631
0,858	8,23	5,76	1,704
0,895	8,36	5,76	1,778
0,932	8,49	5,81	1,849
0,970	8,61	5,98	1,922



TABLA 4.11

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL SISTEMA Hg(II)/DATP (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA 0,1 M.

a	pH	pA	$\bar{n}$
0,000	4,86	8,77	0,151
0,101	5,01	8,66	0,309
0,202	5,18	8,53	0,476
0,302	5,34	8,43	0,654
0,403	5,48	8,35	0,842
0,504	5,65	8,26	1,032
0,605	5,84	8,17	1,225
0,706	6,08	8,06	1,421
0,806	6,46	7,86	1,615
0,907	7,07	7,56	1,813

TABLA 4.12

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM PARA EL CALCULO DE LAS  
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN EL  
SISTEMA Ag(I)/DATP (RELACION 1/2) A 25°C Y FUERZA IONICA  
0,1 M.

a	pH	pA	$\bar{n}$
0,000	4,83	8,30	0,054
0,037	5,00	8,14	0,110
0,075	5,15	8,01	0,176
0,112	5,32	7,86	0,241
0,149	5,50	7,70	0,309
0,187	5,73	7,49	0,380
0,224	6,05	7,19	0,451
0,261	6,53	6,73	0,522
0,299	7,12	6,16	0,595
0,336	7,63	5,68	0,663
0,373	7,92	5,41	0,730
0,410	8,13	5,23	0,795
0,448	8,34	5,05	0,857
0,485	8,55	4,87	0,911
0,522	8,77	4,68	0,951
0,560	8,94	4,54	0,990
0,597	9,06	4,46	1,032
0,634	9,18	4,37	1,067
0,672	9,28	4,31	1,106
0,709	9,32	4,32	1,175
0,746	9,44	4,23	1,190
0,784	9,51	4,21	1,237
0,821	9,57	4,20	1,289
0,858	9,63	4,19	1,340
0,895	9,68	4,21	1,405
0,932	9,73	4,23	1,468
0,970	9,78	4,26	1,533
1,007	9,82	4,32	1,612
1,045	9,86	4,41	1,698
1,082	9,90	4,53	1,783
1,119	9,94	4,74	1,871

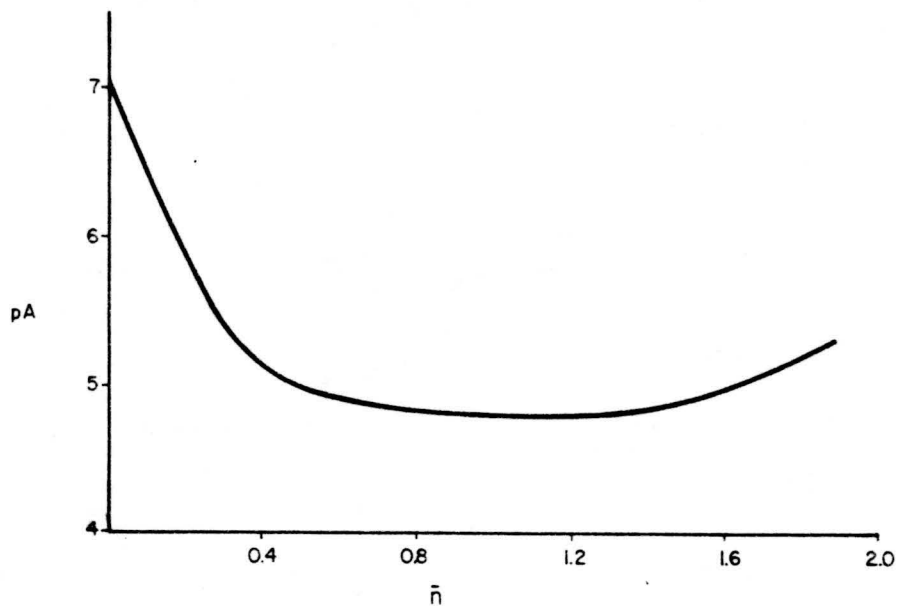


FIGURA 4.13.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de  $\bar{n}$  los complejos detectados en el sistema  $\text{Co(II)/DTP}$ .

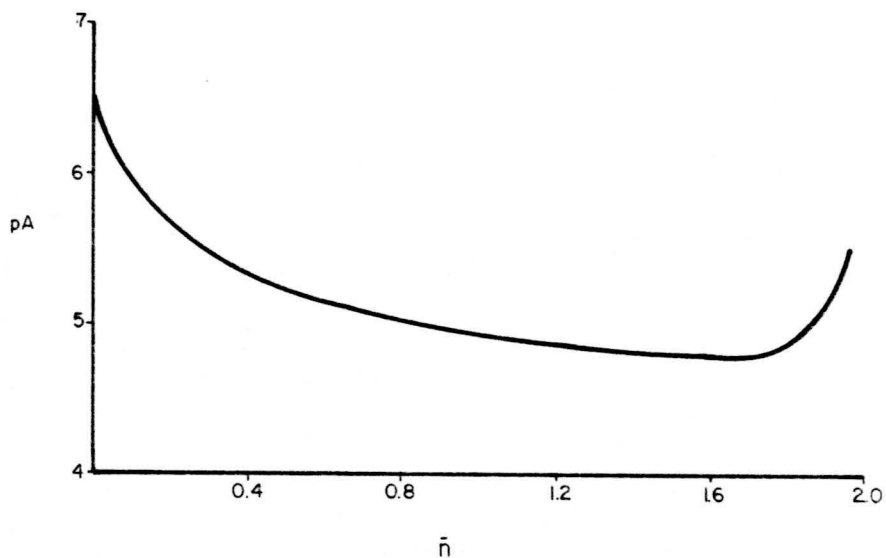


FIGURA 4.14.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de  $\bar{n}$  los complejos detectados en el sistema  $\text{Ni(II)/DTP}$ .

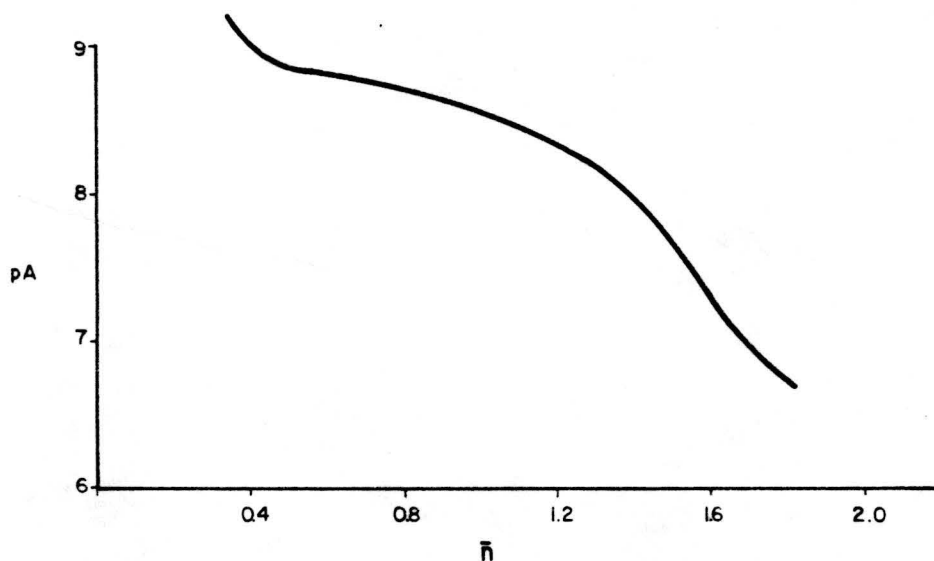


FIGURA 4.15.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Cu(II)/DATP.

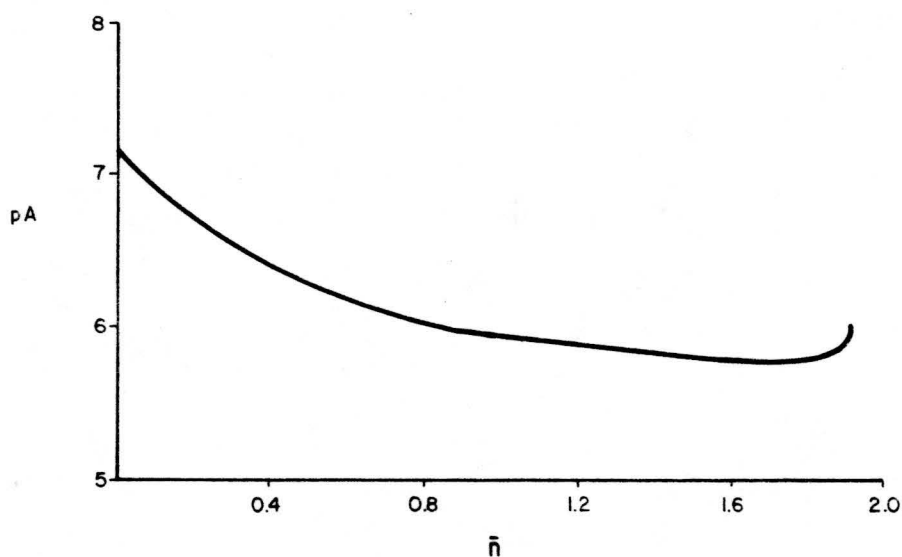


FIGURA 4.16.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema Cd(II)/DATP.

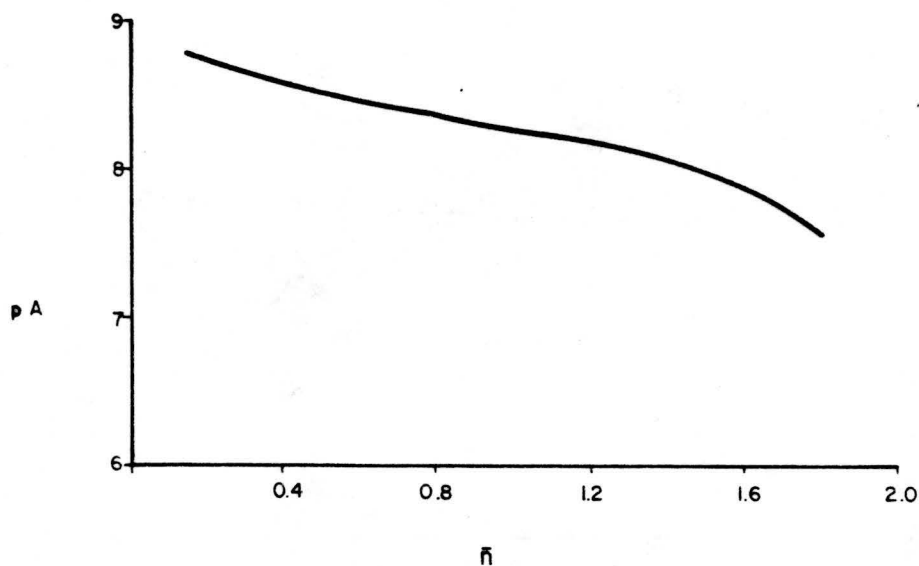


FIGURA 4.17.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema -- Hg(II)/DATP.

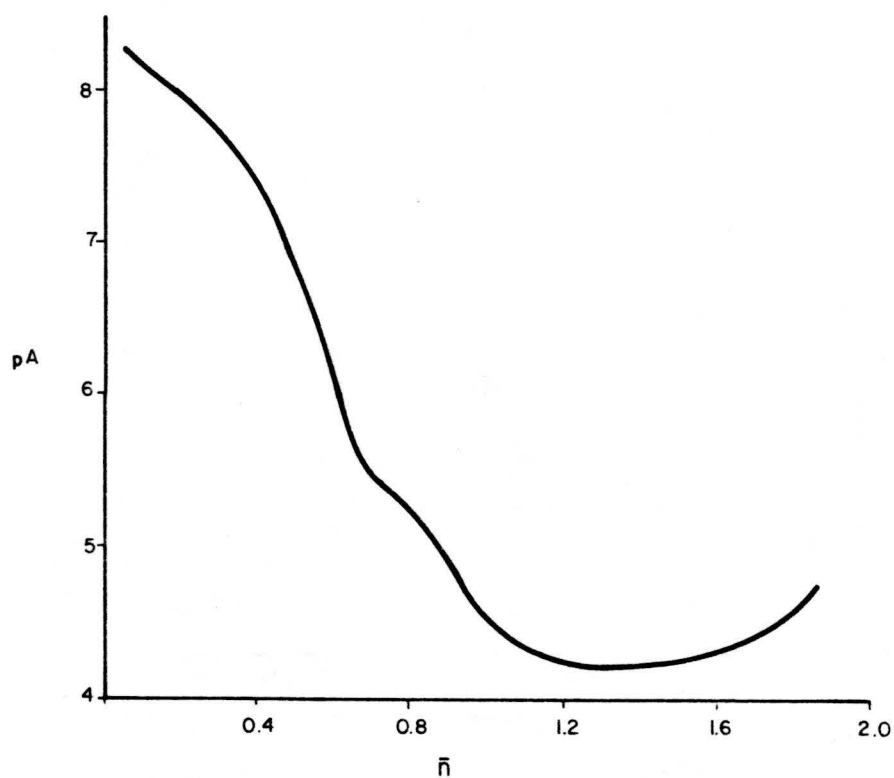


FIGURA 4.18.- Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en el sistema -- Ag(I)/DATP.

TABLA 4.13

DATOS ANALITICOS PARA LOS COMPLEJOS AISLADOS DE DATP (%)

Sistema	Color	C	H	N	S	M	Cl	Fórmula propuesta
Co/DATP ac.	Marrón	28,68	3,42	31,97	--	11,5	--	$\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Co/DATP et.r.	Rosa	19,04	3,18	26,56	--	12,8	--	$\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Co/DATP et.v.	Violeta	13,82	3,13	22,83	--	15,8	--	$\text{Co}(\text{DATP})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ni/DATP ac.	Amarillo	28,12	2,58	32,41	18,47	18,0	--	$\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$
Ni/DATP et.	Amarillo	20,61	2,51	29,37	12,63	12,5	--	$\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$
Cu/DATP	Marrón claro	28,06	2,92	30,46	--	--	--	$\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$
Zn/DATP	Blanco	22,86	2,97	26,68	--	14,9	16,89	$\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2$
Cd/DATP	Blanco	14,34	2,09	16,27	--	33,8	21,01	$\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hg/DATP	Blanco	8,96	1,07	10,20	--	54,5	--	$\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$
$\text{Hg}_2^{2+}$ /DATP	Blanco	16,25	1,95	22,67	--	37,1	--	$\text{Hg}(\text{DATP})_2\text{NO}_3$
Pd/DATP	Rojo oscuro	21,04	3,26	23,96	--	22,9	--	$\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pt/DATP	Amarillo	21,52	3,33	24,00	--	23,5	--	$\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ag/DATP	Blanco	14,75	2,25	20,72	--	33,3	--	$\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Au/DATP	Azul oscuro	11,80	1,65	13,11	--	48,7	--	$\text{Au}(\text{DATP}^-)\text{Cl}_2$

ac: medio acuoso; et: medio etanólico; r: rosa; v: violeta

TABLA 4.13 (continuación)

DATOS ANALITICOS PARA LOS COMPLEJOS AISLADOS DE DAMTP (%)

Sistema	Color	C	H	N	M	Fórmula propuesta
Zn/DAMTP	Amarillo	23,17	3,56	21,23	- -	$Zn(DAMTPH)_2Cl_4$
Cd/DAMTP	Blanco	20,50	2,92	18,91	- -	$Cd(DAMTP^-)Cl$
Hg/DAMTP	Blanco	11,08	1,38	9,85	55,0	$Hg_3(DAMTP)_2Cl_6$
$Hg_2^{2+}/DAMTP$	Blanco	11,22	1,51	13,00	56,6	$Hg_3(DAMTP)_2(NO_3)_3$
Pd/DAMTP	Naranja	24,51	3,36	22,28	21,6	$Pd(DAMTP)_2Cl_2$
Pt/DAMTP	Amarillo	19,79	2,80	17,42	34,7	$Pt(DAMTP)_2Cl_2 \cdot 1/2H_2O$
Ag/DAMTP	Blanco	22,55	4,01	23,26	22,3	$Ag(DAMTP)_2NO_3 \cdot 3H_2O$
Au/DAMTP	Marrón	14,45	1,81	13,06	47,8	$Au(DAMTP^-)Cl_2$

TABLA 4.13 (continuación)

DATOS ANALITICOS PARA LOS COMPLEJOS AISLADOS DE DAMTNP (%)

Sistema	Color	C	H	N	S	M	Cl	Fórmula propuesta
Co/DAMTNP	Naranja	30,00	2,97	34,10	15,90	9,1	- -	$\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$
Ni/DAMTNP	Marrón	28,74	2,98	32,19	14,92	13,6	- -	$\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2$
Cu/DAMTNP ac.	Marrón	27,34	2,85	32,21	14,18	14,7	- -	$\text{Cu}(\text{DAMTNP}^-)_2$
Cu/DAMTNP et.	Marrón	21,56	2,57	29,08	- -	11,4	- -	$\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$
Cd/DAMTNP	Rosa	16,26	1,76	18,26	- -	31,2	19,81	$\text{Cd}(\text{DAMTNP})\text{Cl}_2$
Hg/DAMTNP	Verde	18,70	1,65	20,04	- -	33,0	- -	$\text{Hg}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$
Pd/DAMTNP	Marrón	18,41	1,91	21,99	- -	31,8	- -	$\text{Pd}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$
Pt/DAMTNP	Marrón	18,32	2,15	19,67	- -	31,3	- -	$\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$
Ag/DAMTNP	Verde oscuro	19,00	2,21	21,78	- -	34,0	- -	$\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Au/DAMTNP	Marrón	14,17	1,25	15,78	- -	47,8	8,76	$\text{Au}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$

ac: medio acuoso; et: medio etanólico



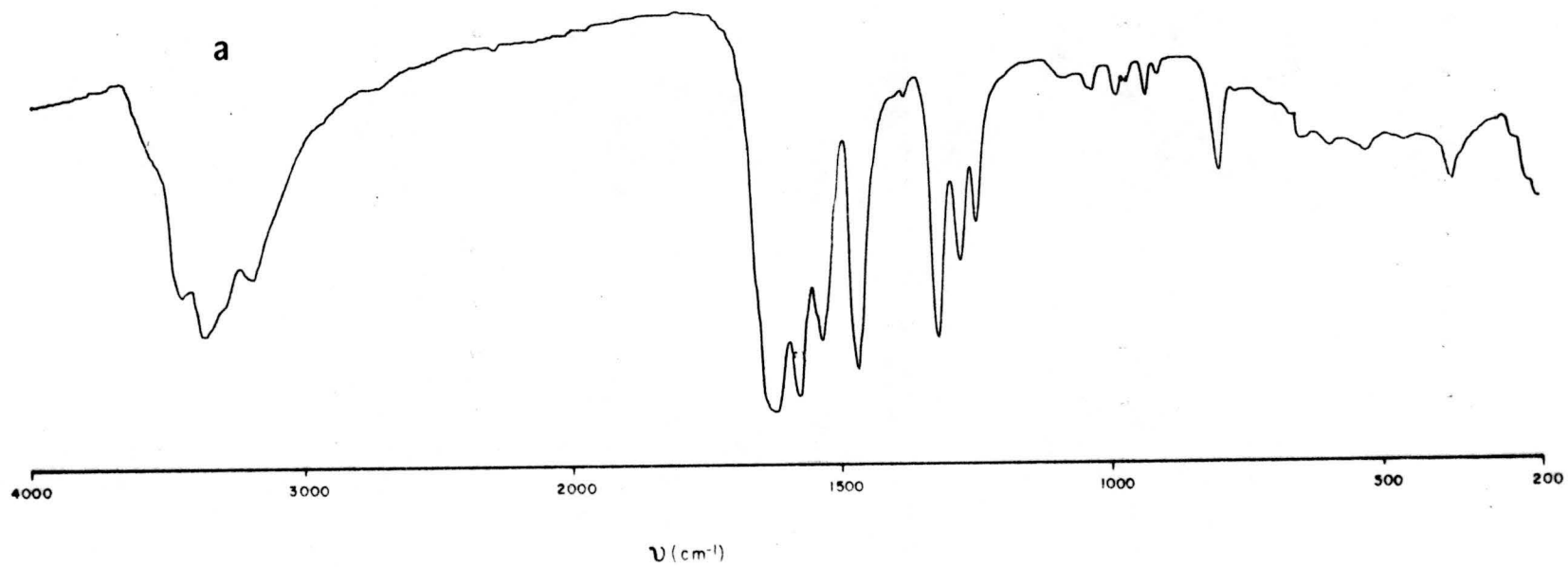


FIGURA 4.19.-  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3\text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

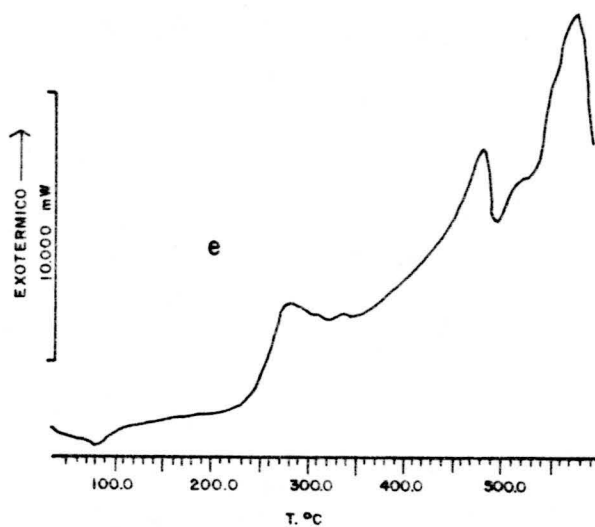
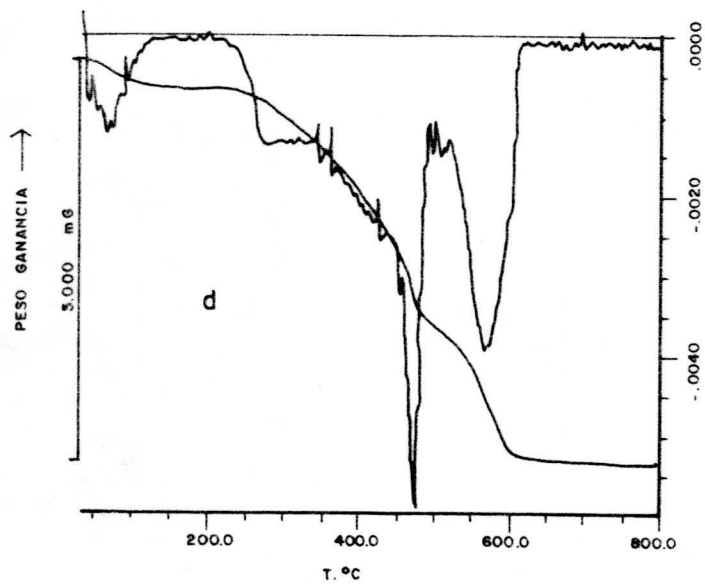
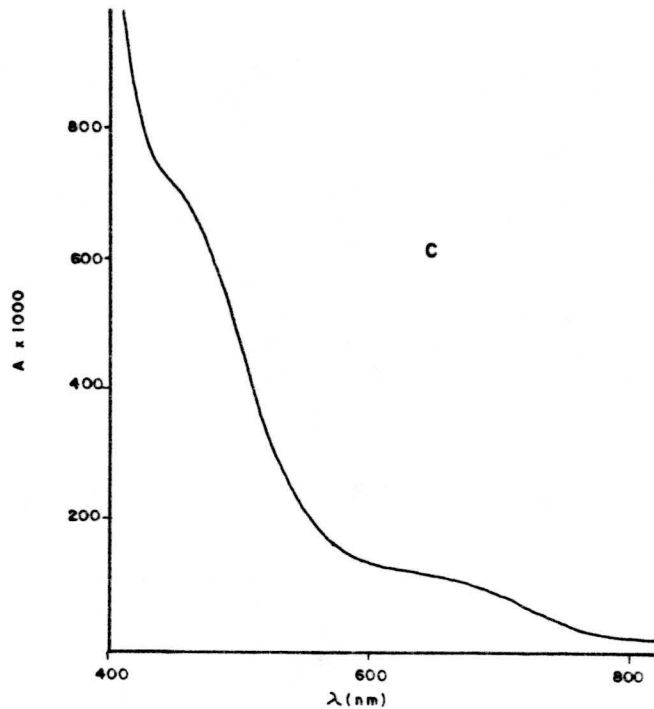
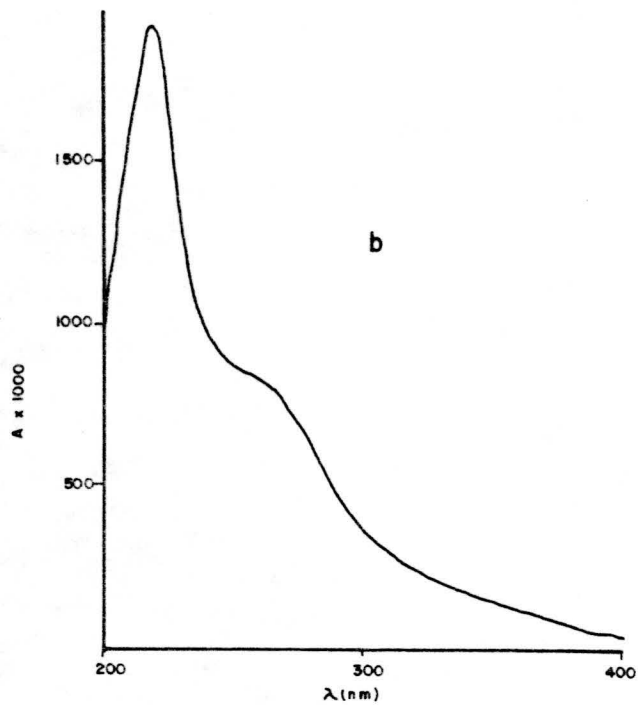


FIGURA 4.19. (Cont.) -  $\text{Co}(\text{DATP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro ultravioleta; c) Espectro visible; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

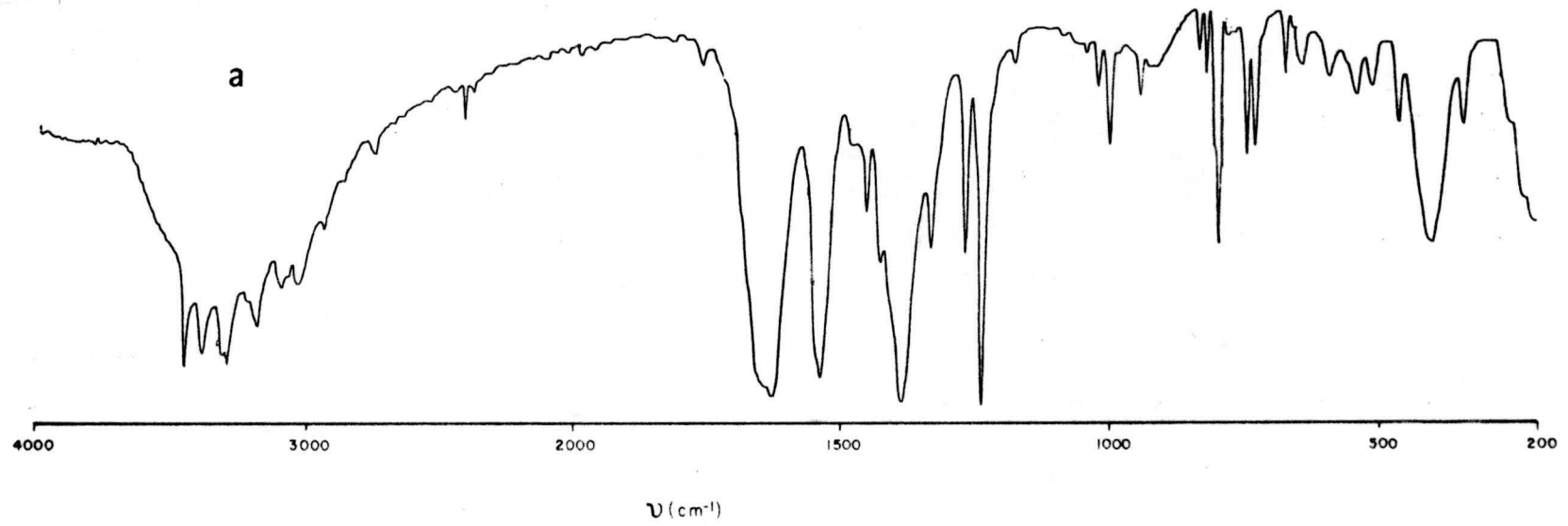


FIGURA 4.20.-  $\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

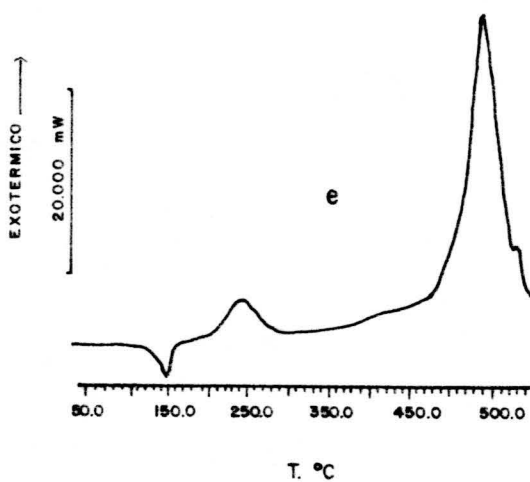
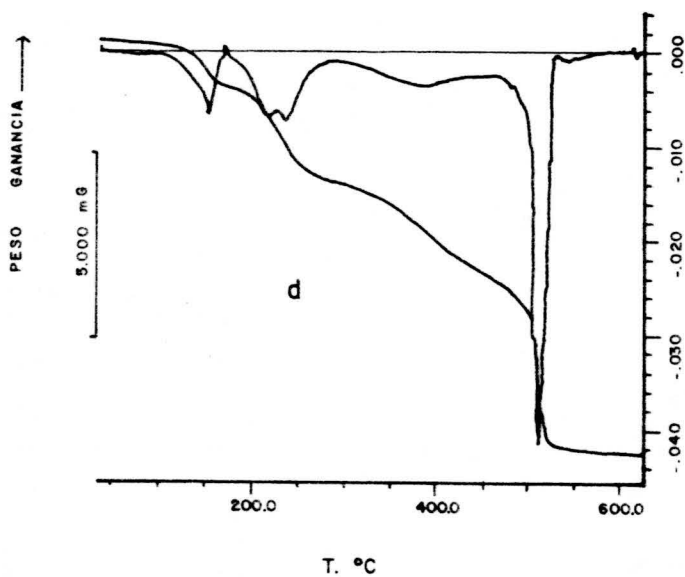
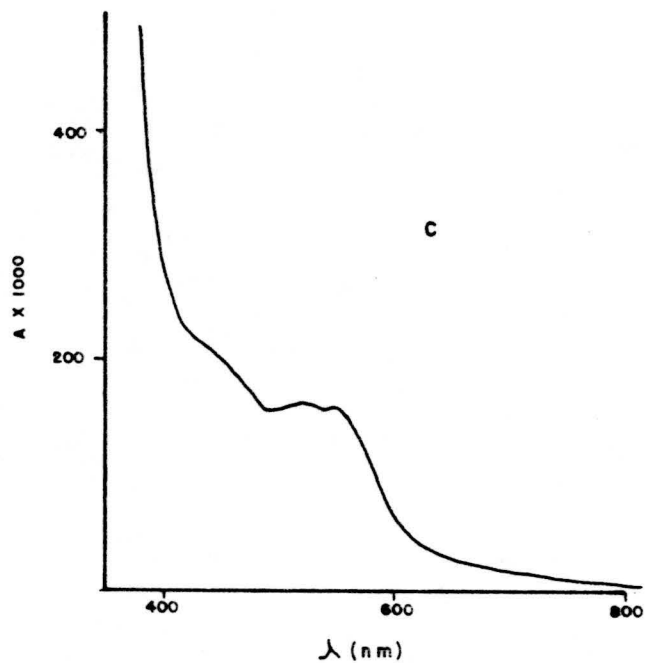
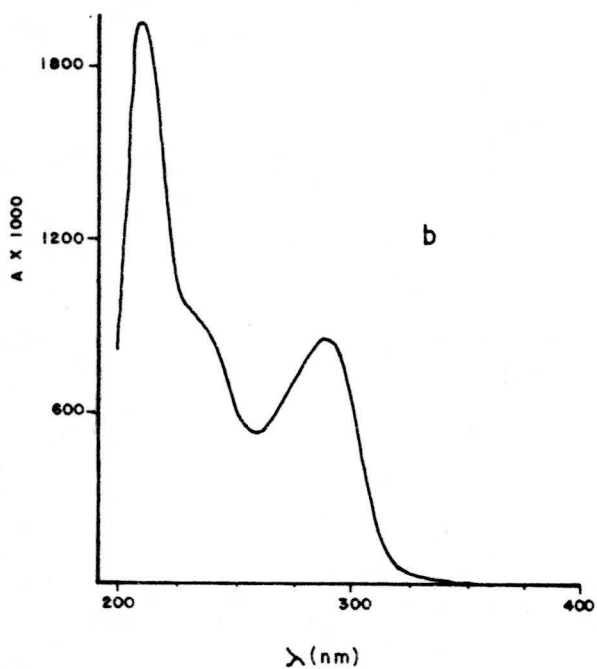


FIGURA 4.20.(Cont.).-  $\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro ultra violeta; c) Espectro visible; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

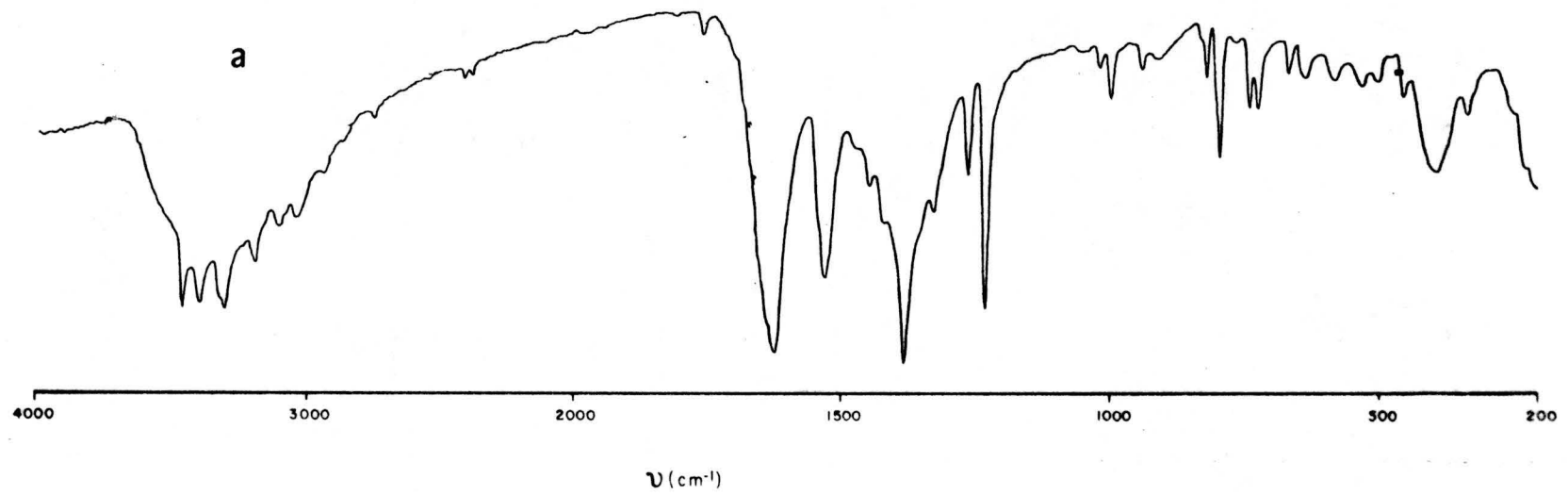


FIGURA 4.21.-  $\text{Co(DATP)(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

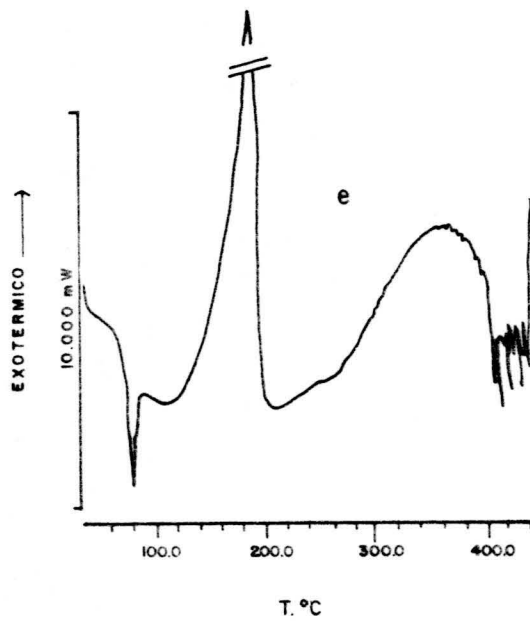
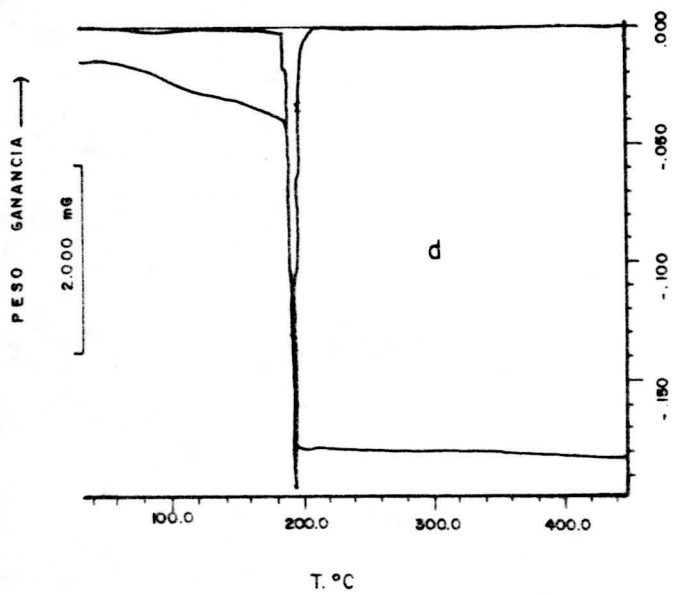
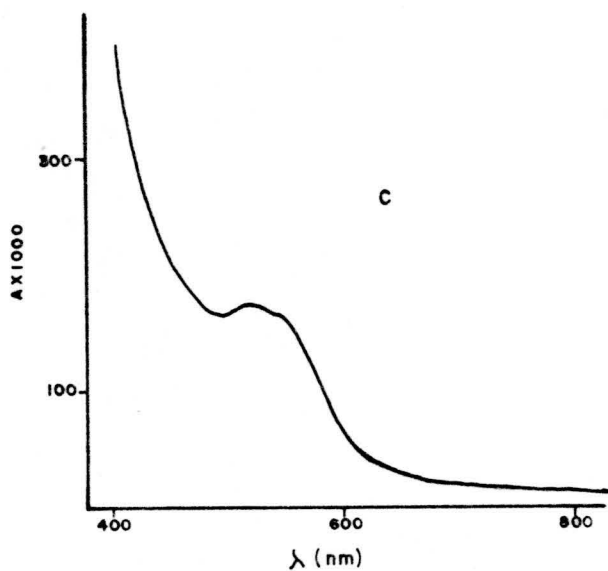
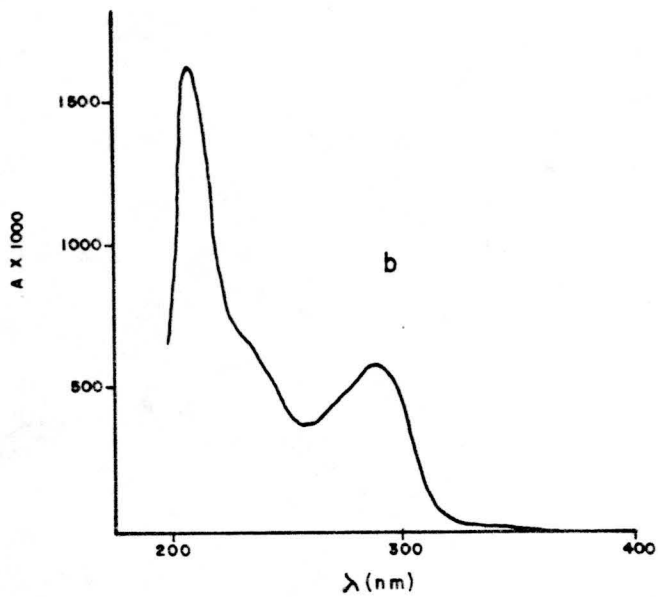


FIGURA 4.21. (Cont.).-  $\text{Co(DATP)(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro ultravioleta; c) Espectro visible; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

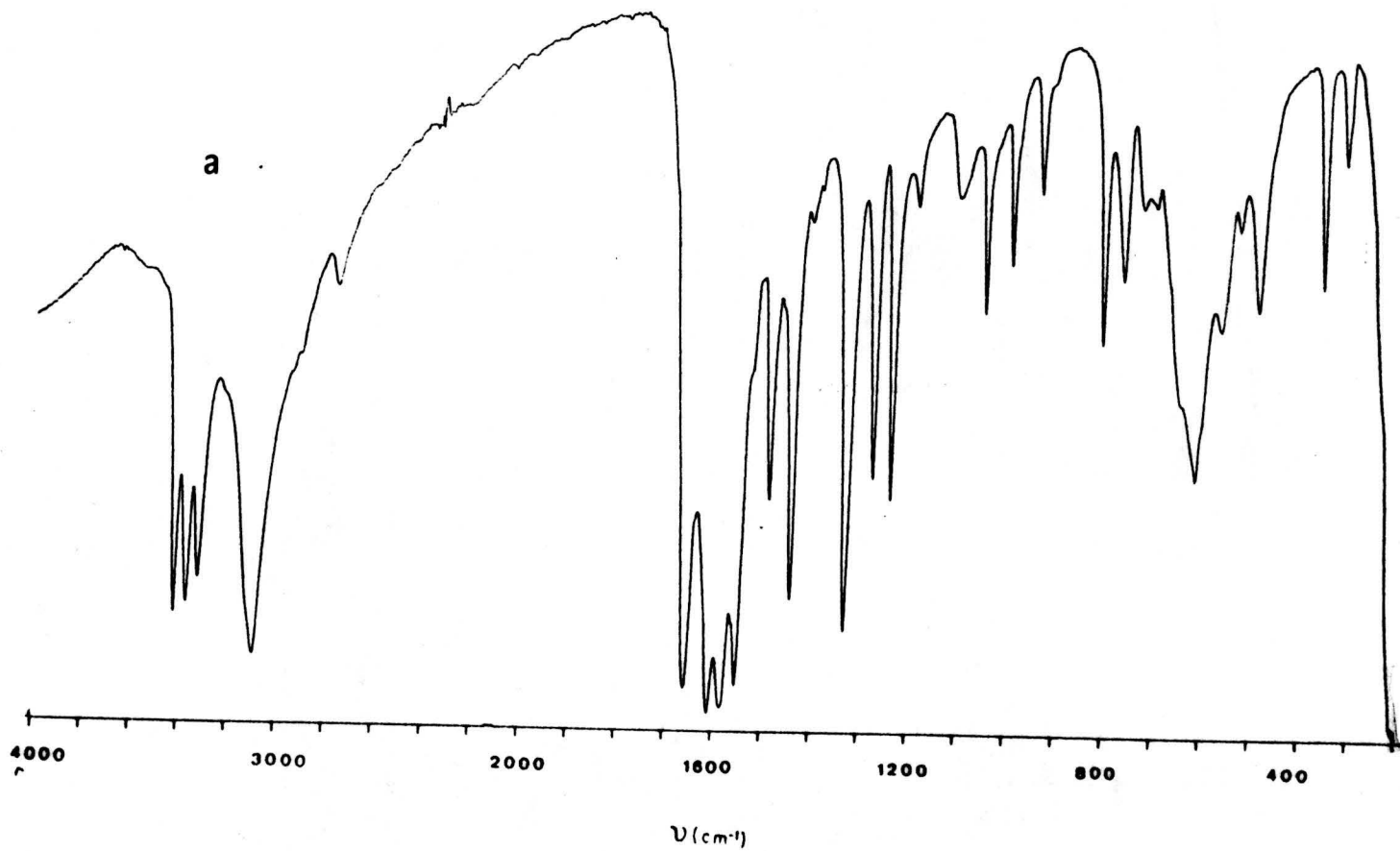


FIGURA 4.22.-  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ . a) Espectro I.R.

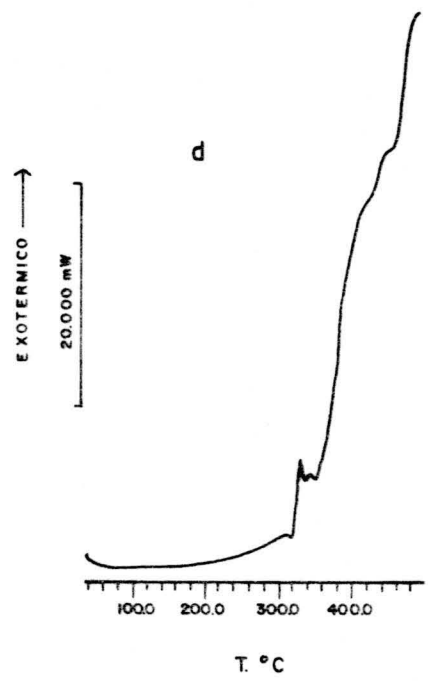
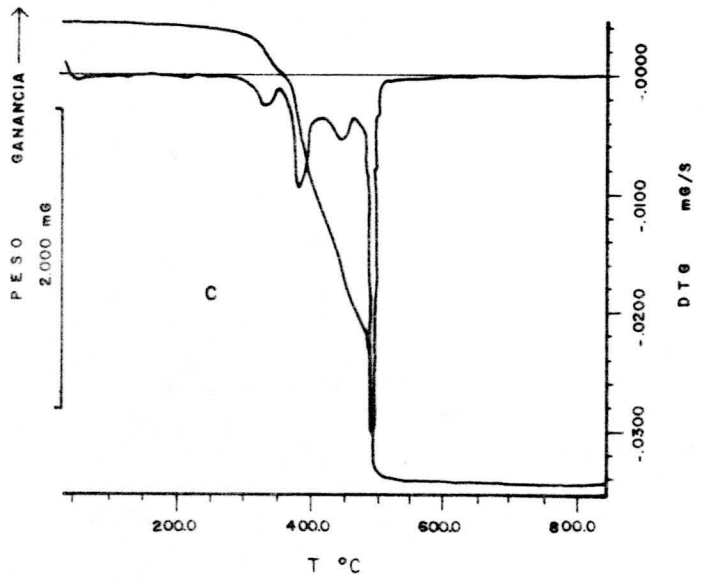
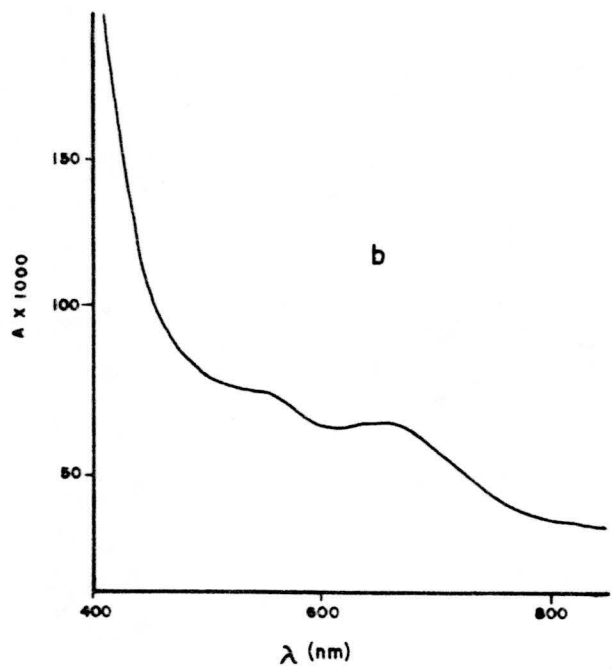


FIGURA 4.22. (Cont.).- Ni(DATP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>. b) Espectro visible; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.).



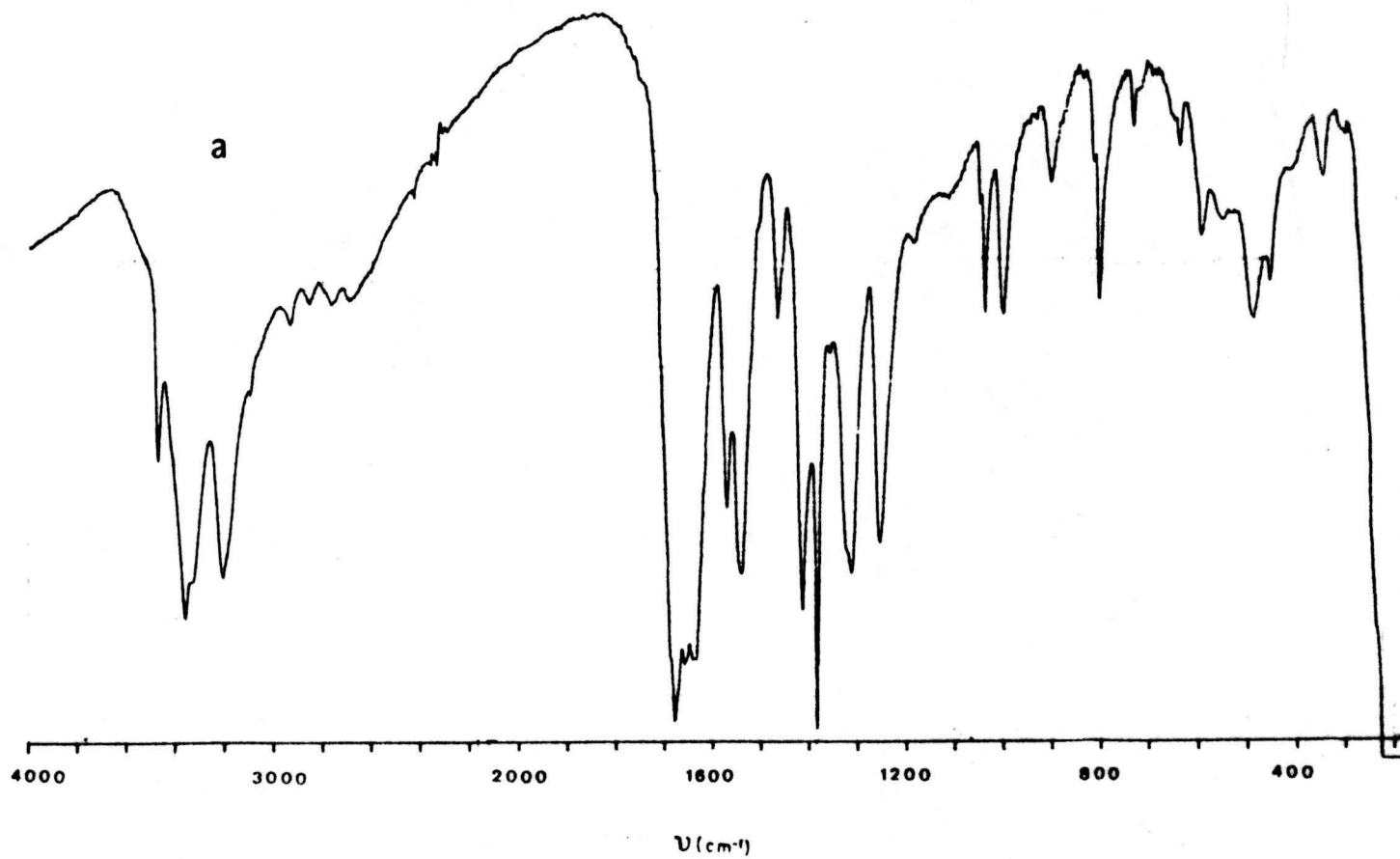


FIGURA 4.23.-  $\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$ . a) Espectro I.R.

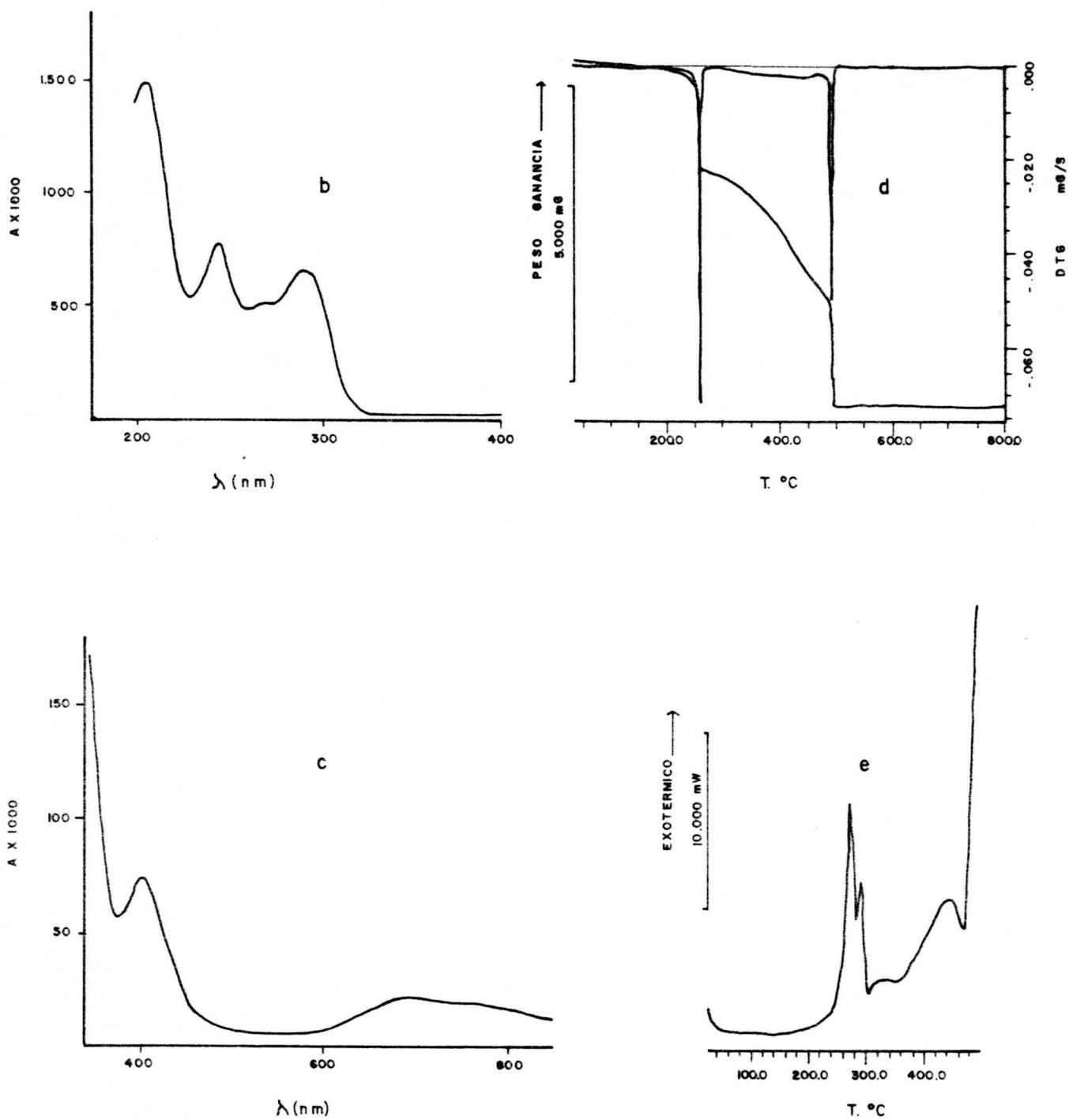


FIGURA 4.23. (Cont.) -  $\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$ . b) Espectro ultravioleta; c) Espectro visible; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

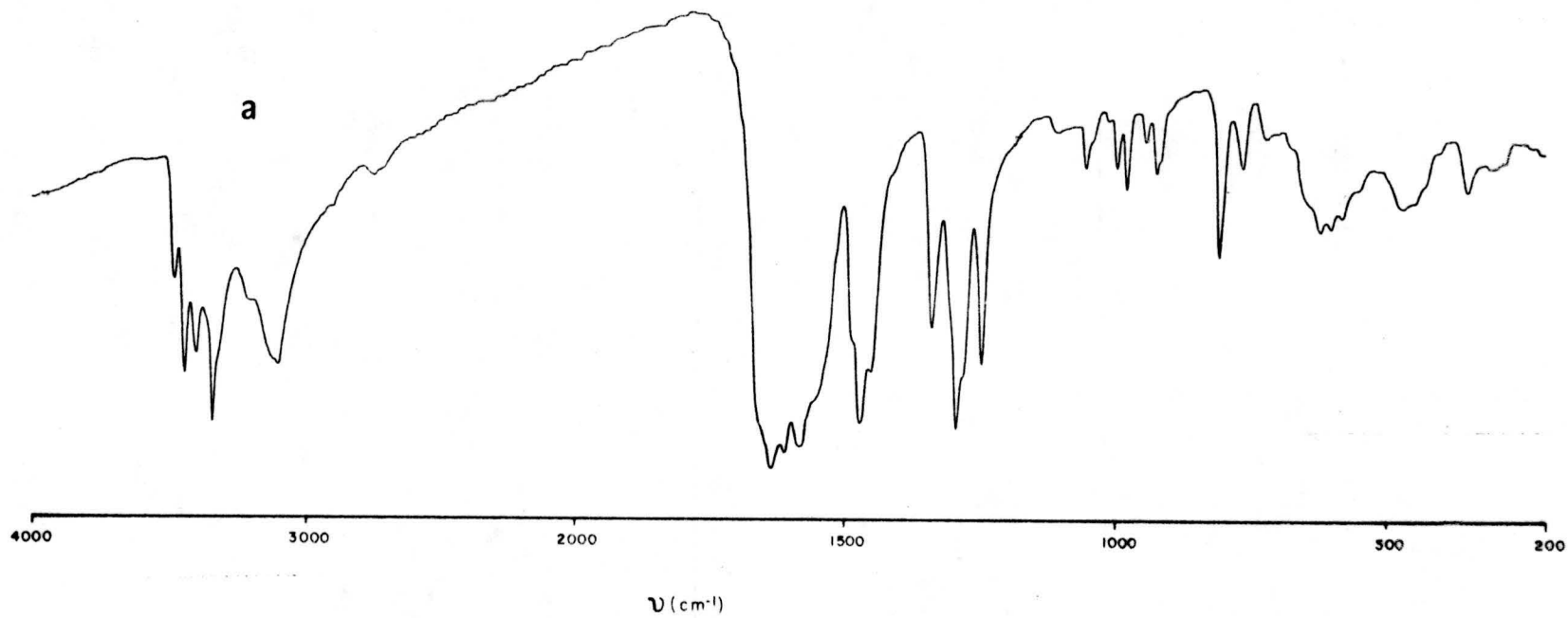


FIGURA 4.24.-  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$ . a) Espectro I.R.

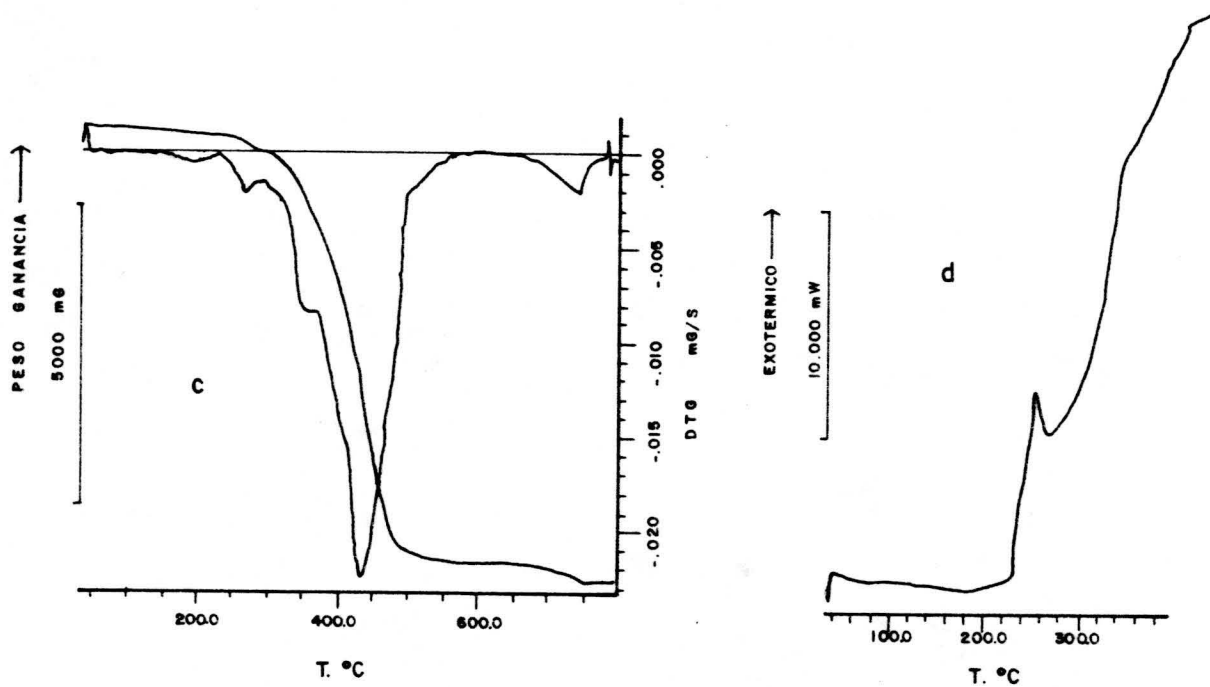
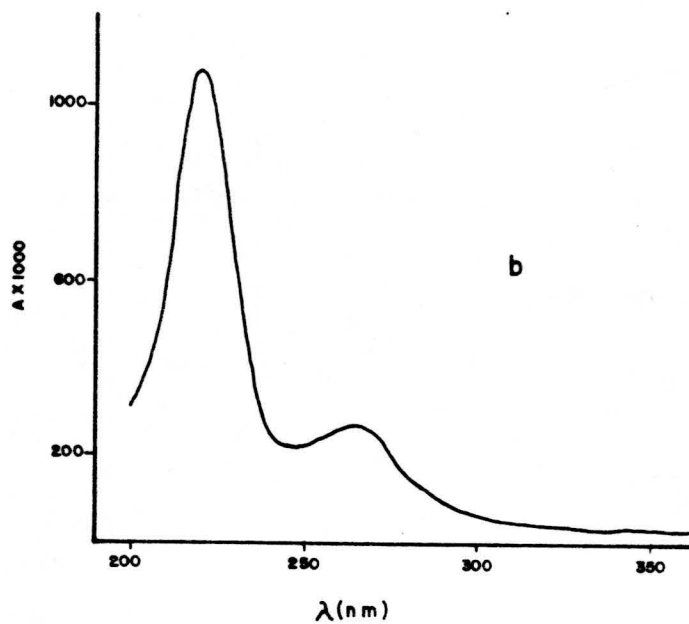


FIGURA 4.24. (Cont.) -  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$ . b) Espectro ultravioleta; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

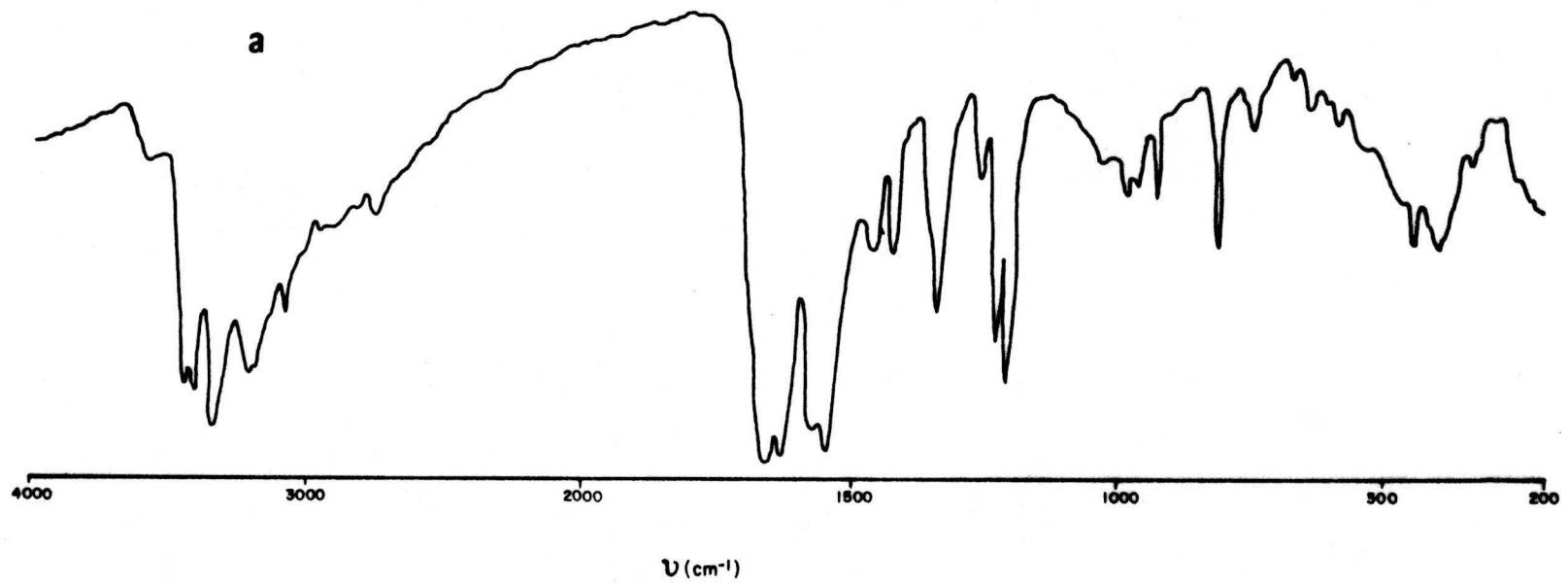


FIGURA 4.25.-  $\text{Zn(DATP)}_2\text{Cl}_2$ . a) Espectro I.R.

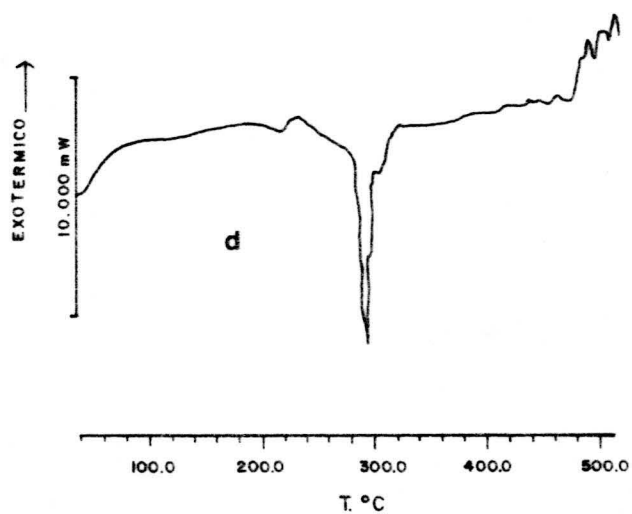
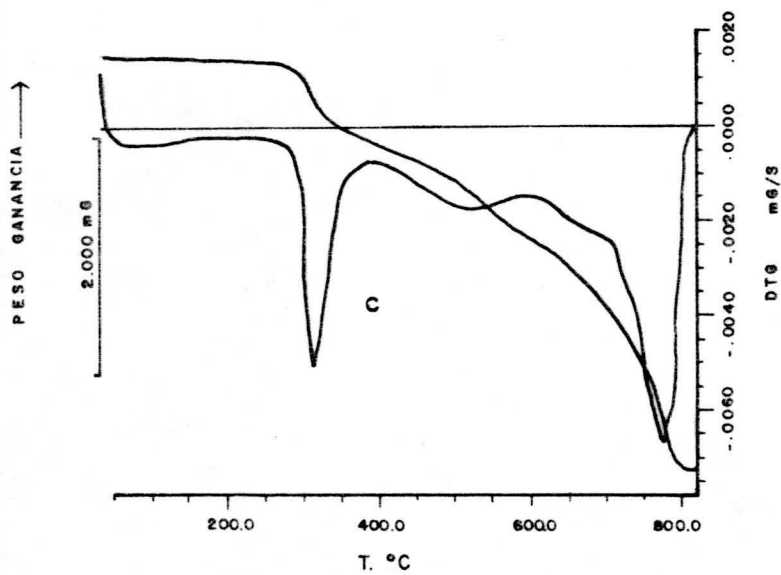
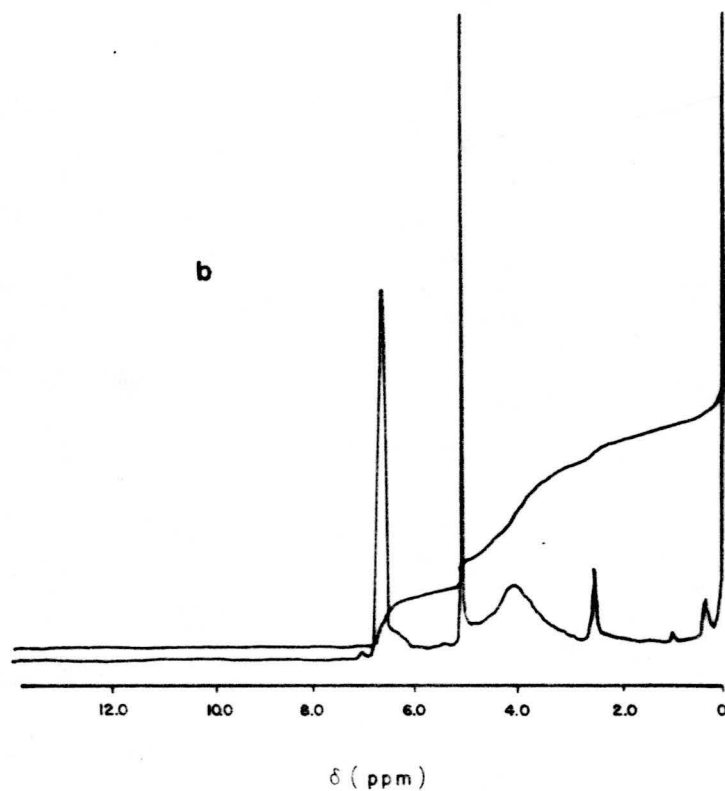


FIGURA 4.25. (Cont.) -  $\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN;  
c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

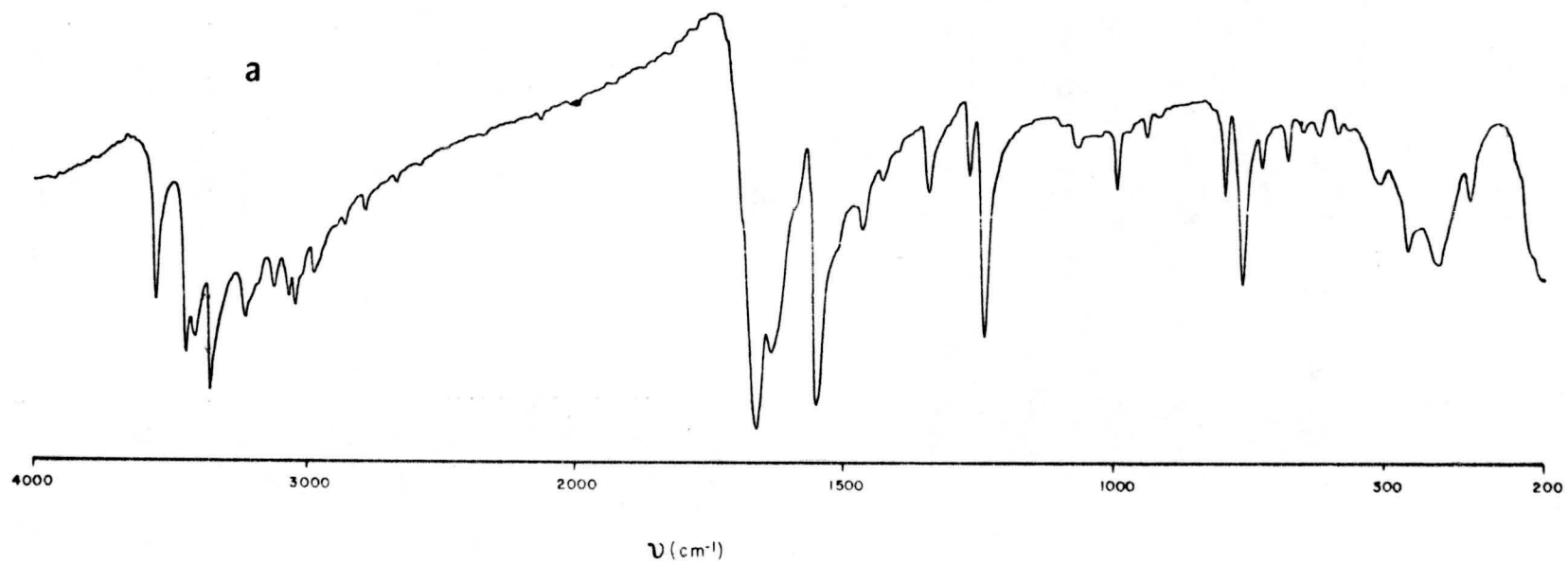


FIGURA 4.26.-  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

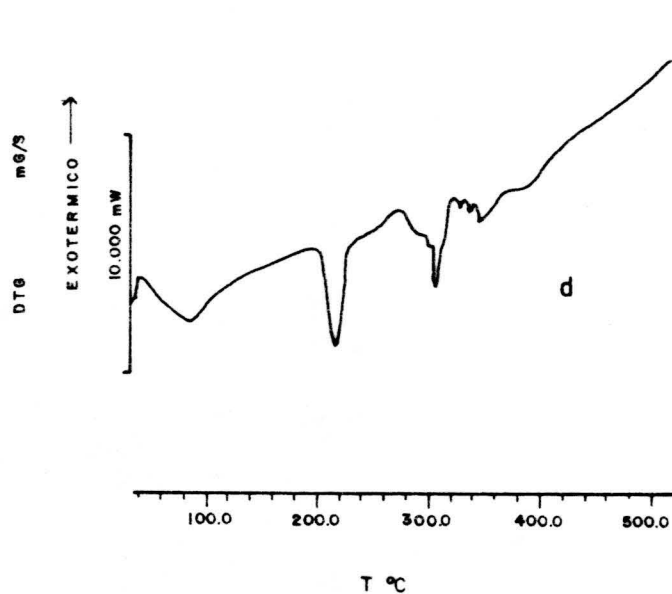
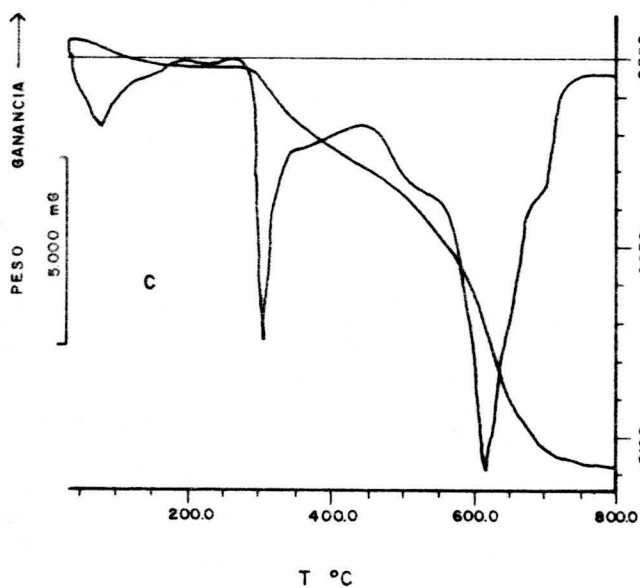
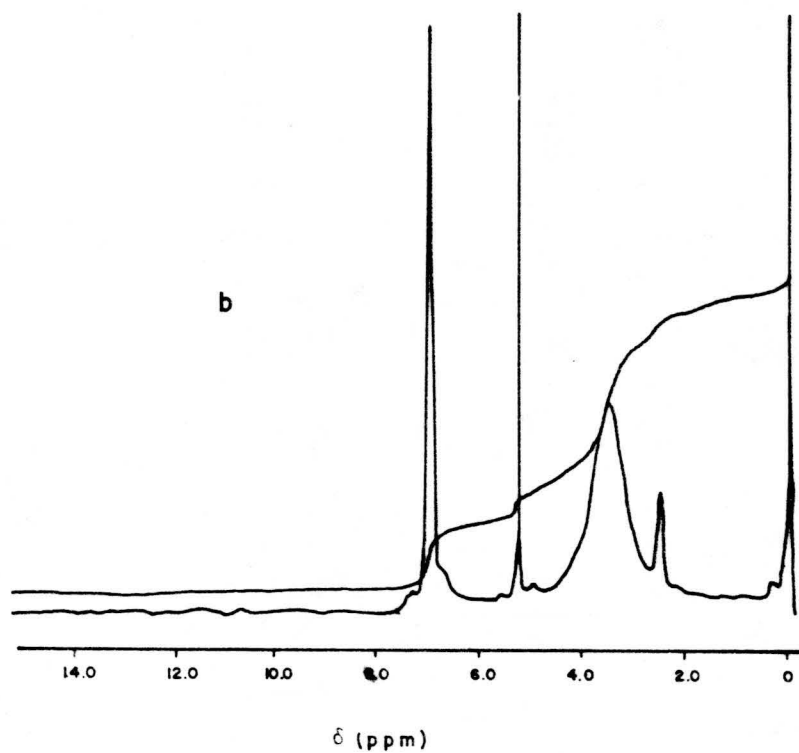


FIGURA 4.26. (Cont.) -  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de - C.D.S.



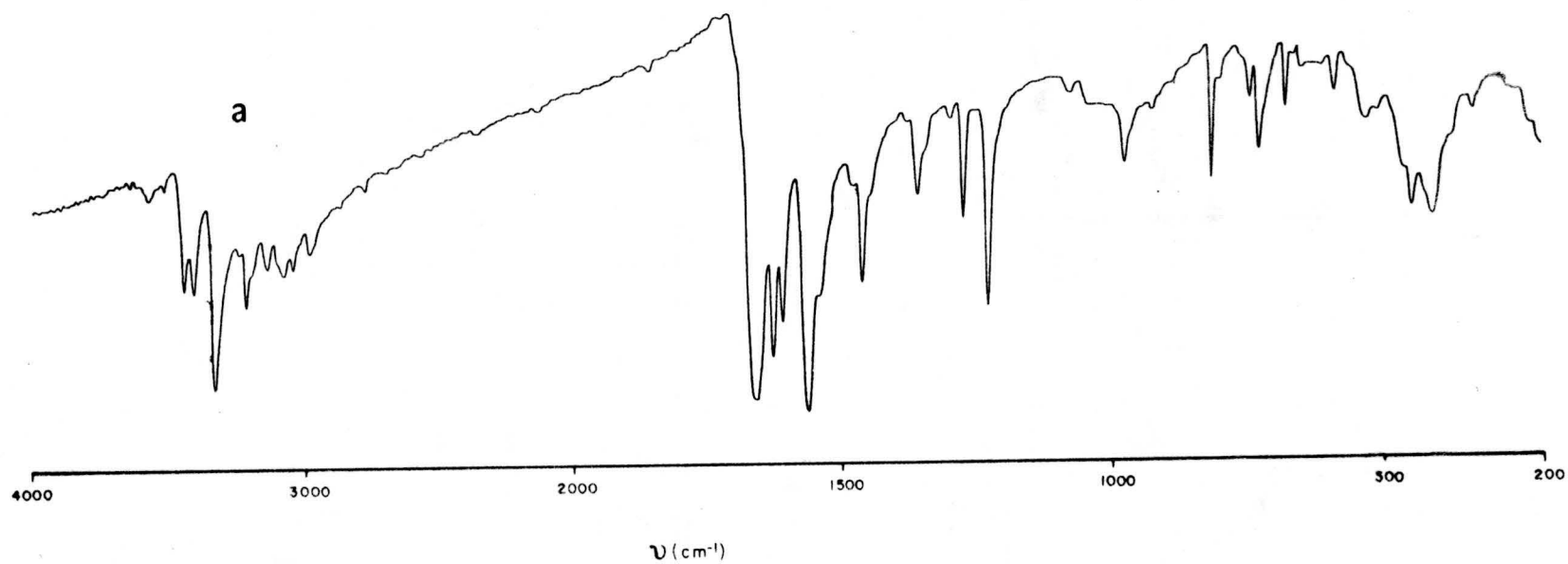


FIGURA 4.27.-  $\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$ . a) Espectro I.R.

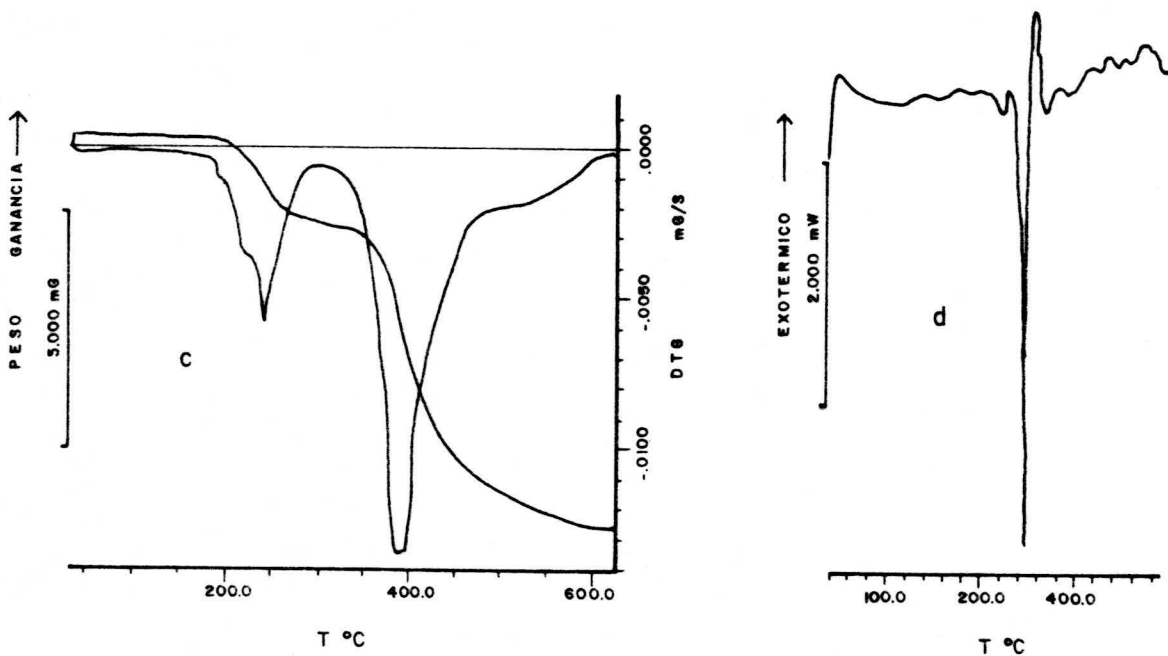
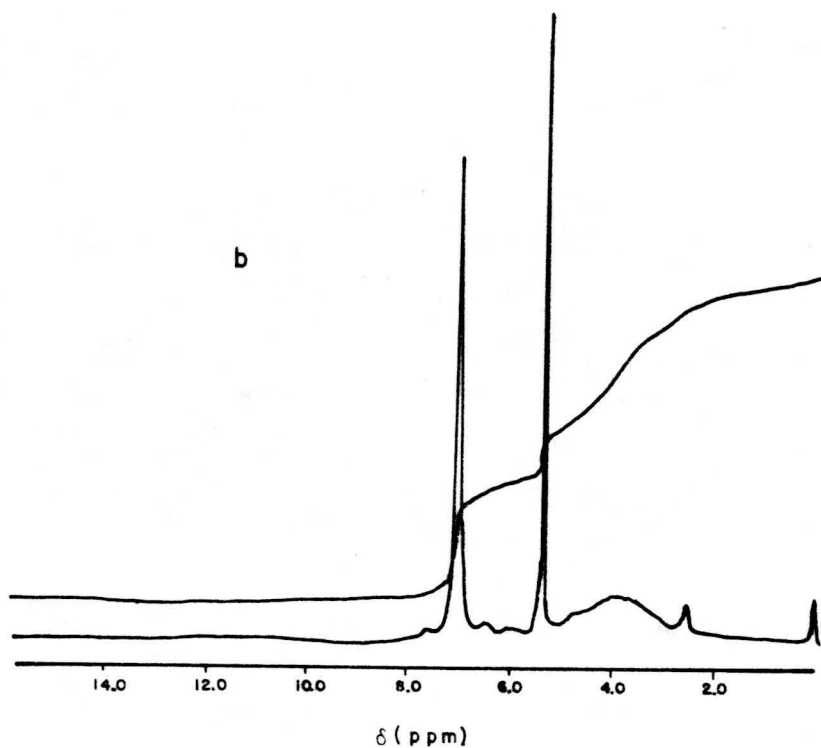


FIGURA 4.27. (Cont.) -  $\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de - C.D.S.

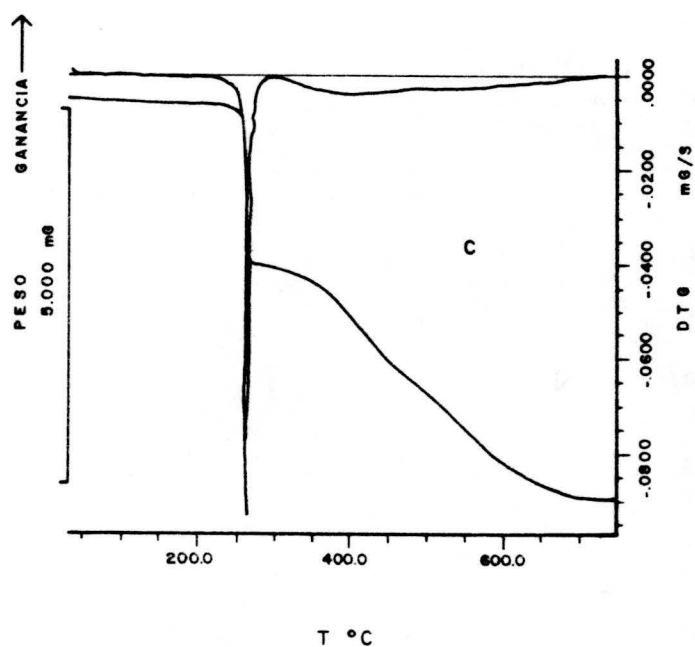
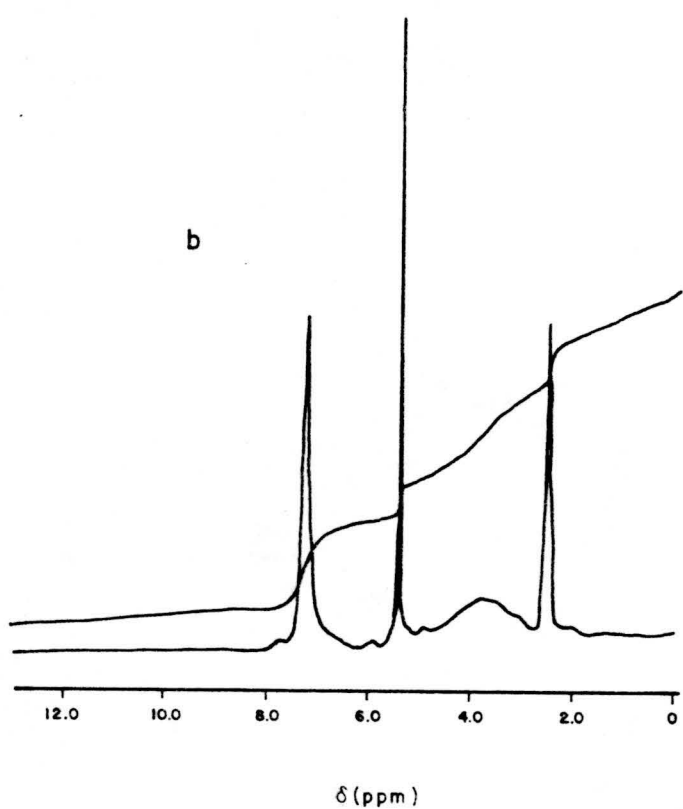
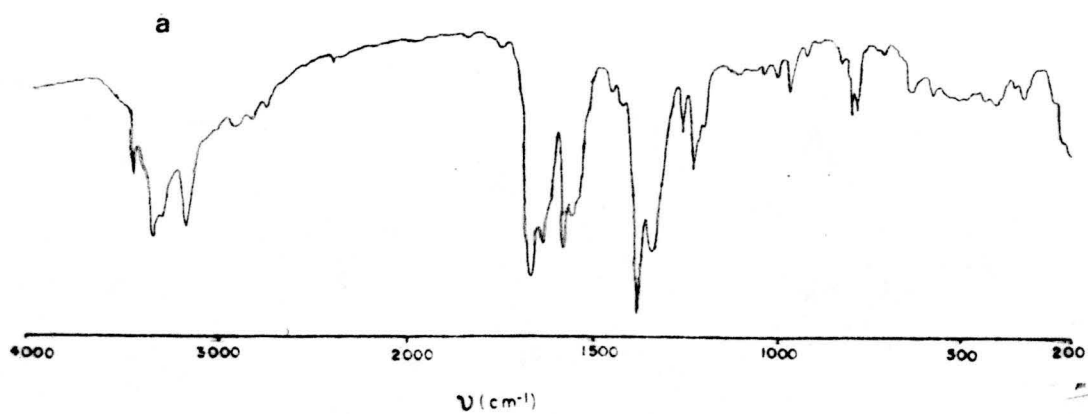


FIGURA 4.28.-  $\text{Hg}(\text{DATP})_2\text{NO}_3$ . a) Espectro I.R.; b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.

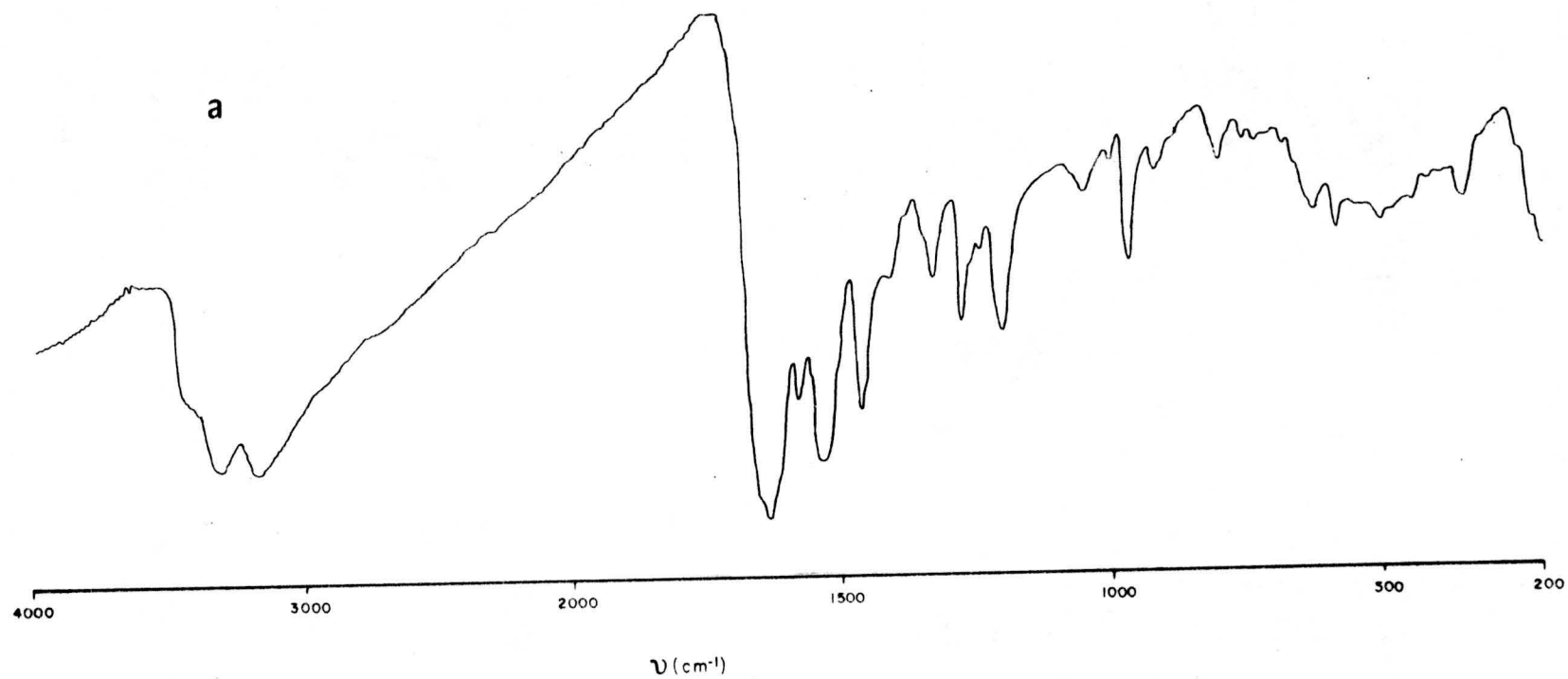


FIGURA 4.29.-  $\text{Pd}(\text{DATP}) (\text{DATP}^-)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

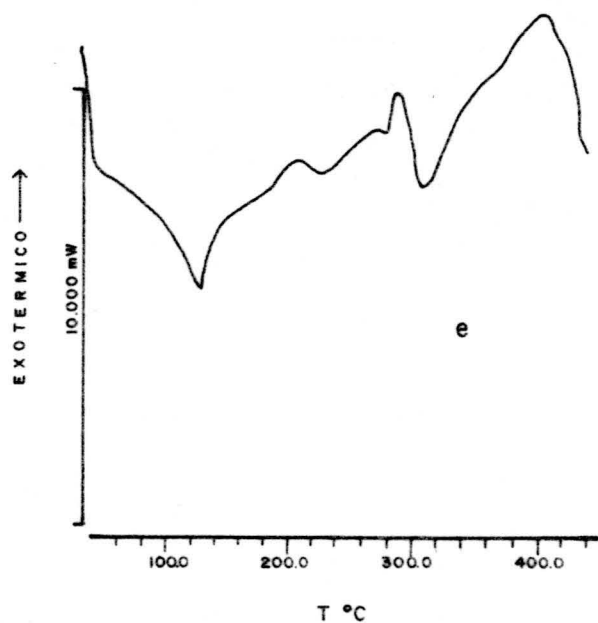
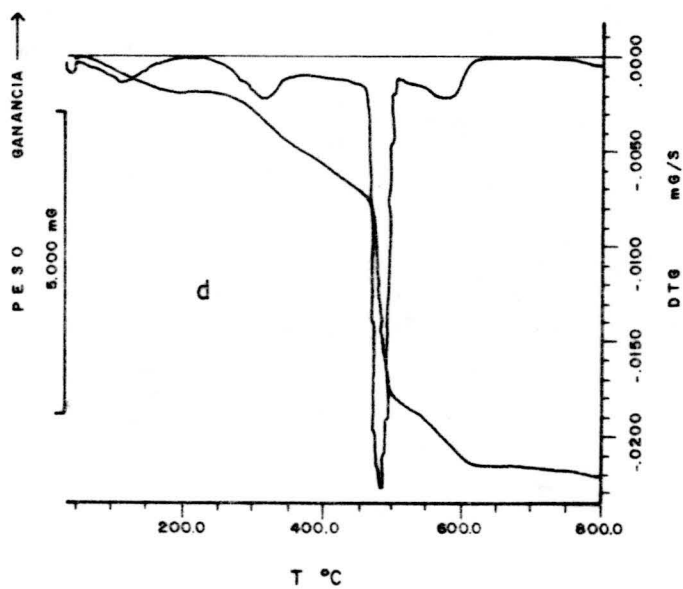
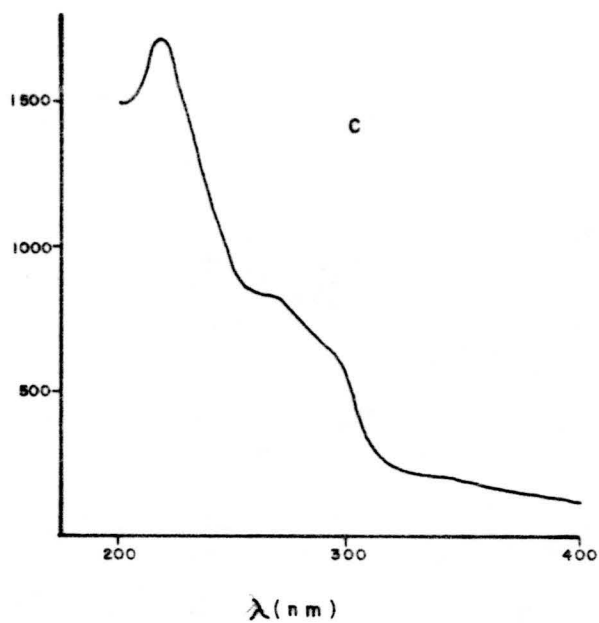
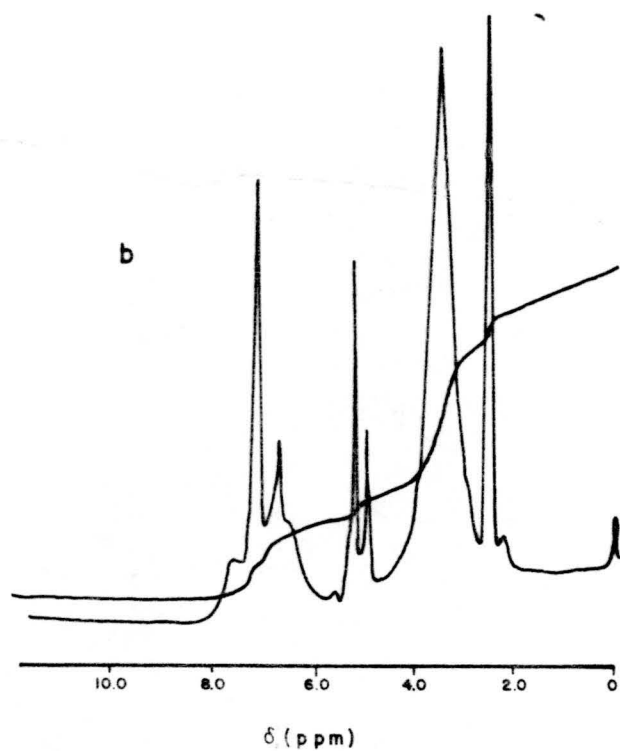


FIGURA 4.29. (Cont.).-  $\text{Pd}(\text{DATP}) (\text{DATP}^-)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Espectro ultravioleta; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.

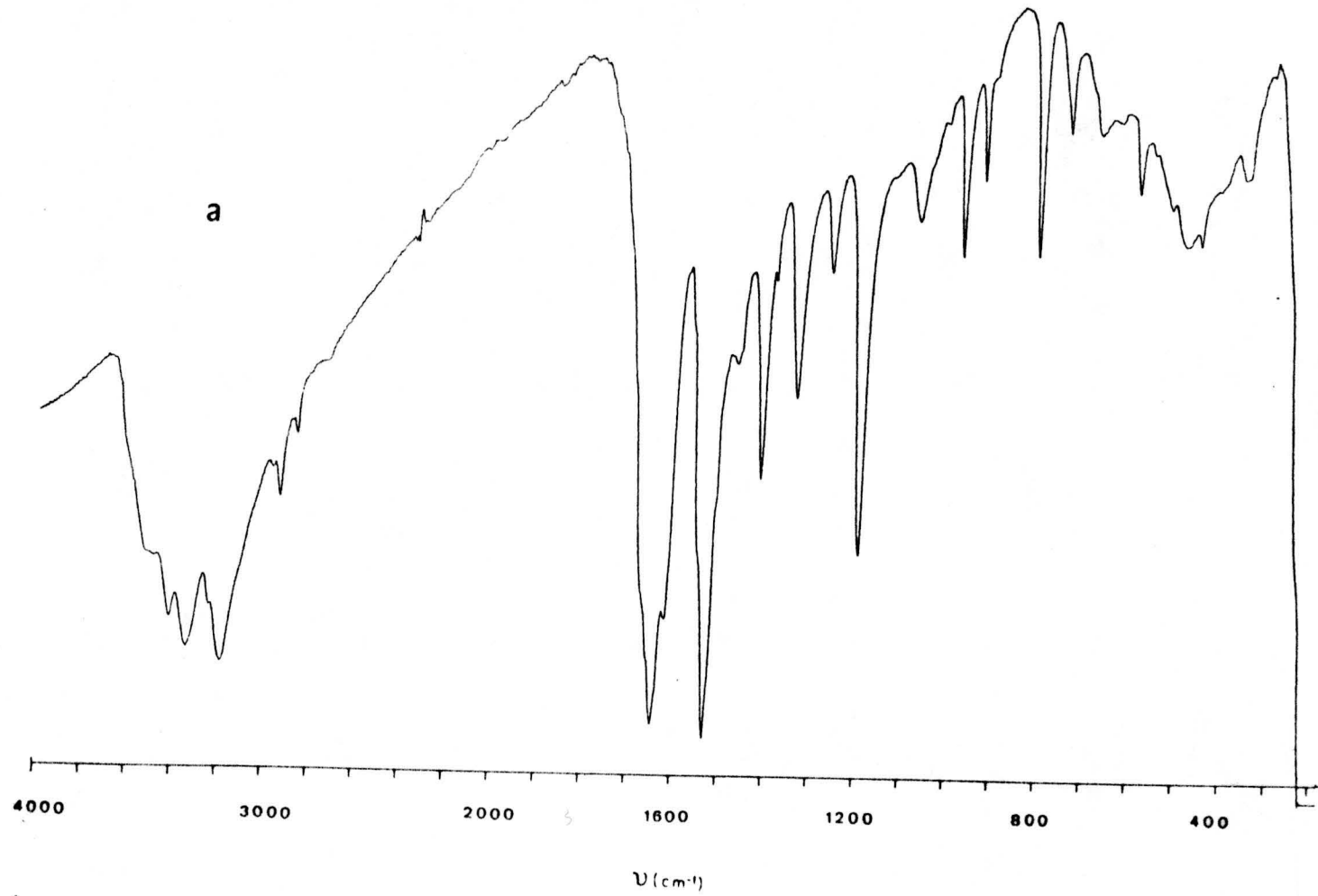


FIGURA 4.30.-  $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

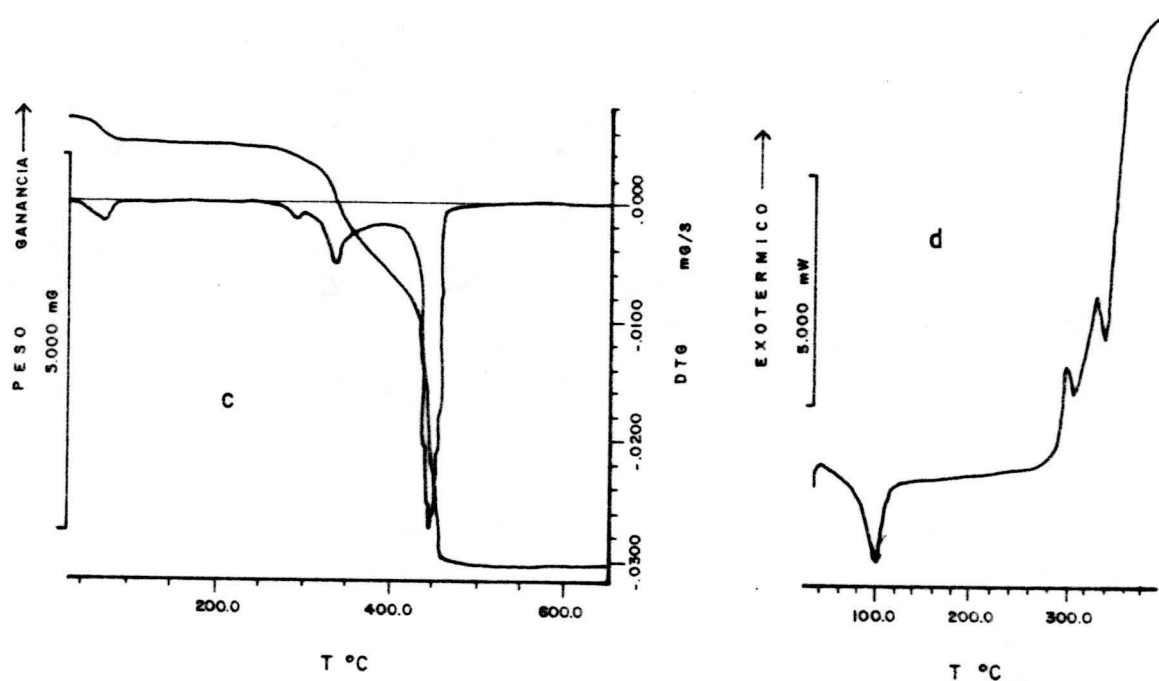
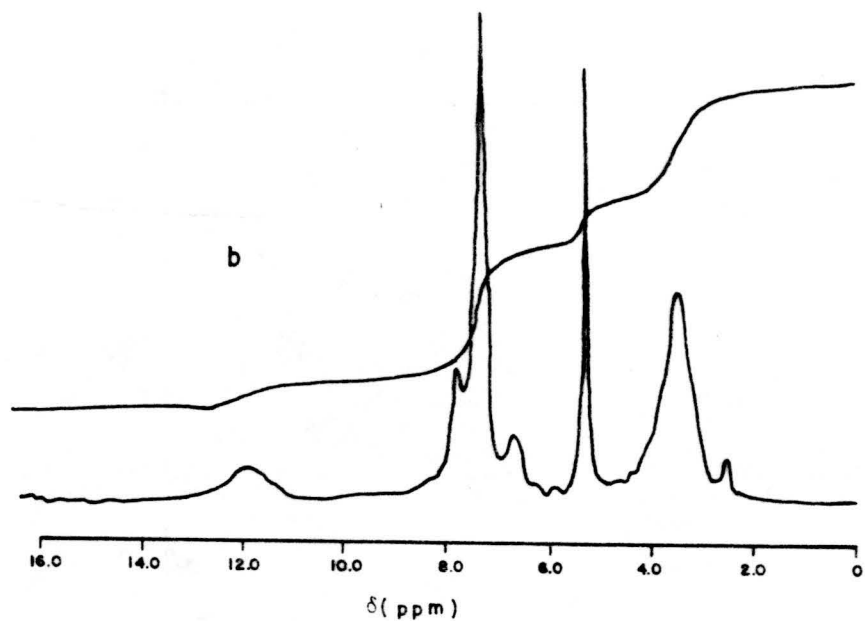


FIGURA 4.30(Cont.)-  $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN. c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

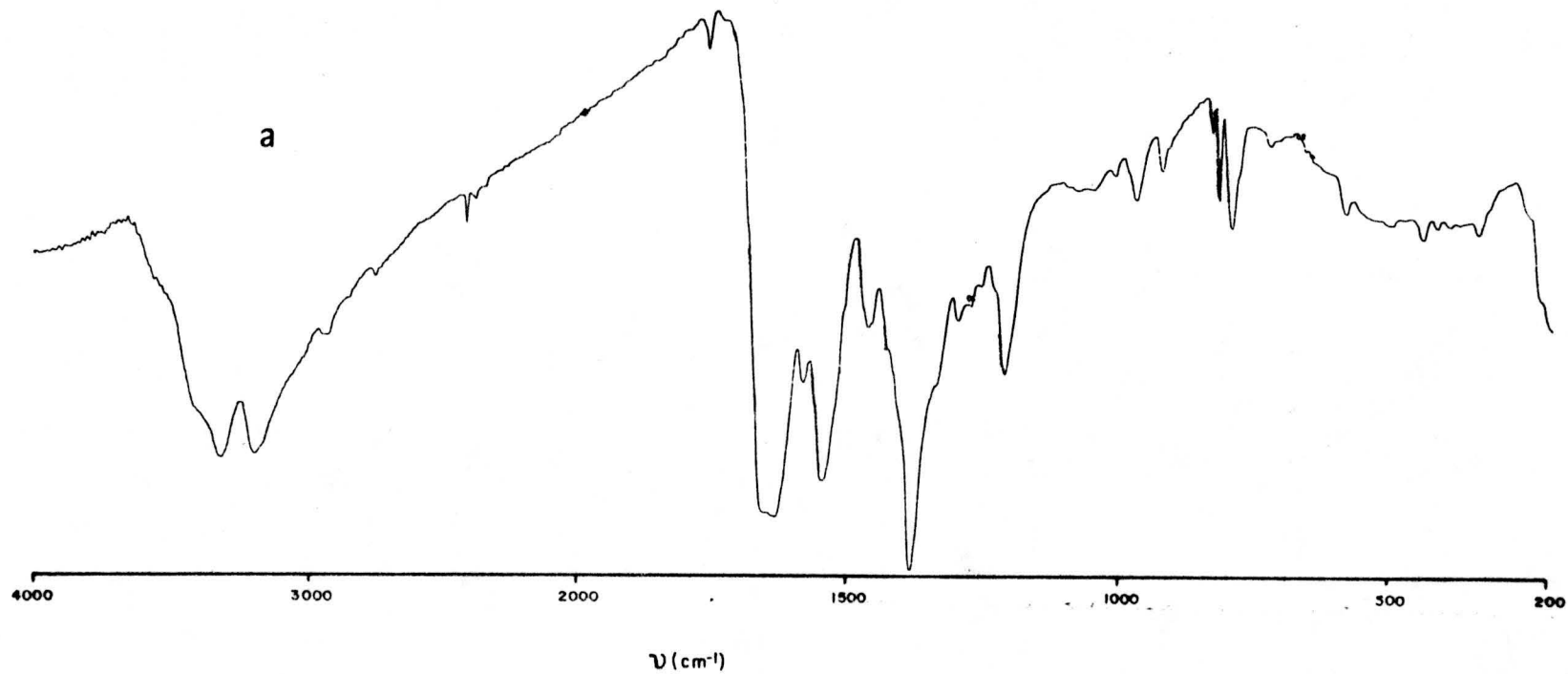


FIGURA 4.31.-  $\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.



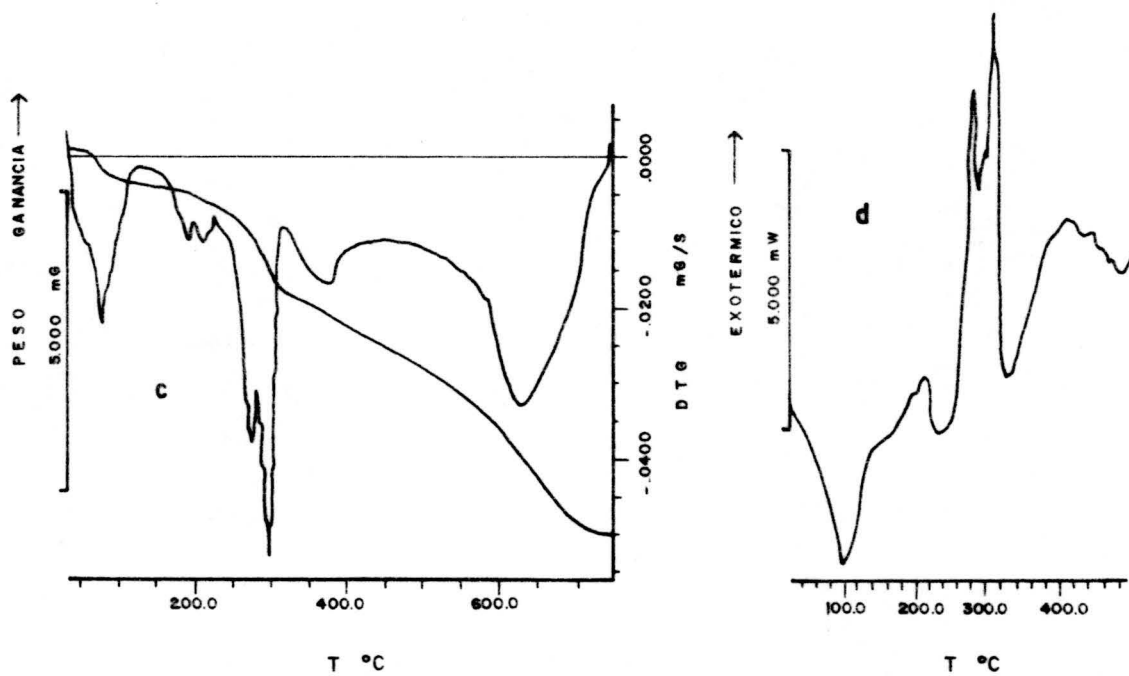
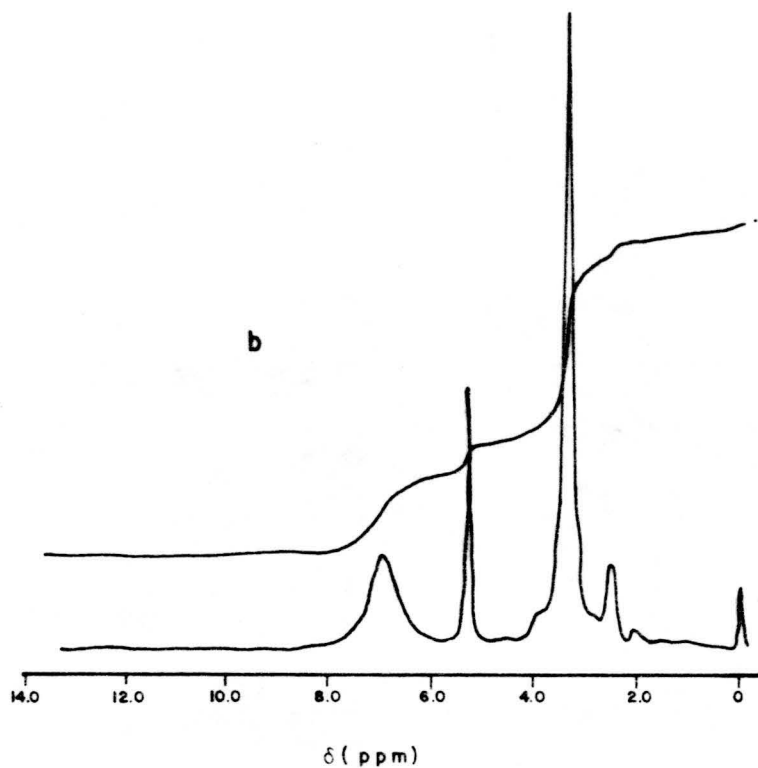


FIGURA 4.31. (Cont.)-  $\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN. c) Diagrama de T.G. d) Diagrama de C.D.S.

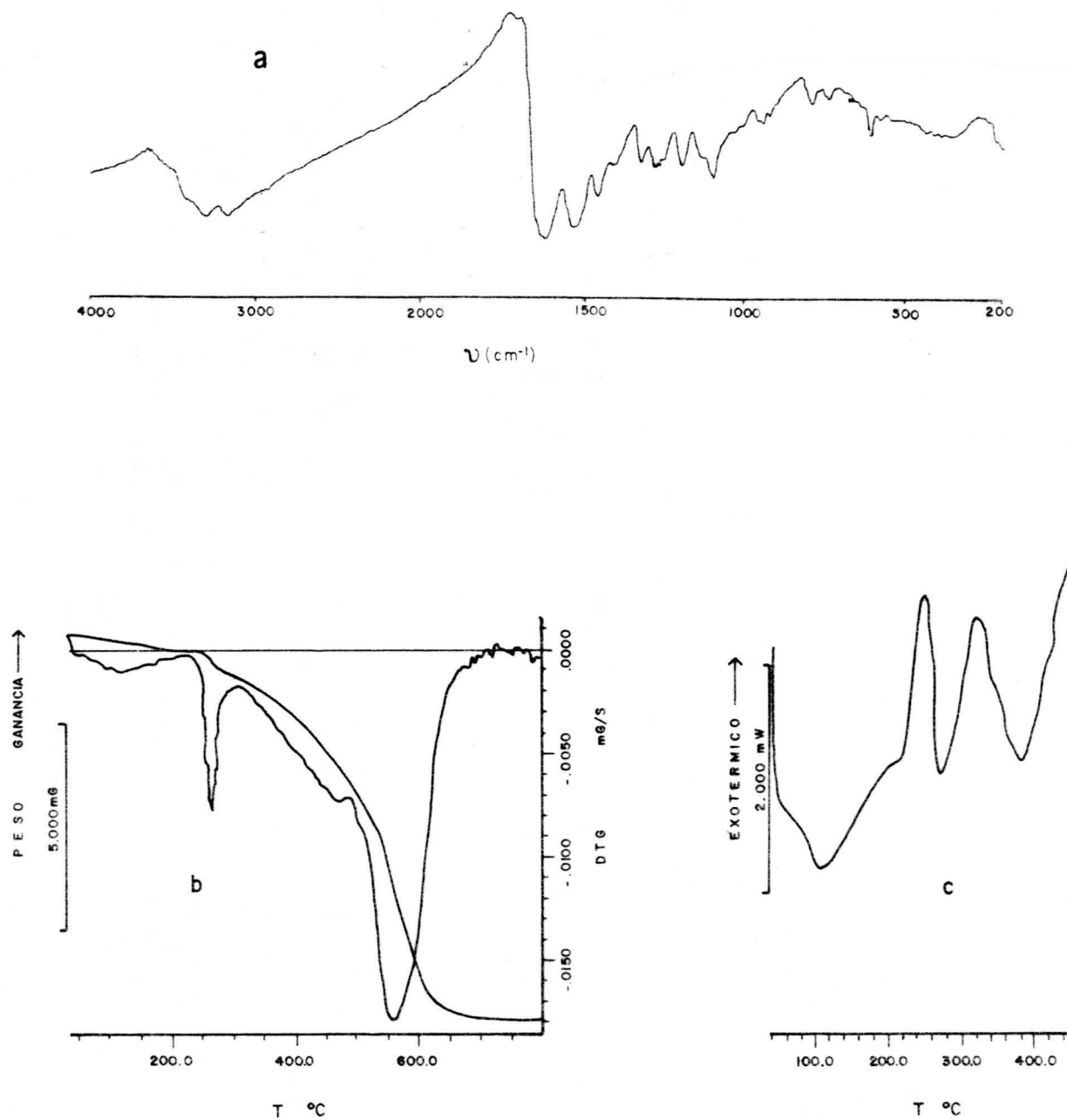


FIGURA 4.32.-  $\text{Au}(\text{DATP}^-)\text{Cl}_2$ . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

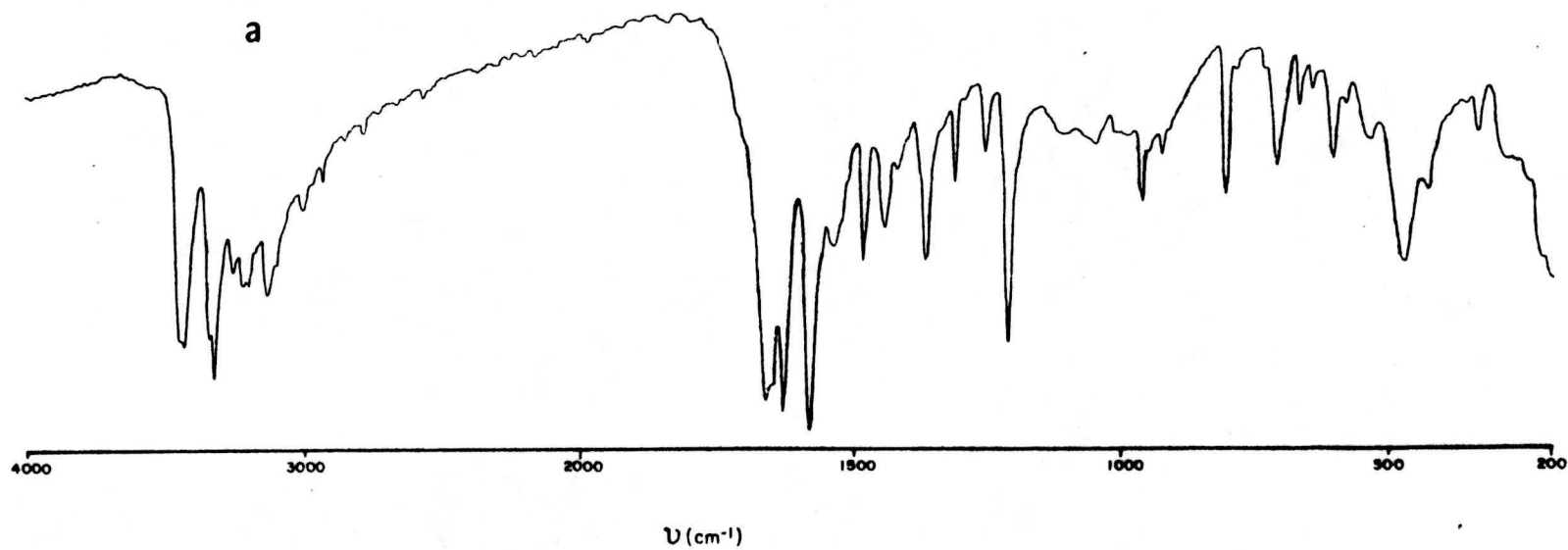


FIGURA 4.33.-  $\text{Zn(DAMTPH)}_2\text{Cl}_4$ . a) Espectro I.R.

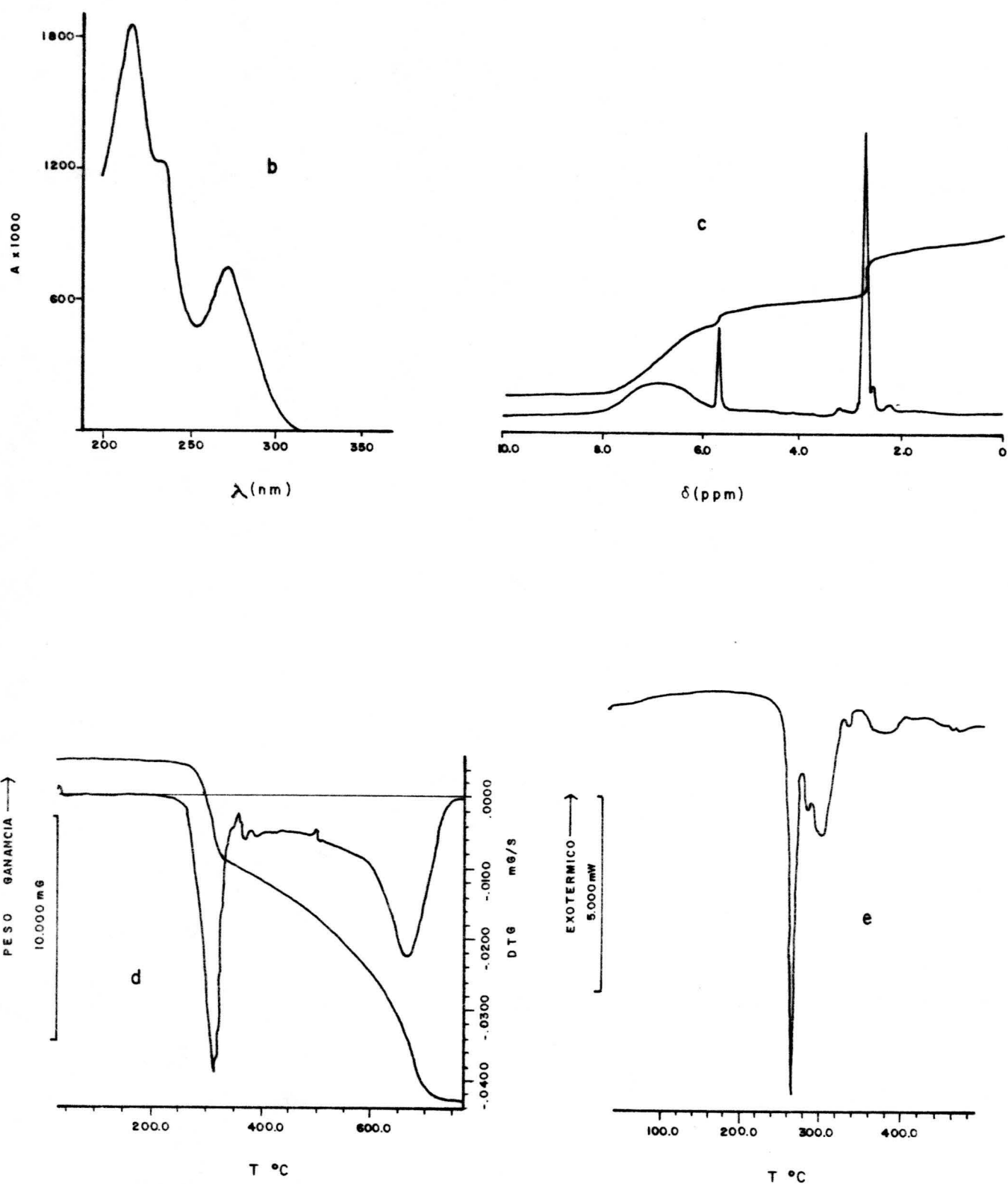


FIGURA 4.33. (Cont.)-  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$ . b) Espectro ultravioleta; c) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

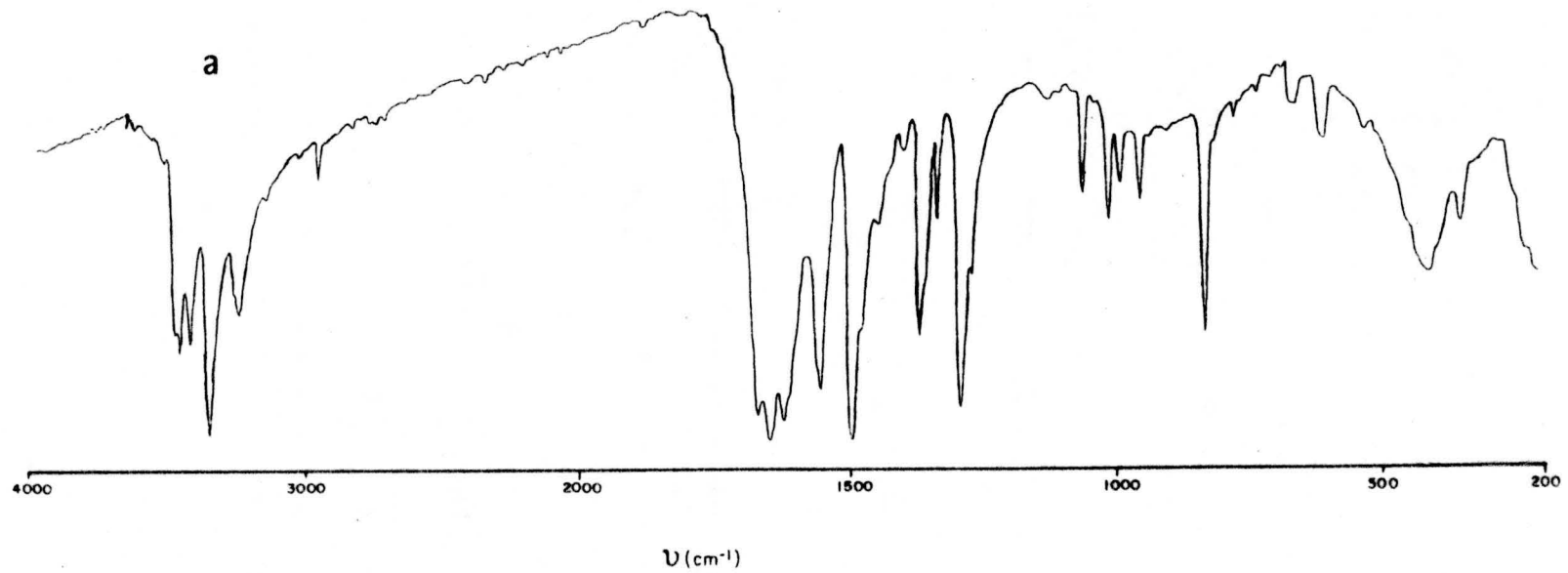


FIGURA 4.34.- $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$ . a) Espectro I.R.

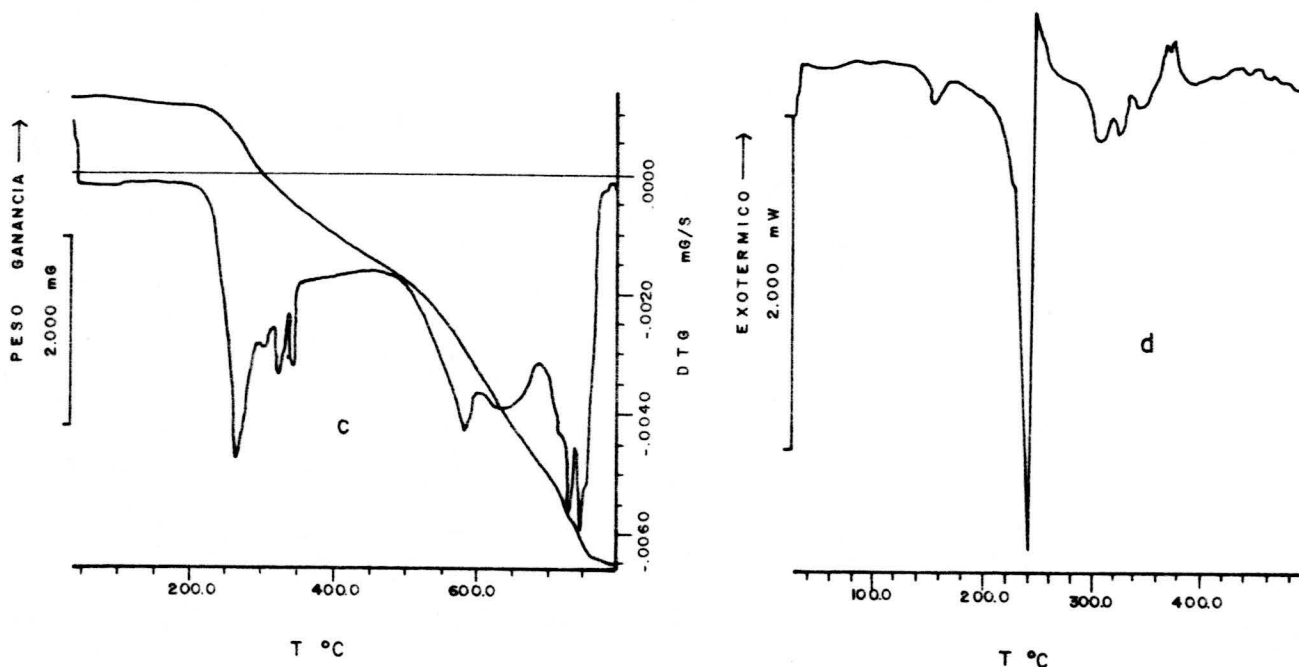
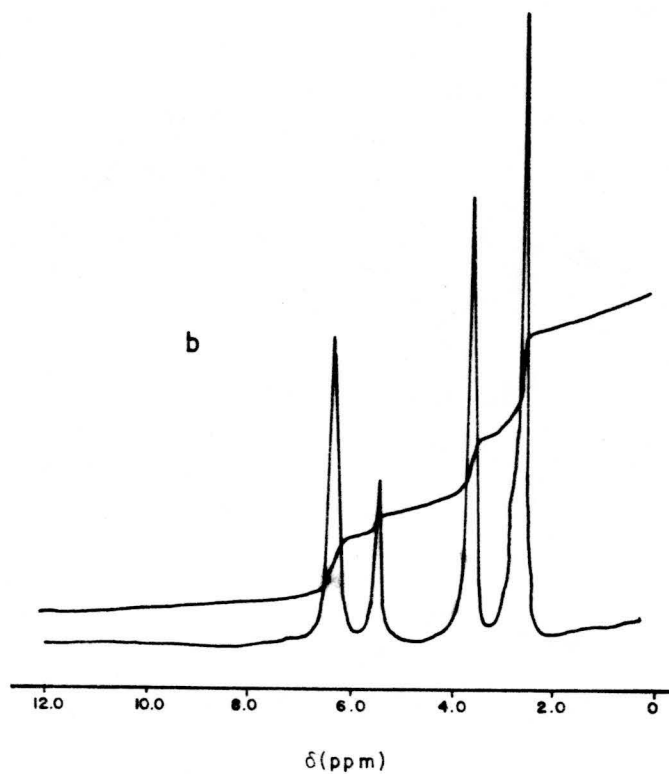


FIGURA 4.34. (cont.) -  $\text{Cd}(\text{DAMP}^-)\text{Cl}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

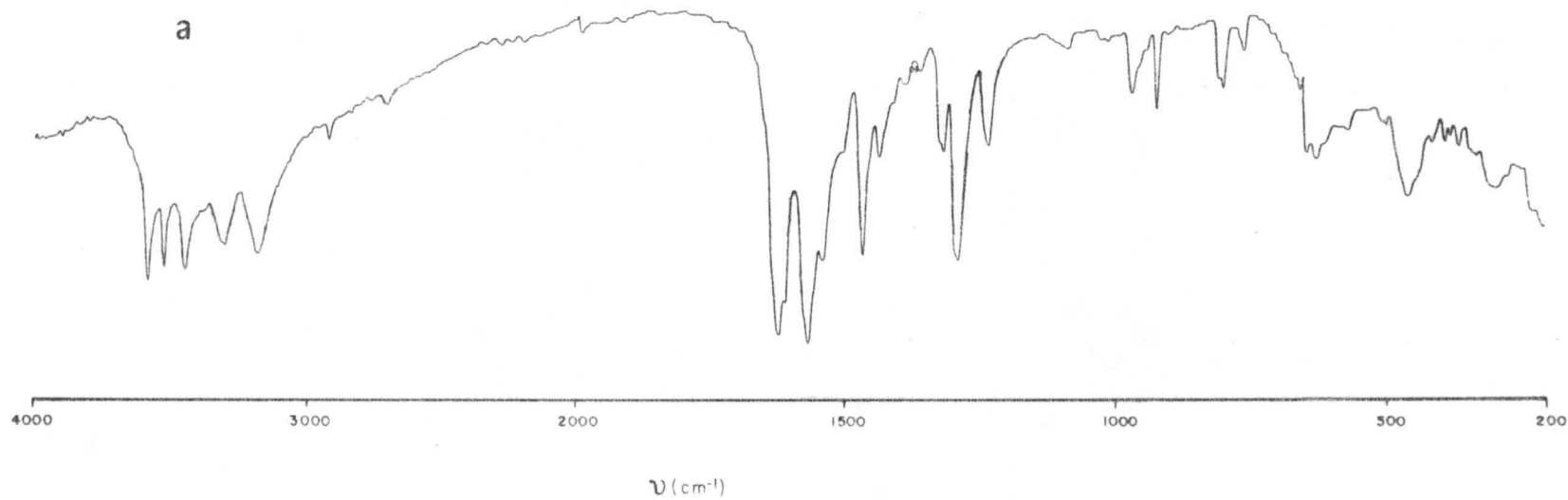


FIGURA 4.35.-  $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_6$ . a) Espectro I.R.

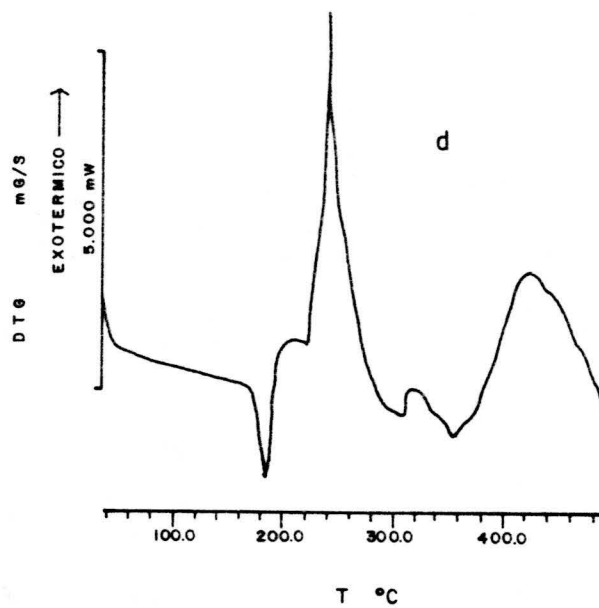
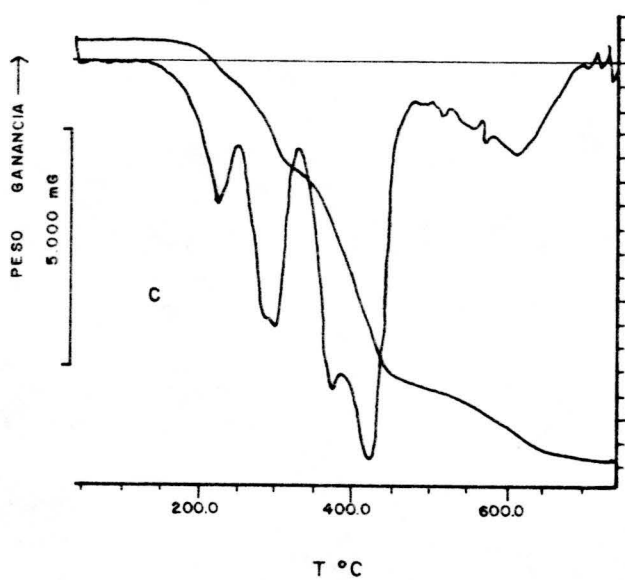
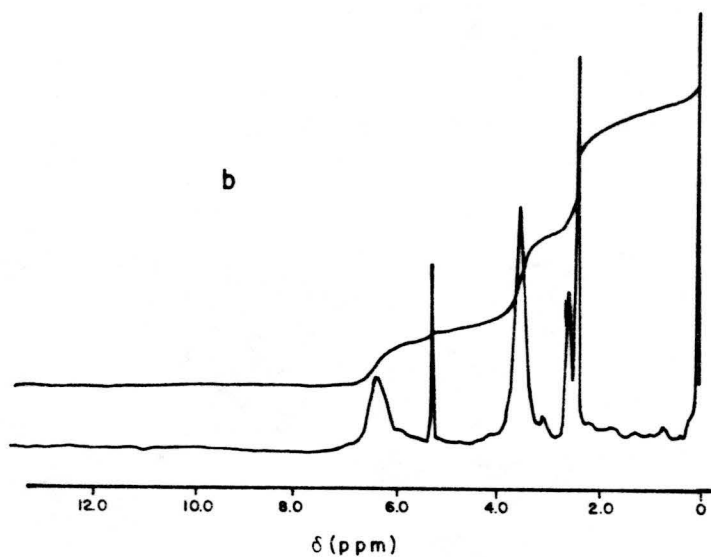


FIGURA 4.35. (Cont.)-  $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_6$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.



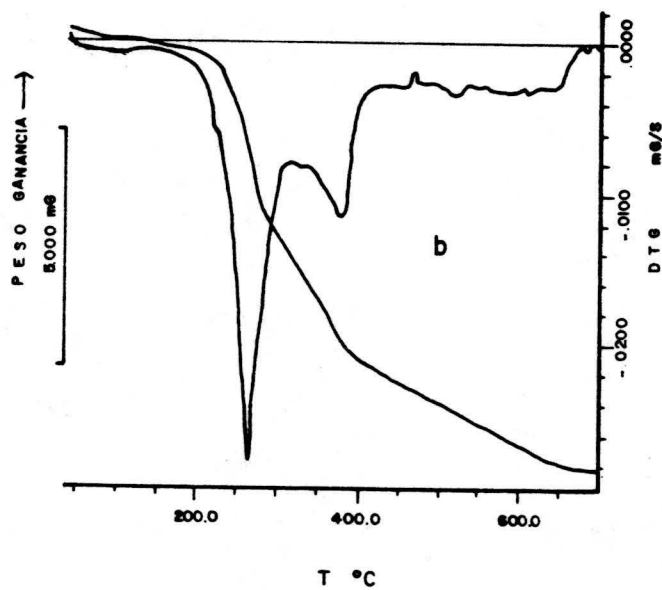
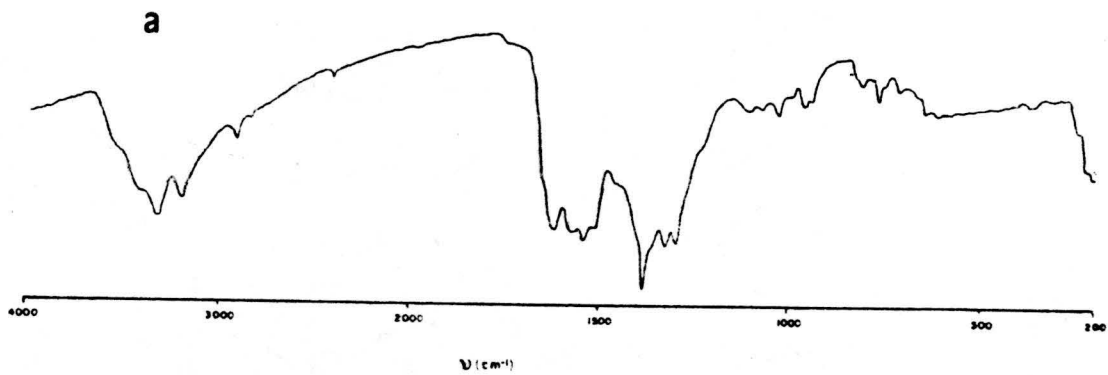


FIGURA 4.36.-  $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2(\text{NO}_3)_3$ . a)Espectro I.R.; b)Diagrama de T.G.

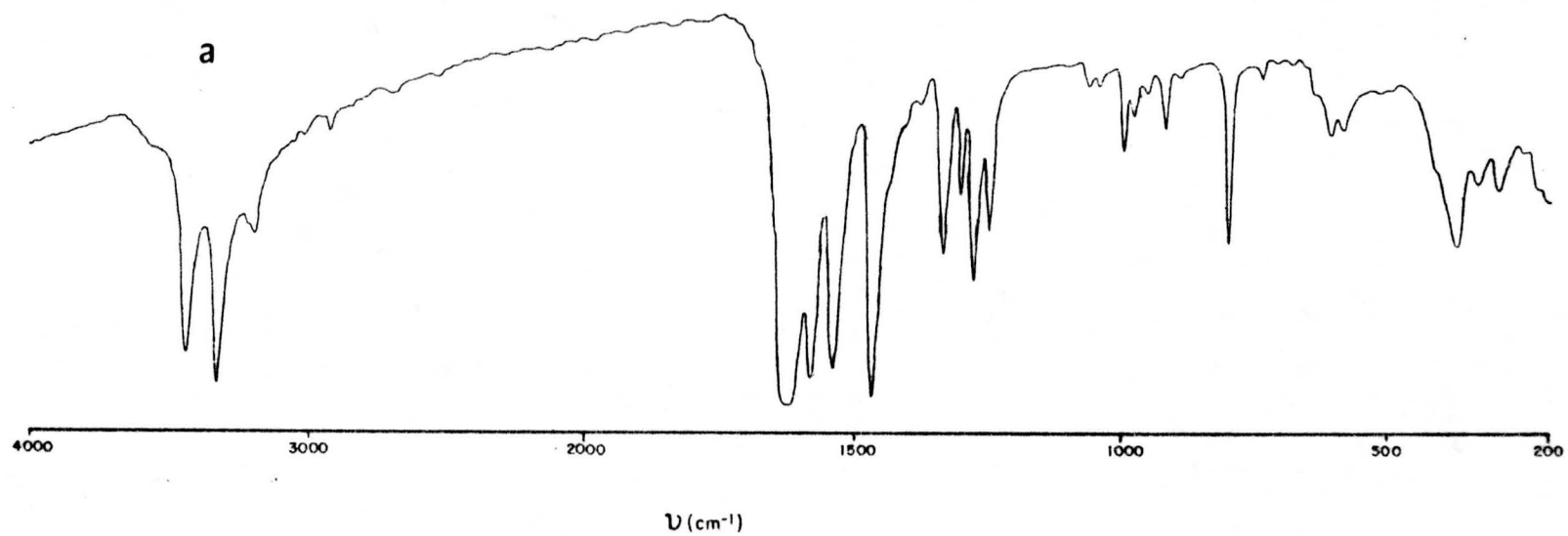


FIGURA 4.37.-  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$ . a) Espectro I.R.

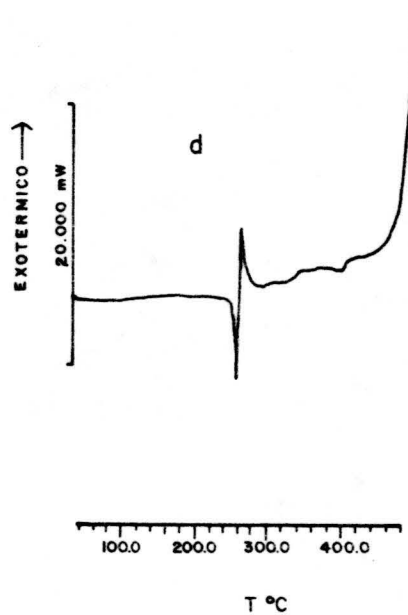
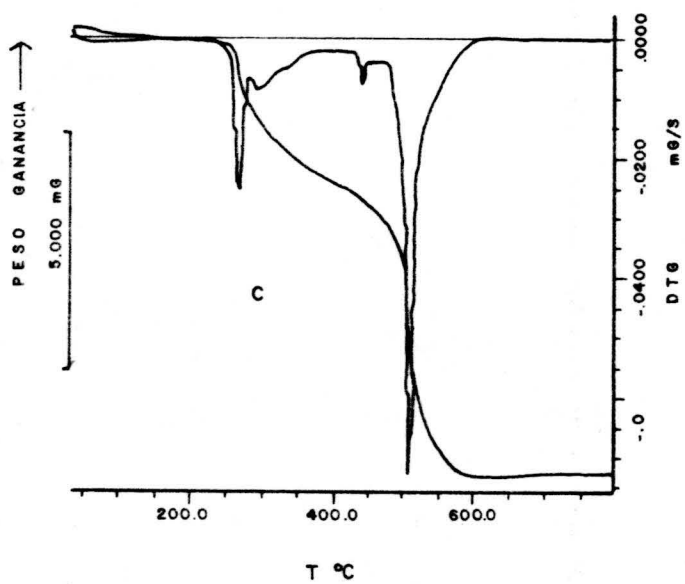
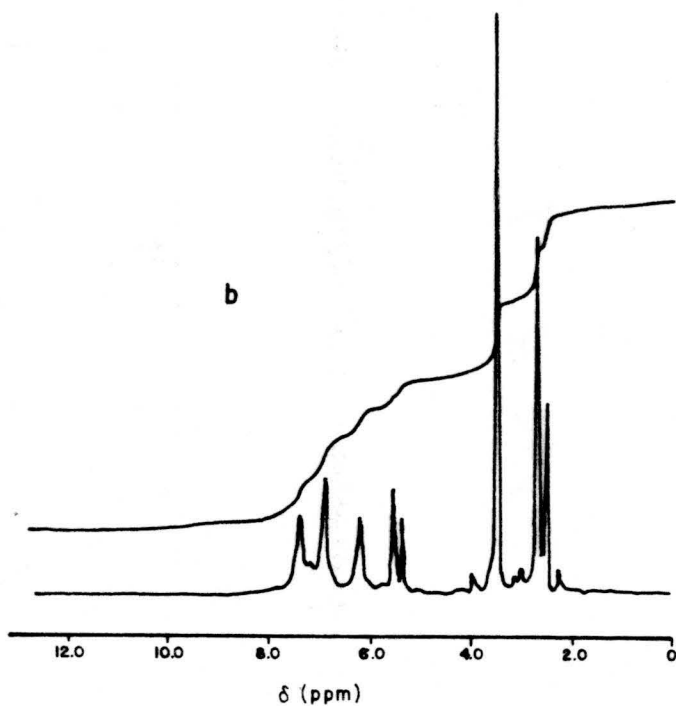


FIGURA 4.37 (Cont.)-  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

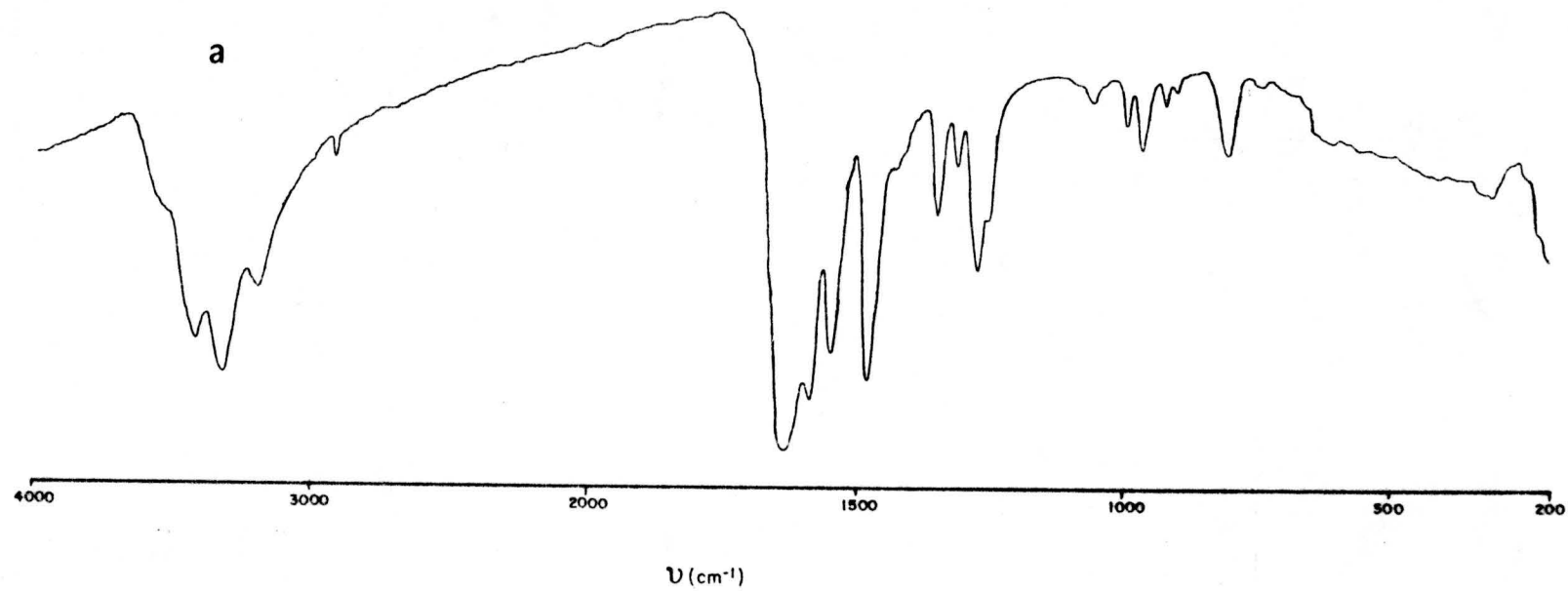


FIGURA 4.38.-  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

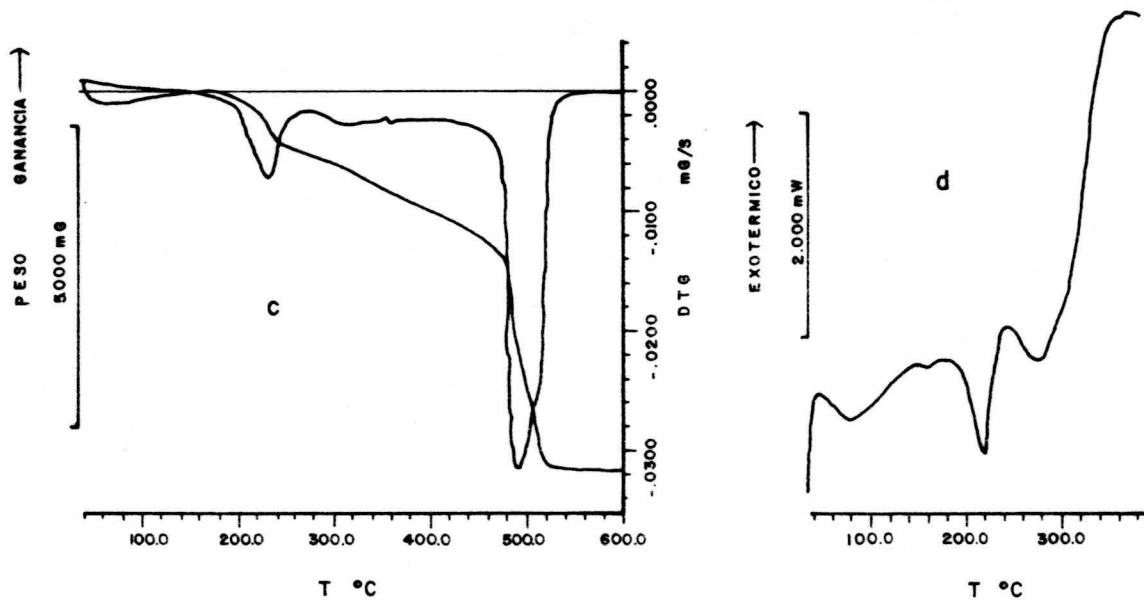
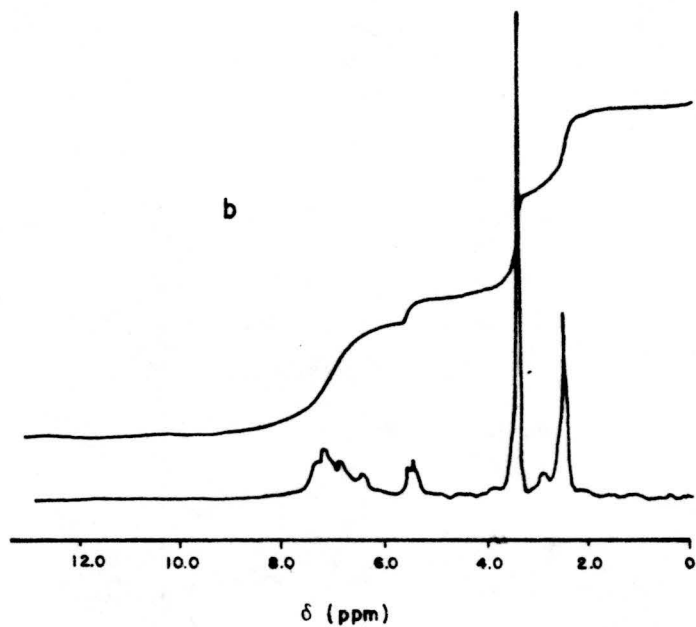


FIGURA 4.38. (Cont.)-  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

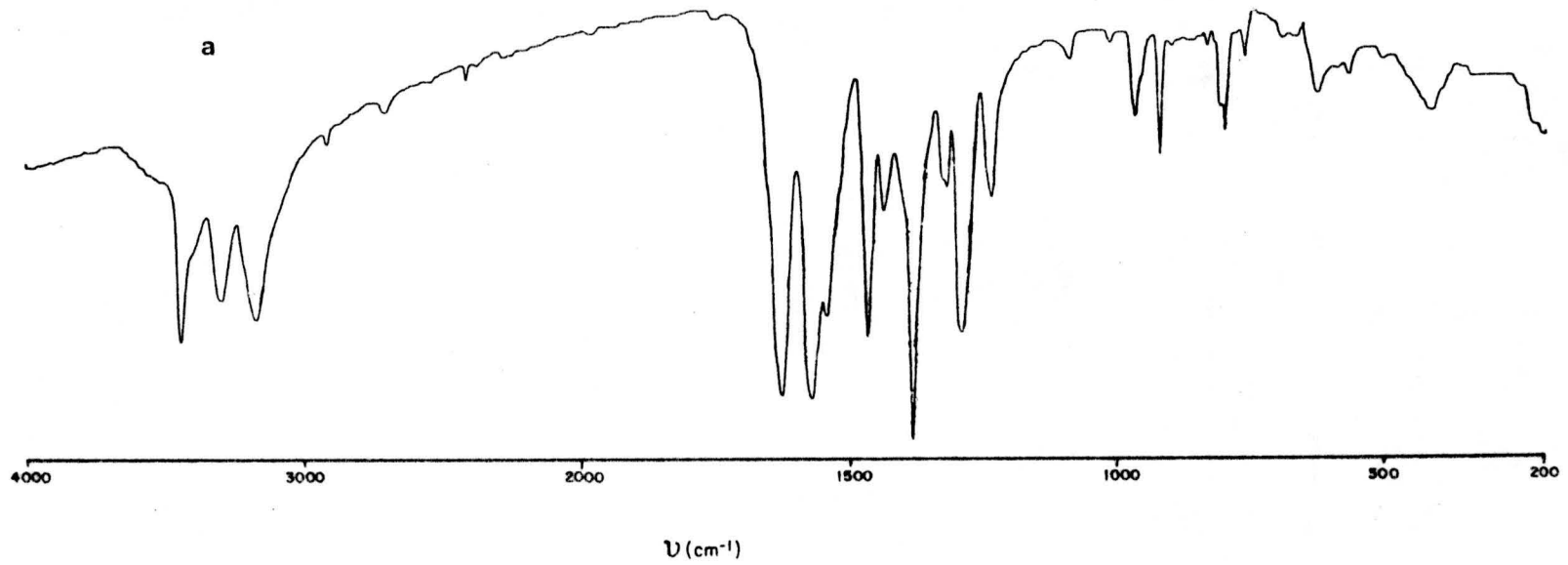


FIGURA 4.39.-  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

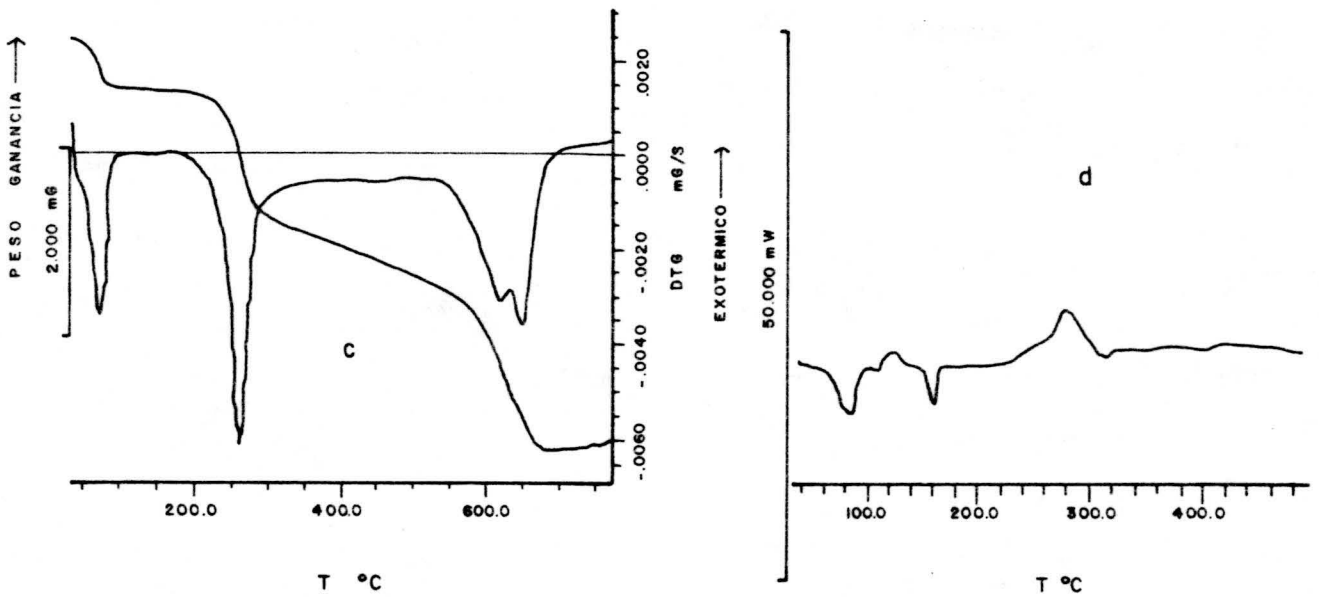
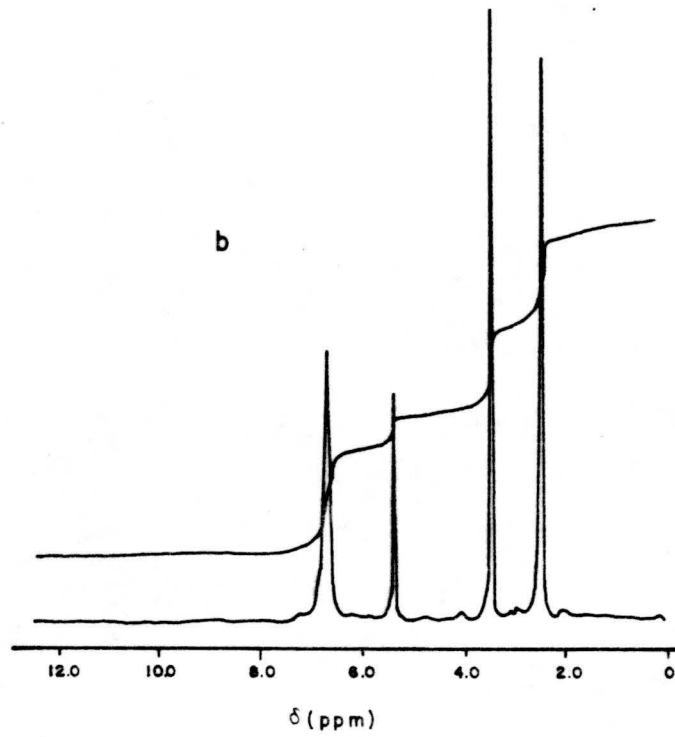


FIGURA 4.39. (Cont.)-  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

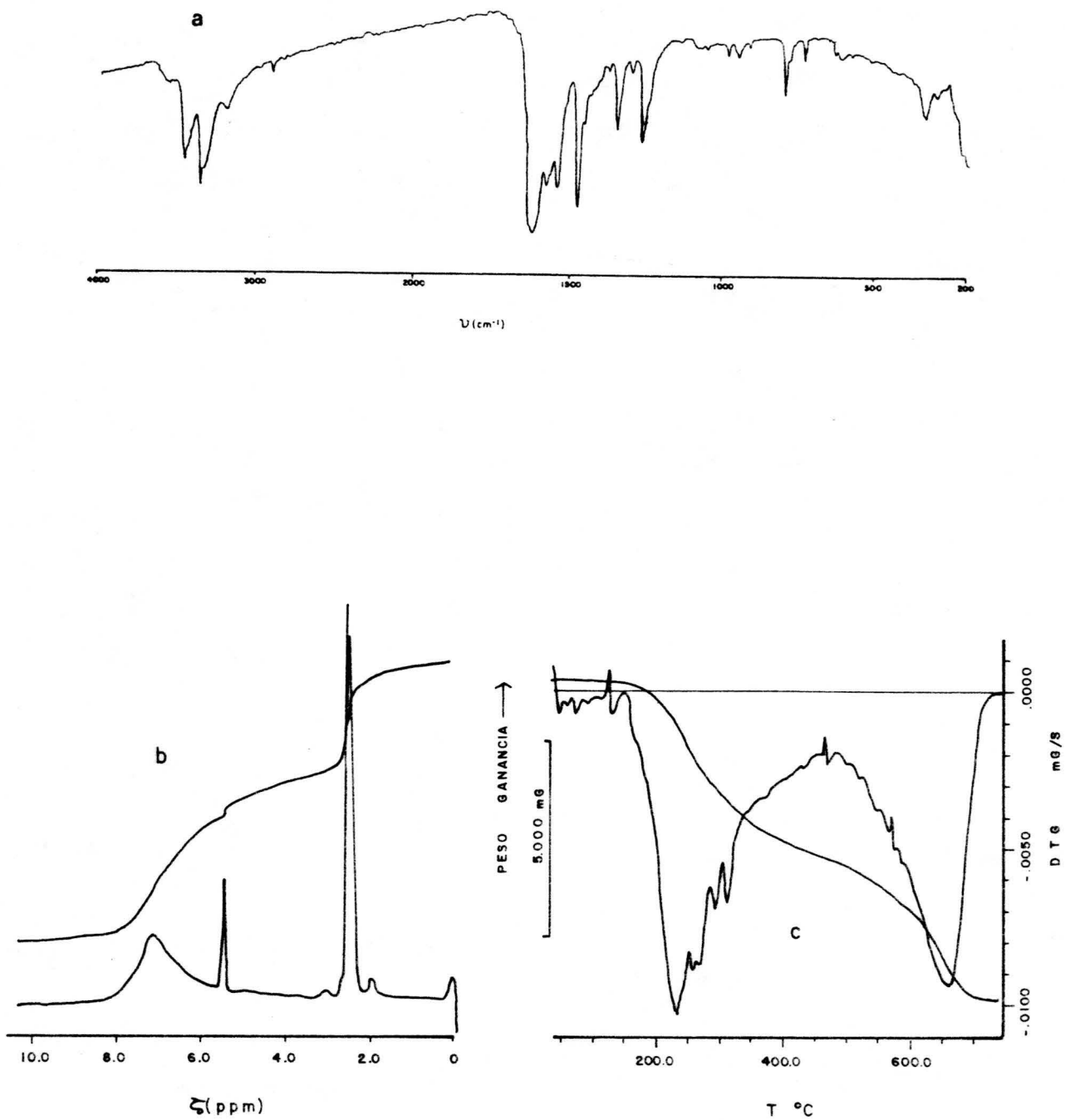


FIGURA 4.40.-  $\text{Au}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}_2$ . a)Espectro I.R.; b)Espectro de  $^1\text{H-RMN}$ ; c)Diagrama de T.G.



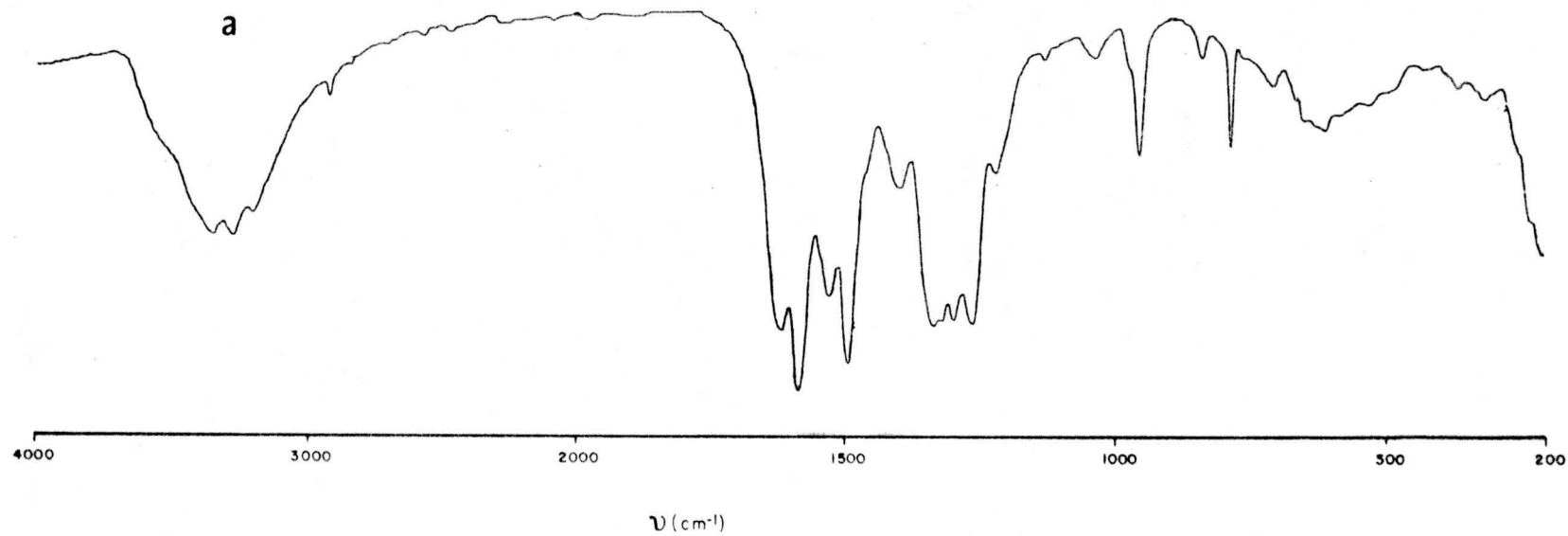


FIGURA 4.41.-  $\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$ . a) Espectro I.R.

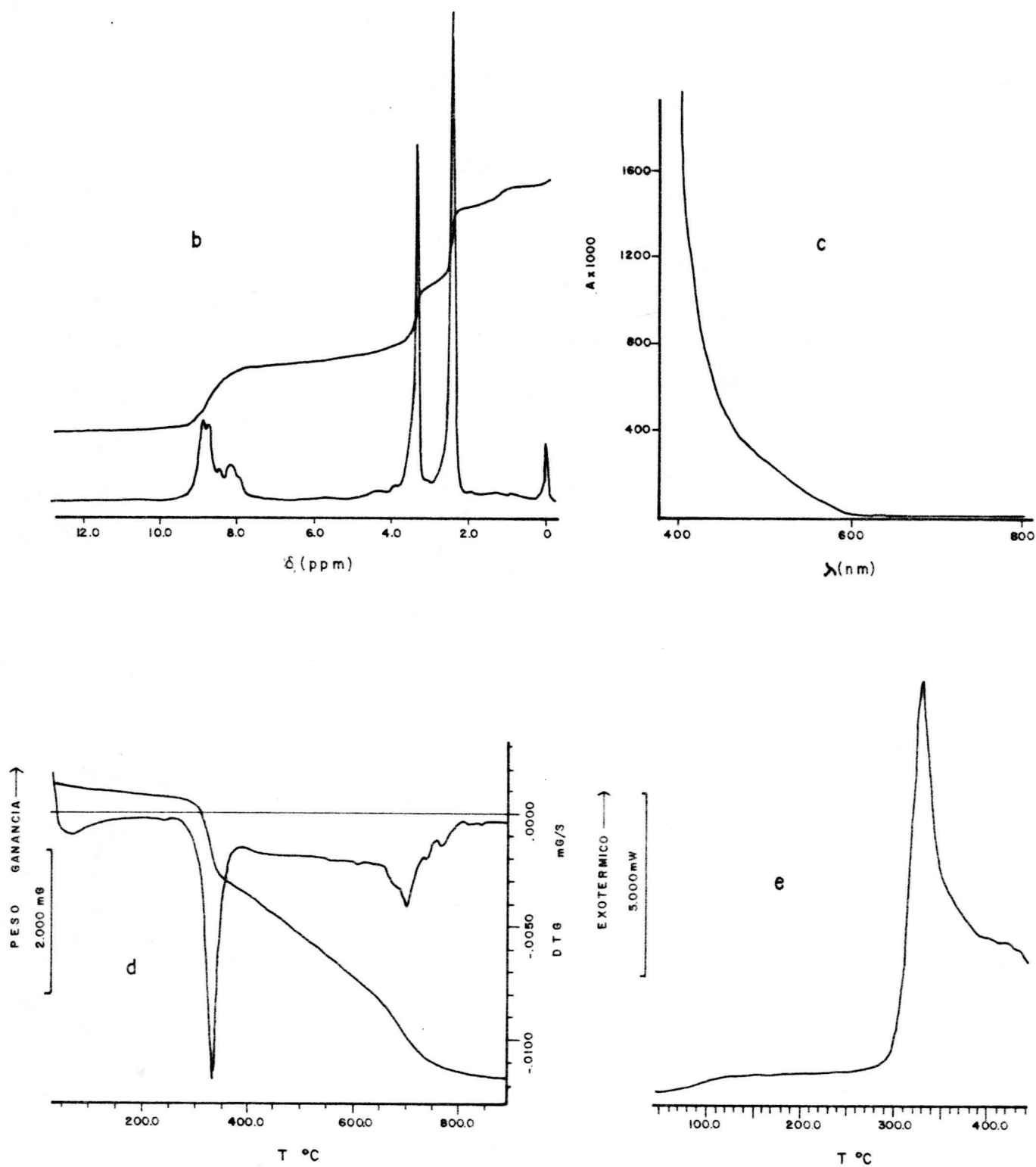


FIGURA 4.41. (Cont.) -  $\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Espectro visible; d) Diagrama de T.G.; e) Diagrama de C.D.S.

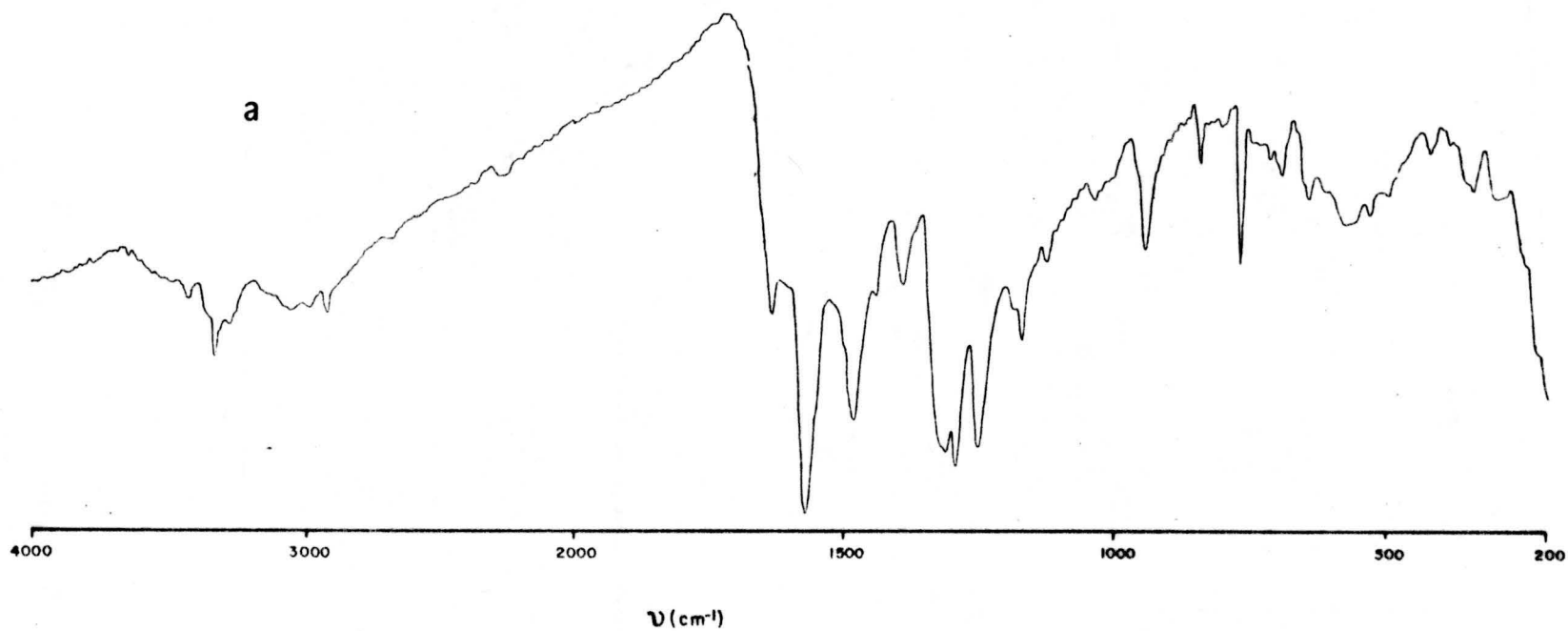


FIGURA 4.42.-  $\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2$ . a) Espectro I.R.

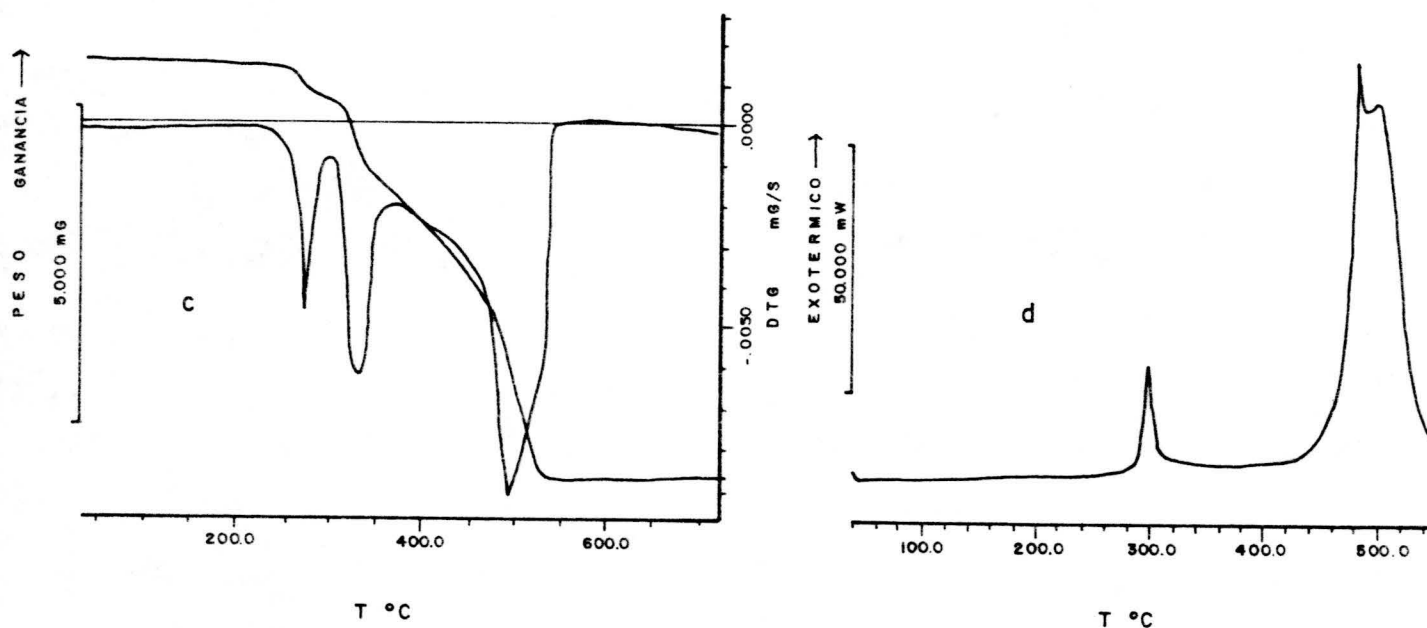
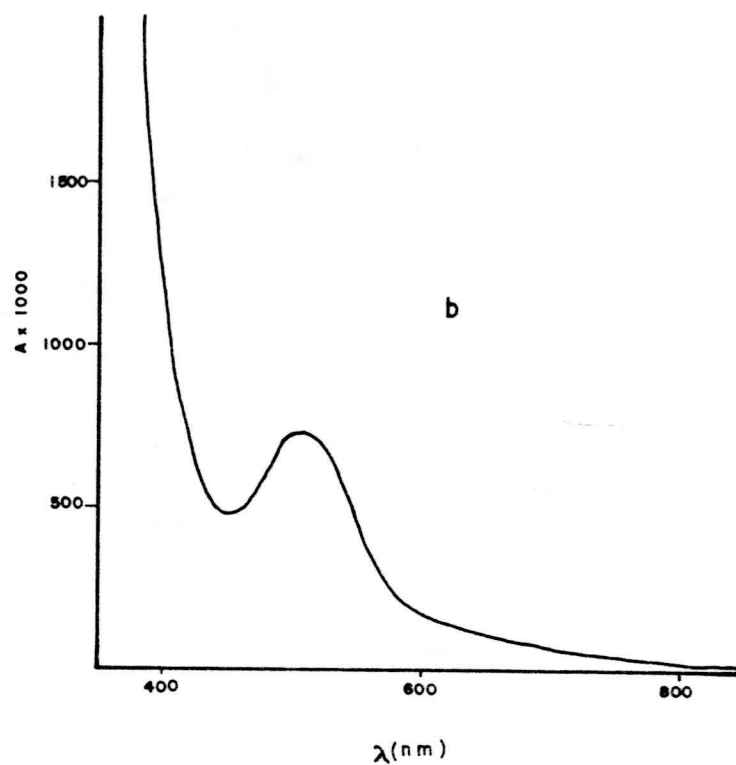


FIGURA 4.42. (Cont.)- Ni(DAMTNP)<sup>-</sup><sub>2</sub>. b) Espectro visible; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

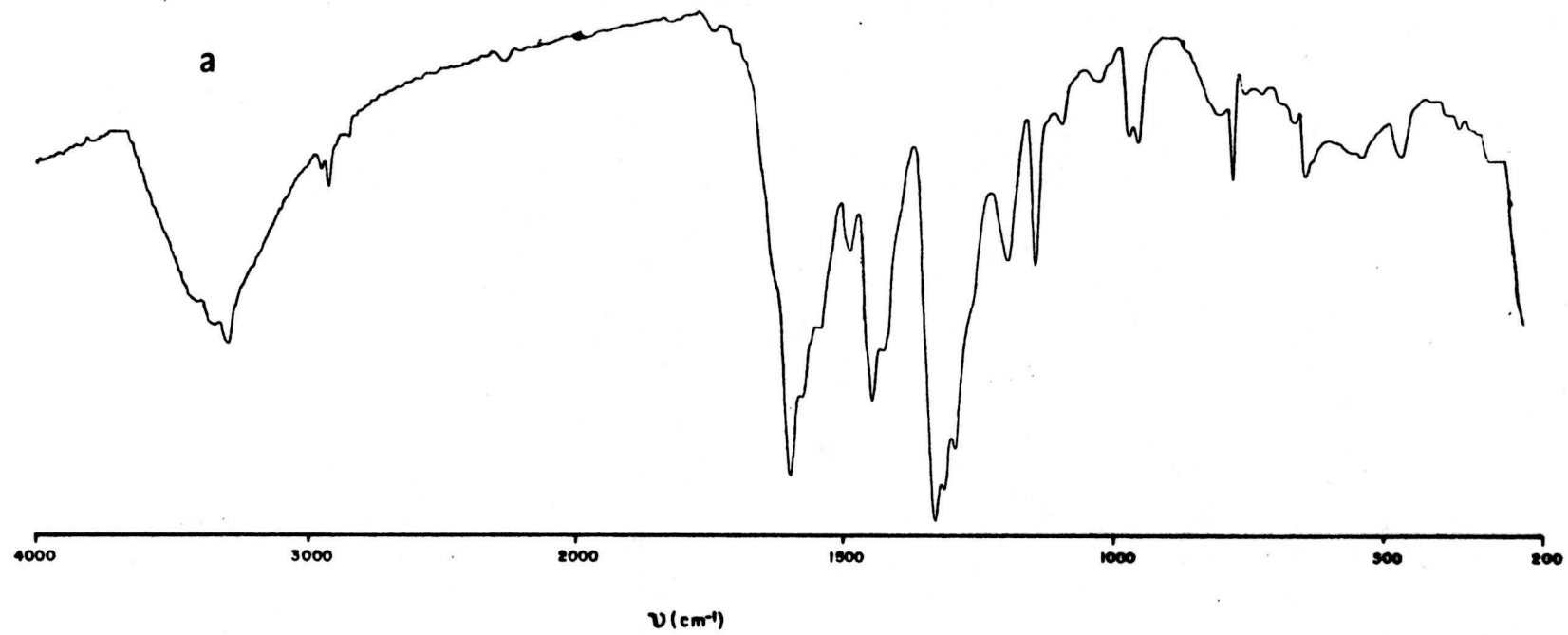


FIGURA 4.43.-  $\text{Cu}(\text{DAMTNP}^-)_2$ . a) Espectro I.R.

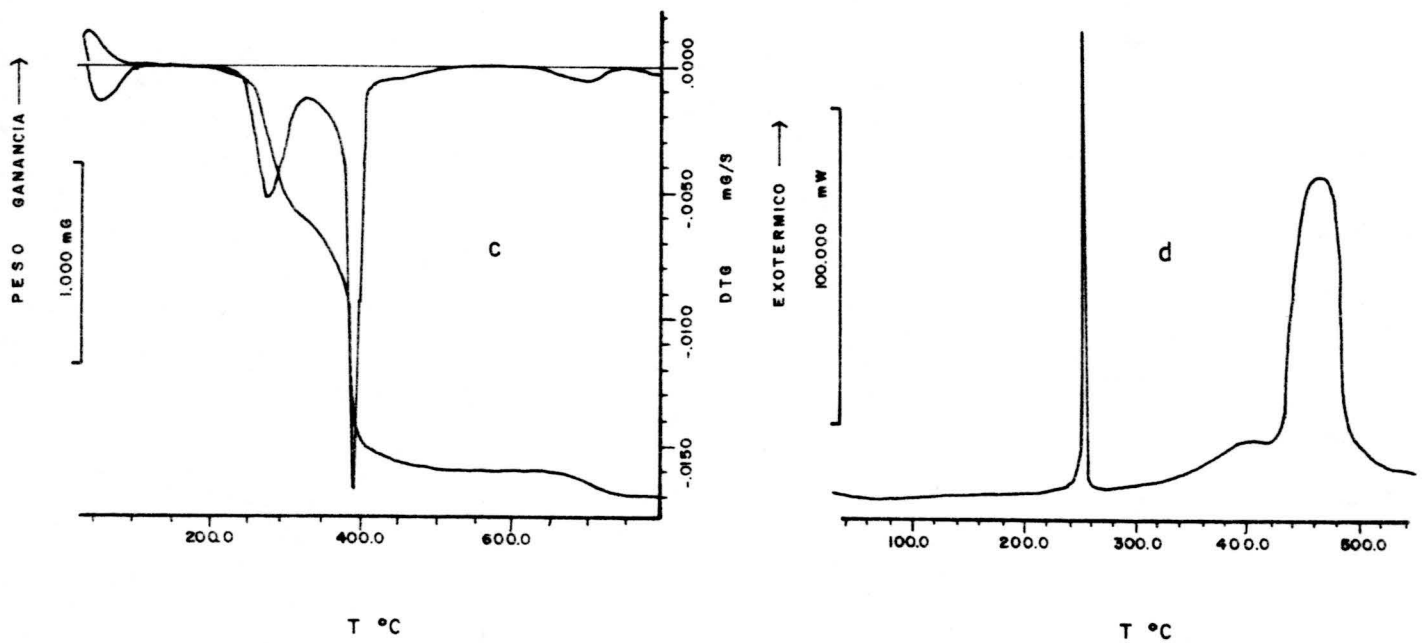
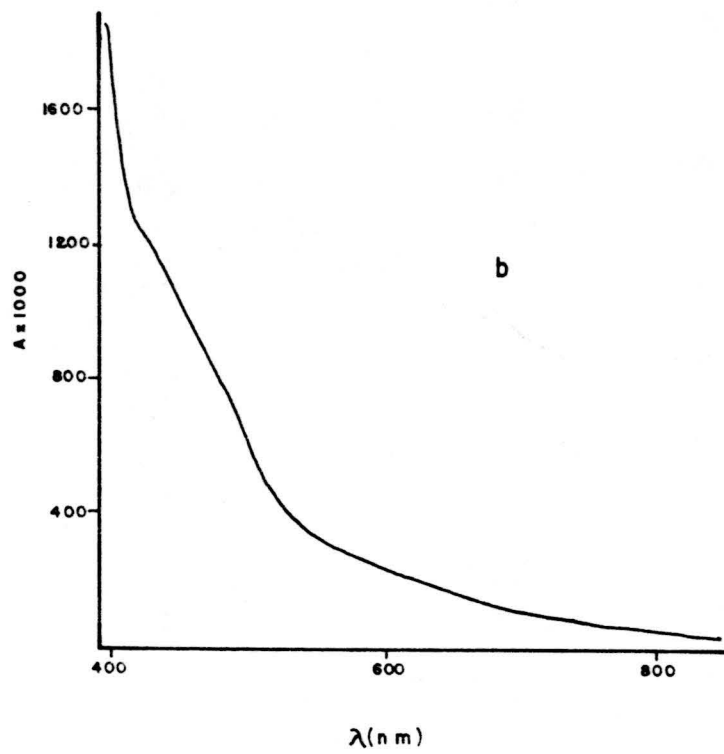


FIGURA 4.43. (Cont.) - Cu(DAMTNP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>. b) Espectro visible; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

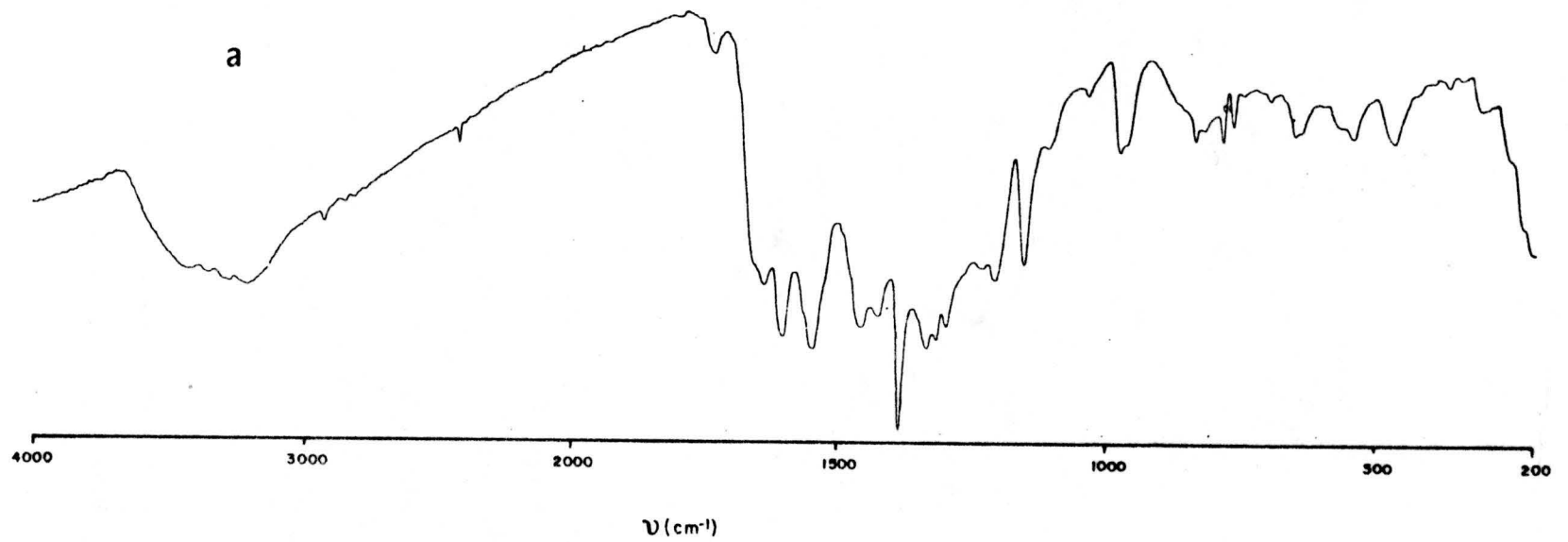


FIGURA 4.44.-  $\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$ . a) Espectro I.R.

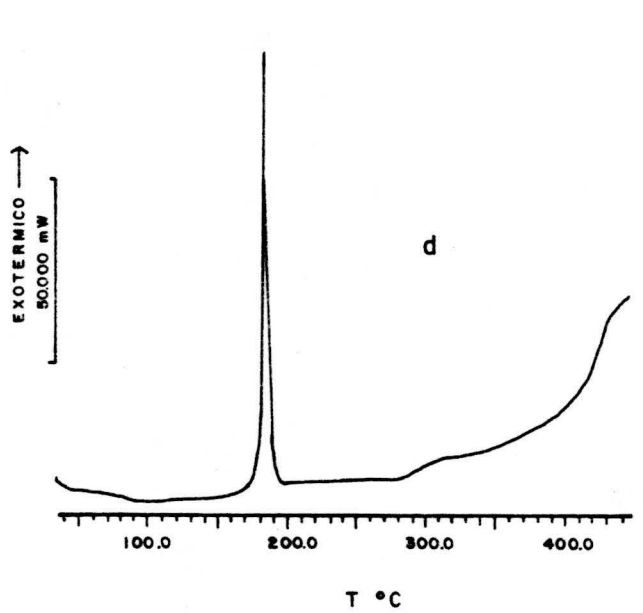
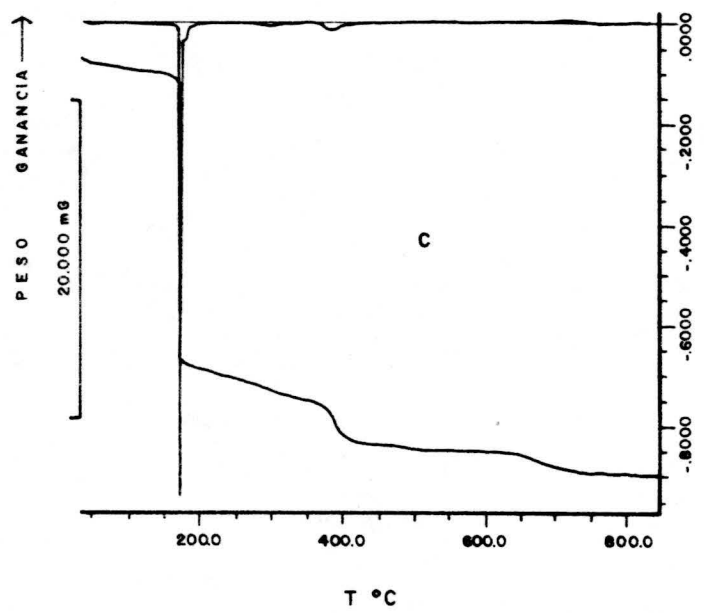
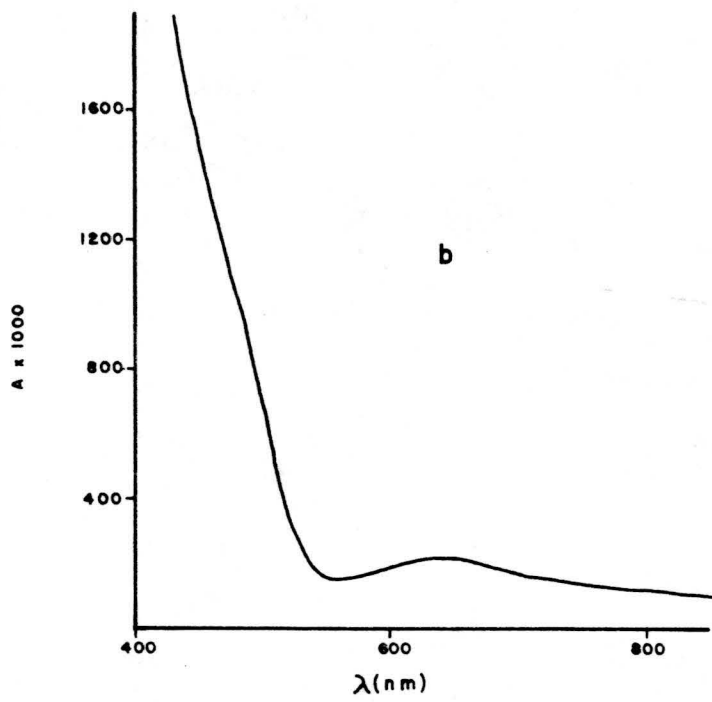


FIGURA 4.44. (Cont.) -  $\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$ . b) Espectro visible; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.



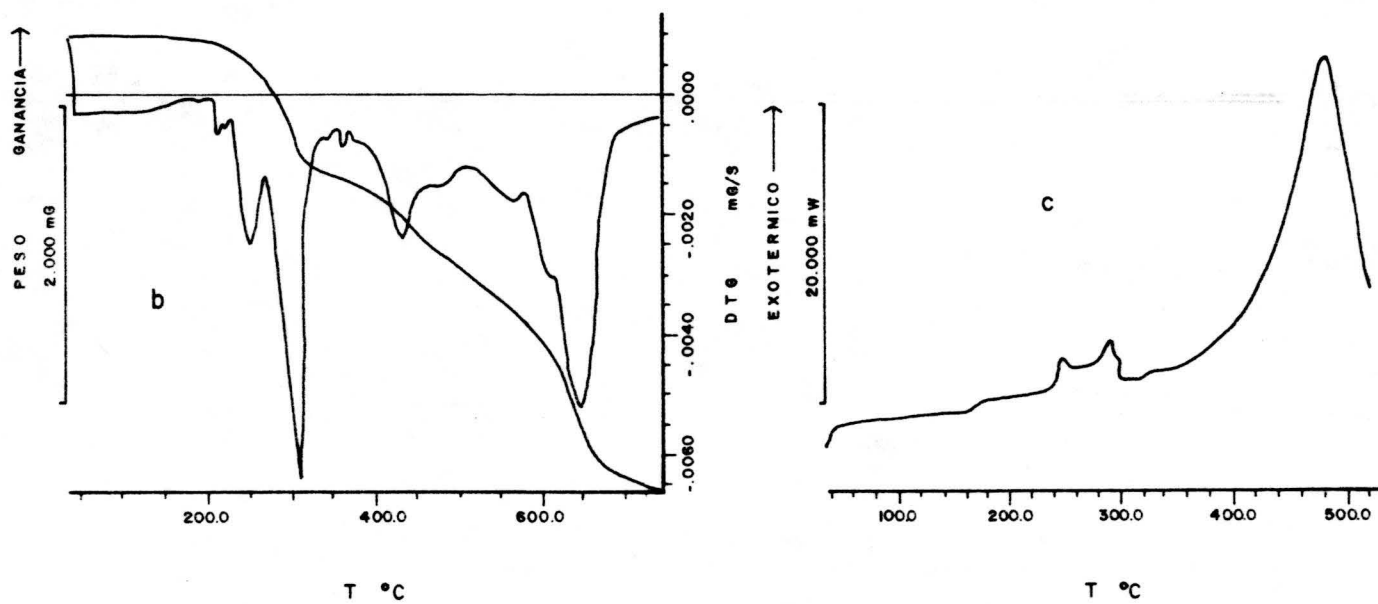
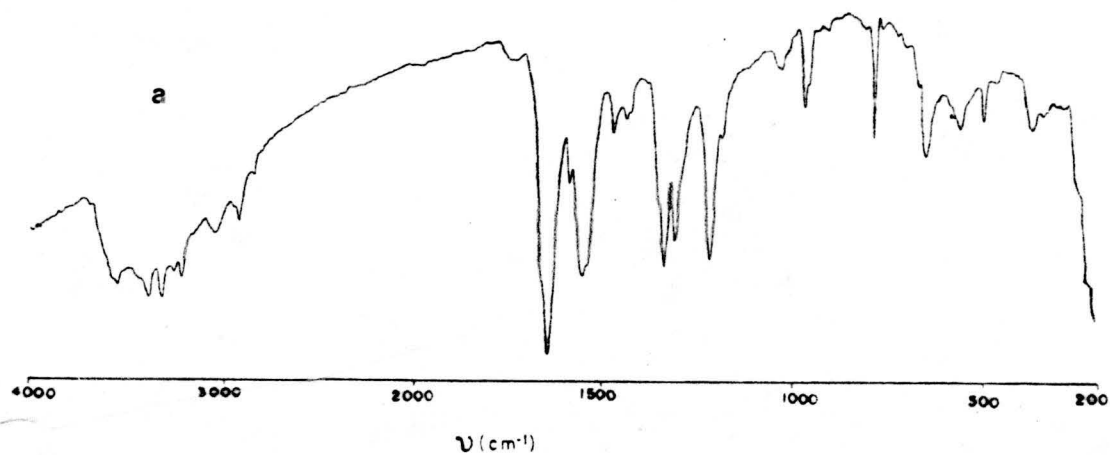


FIGURA 4.45.-  $\text{Cd}(\text{DAMTNP})\text{Cl}_2$ . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

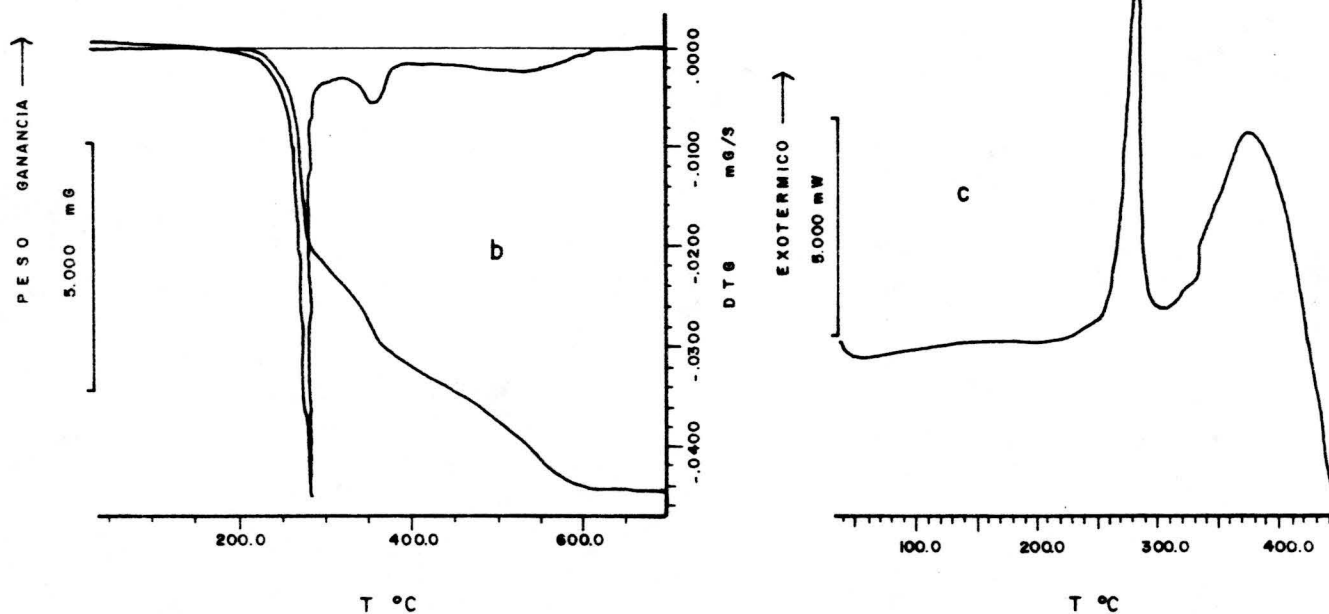
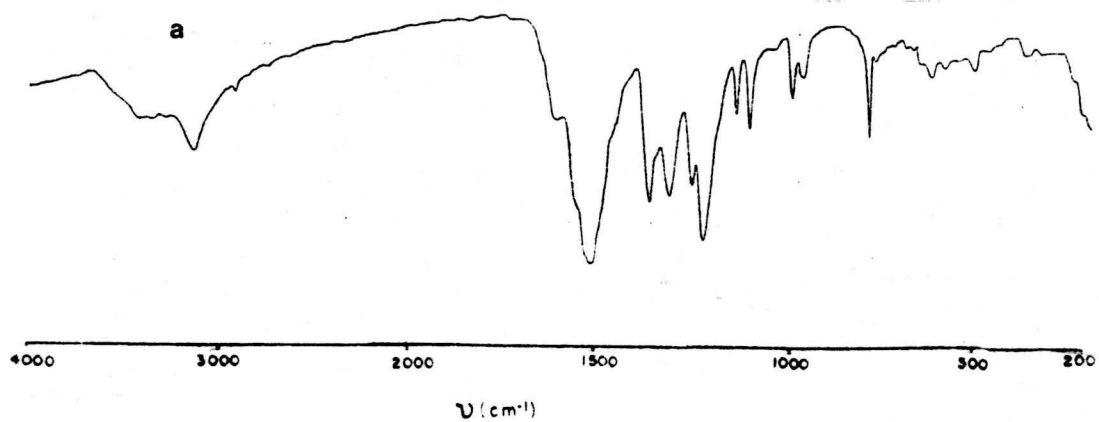


FIGURA 4.46.-  $\text{Hg}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

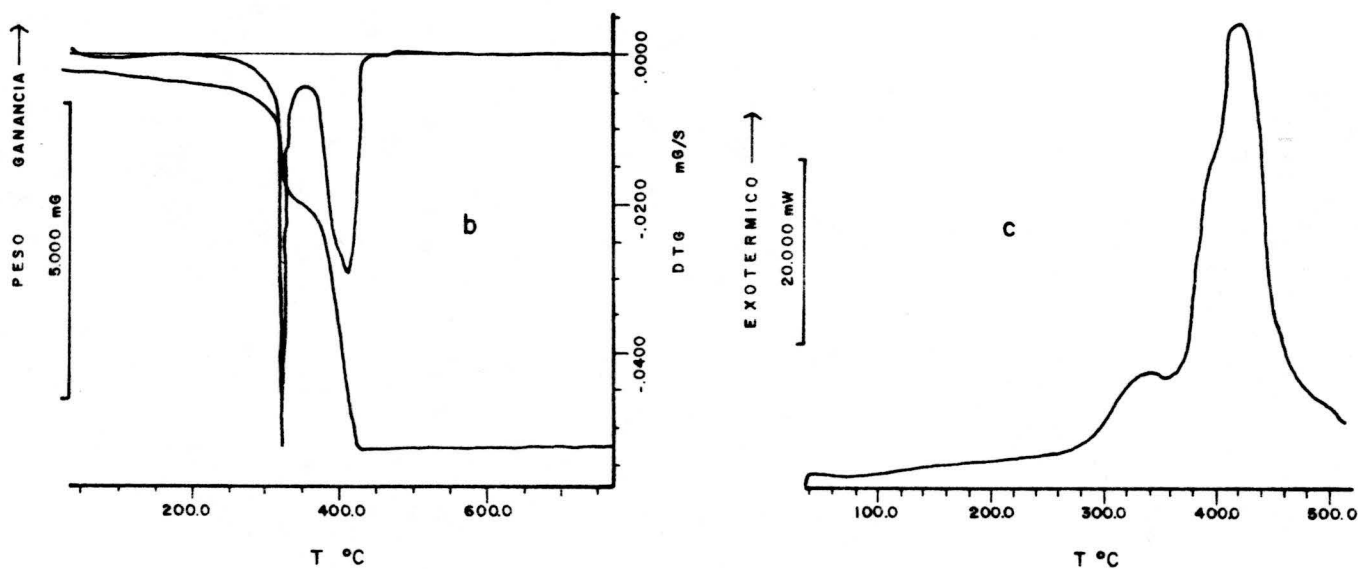
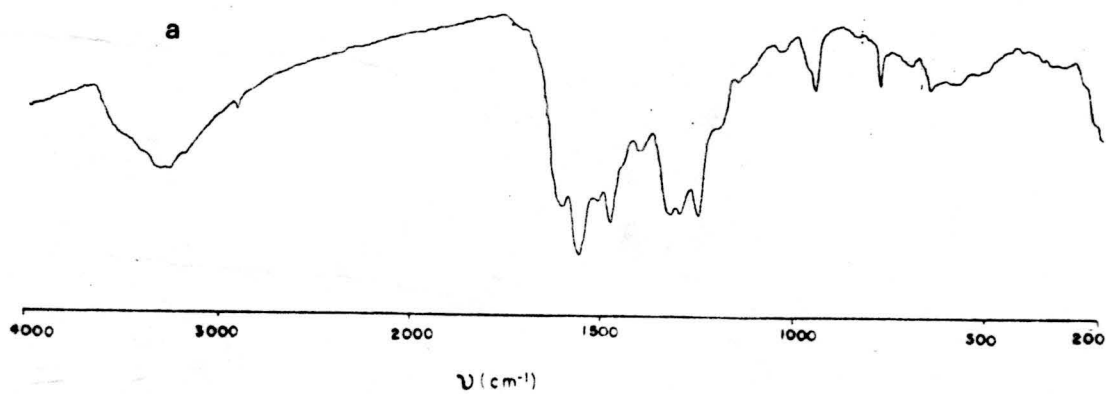


FIGURA 4.47.- Pd(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl. a) Espectro I.R.; b) Diagrama de T.G.; c) Diagrama de C.D.S.

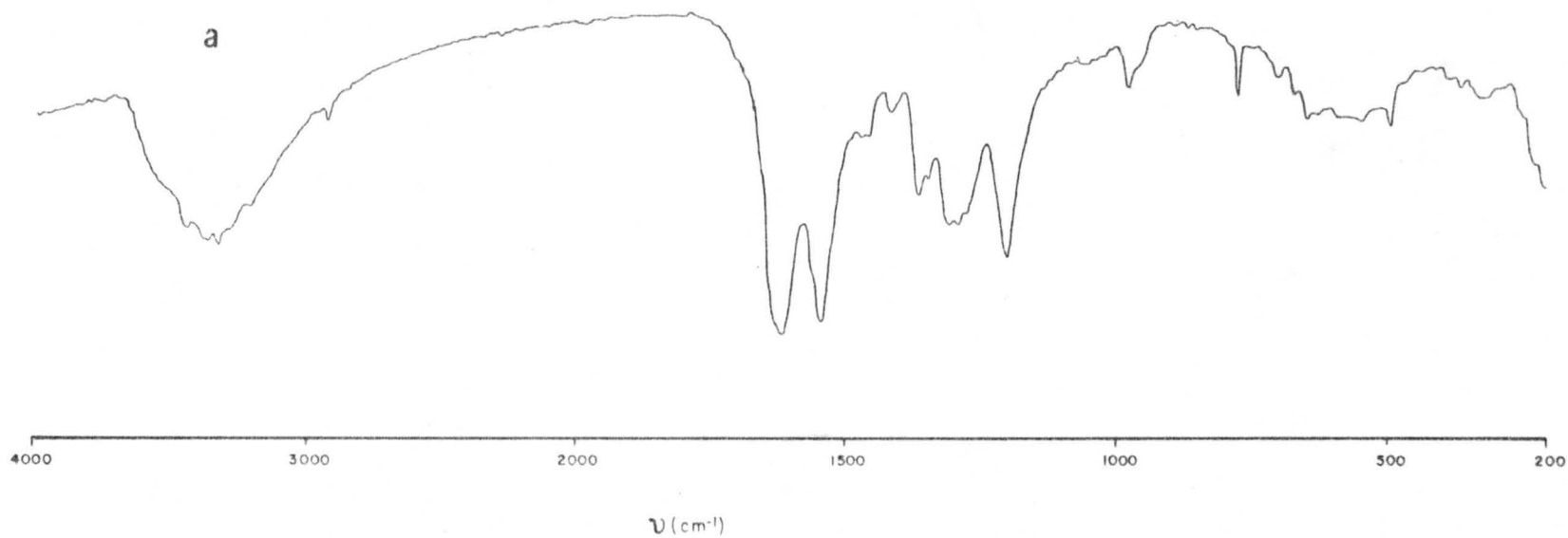


FIGURA 4.48.-  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ . a) Espectro I.R.

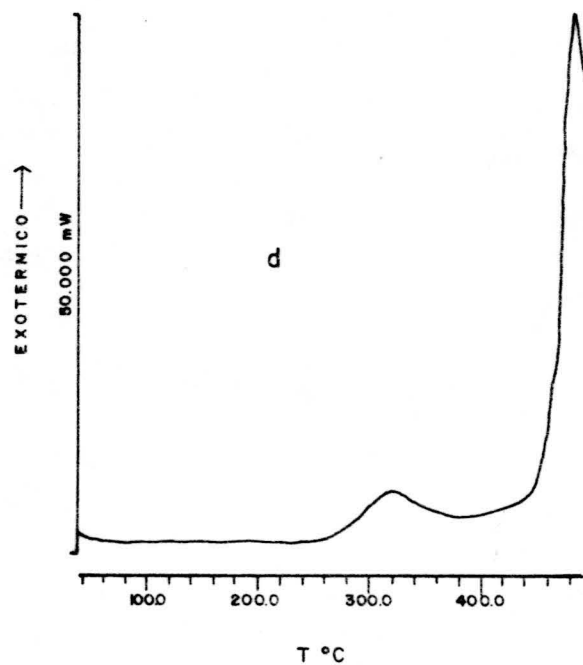
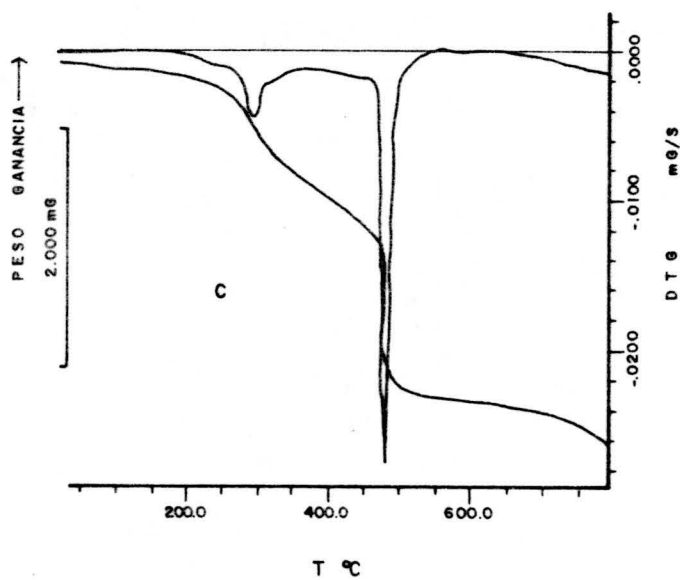
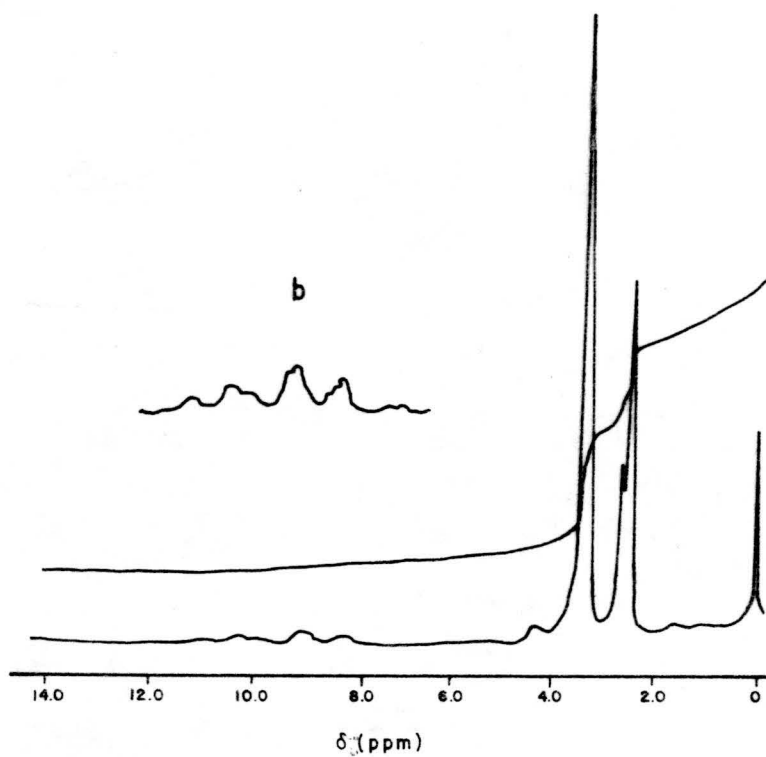


FIGURA 4.48. (Cont.) -  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

- 150 -

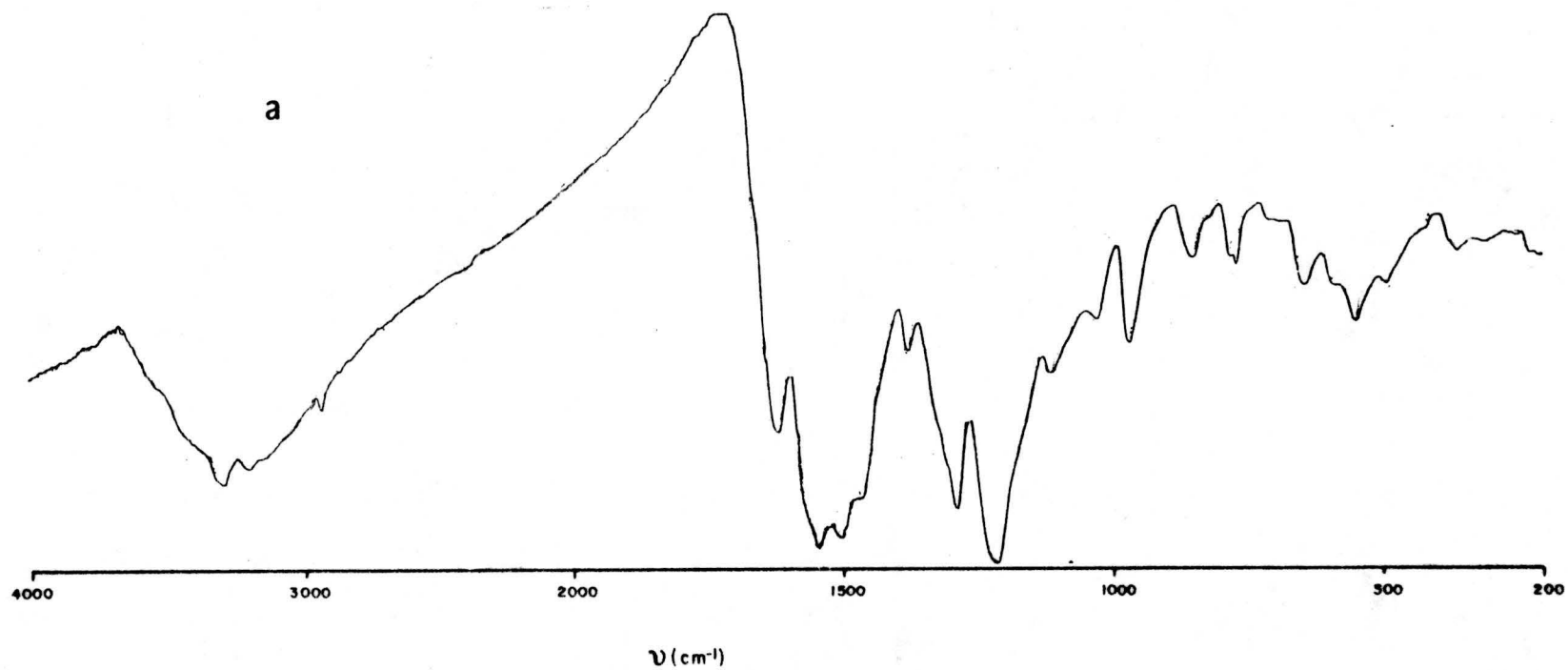


FIGURA 4.49.-  $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . a) Espectro I.R.

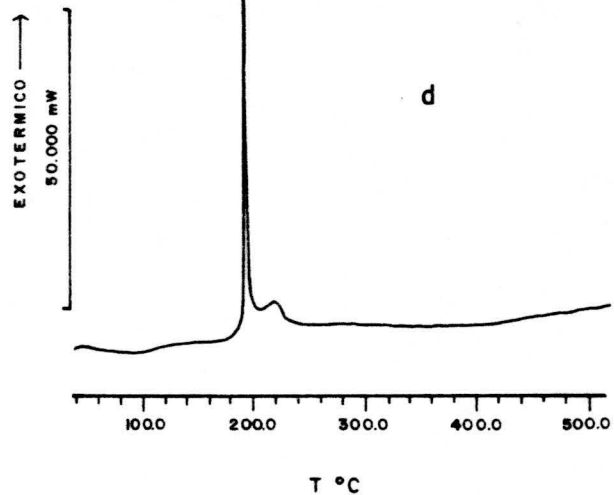
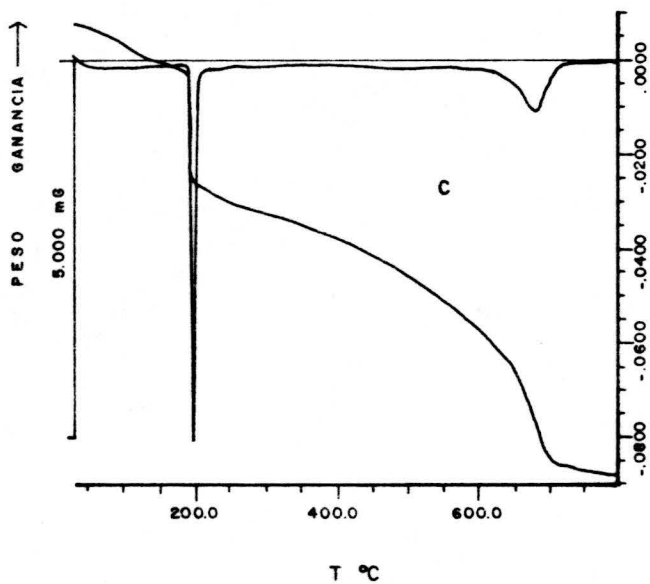
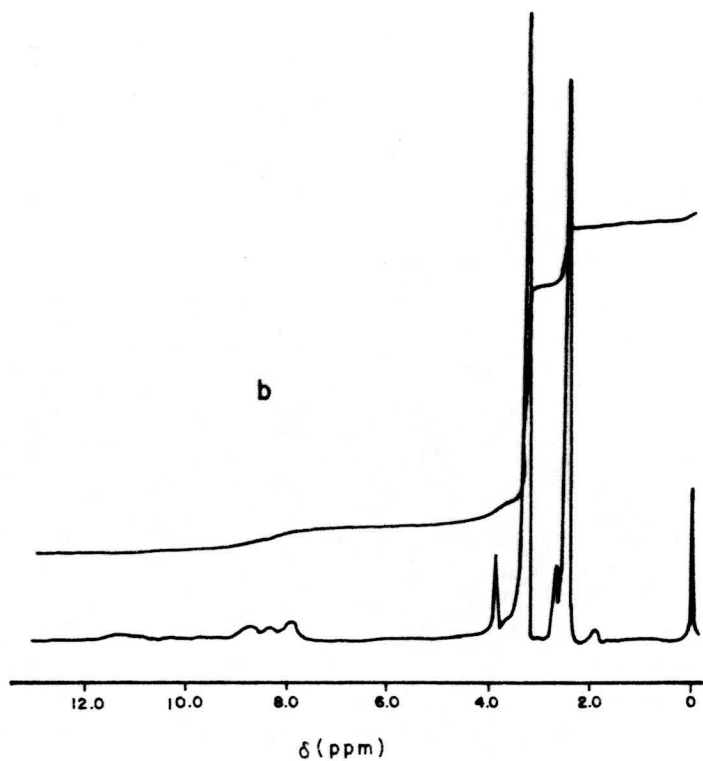


FIGURA 4.49. (Cont.) -  $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-)\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . b) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN; c) Diagrama de T.G.; d) Diagrama de C.D.S.

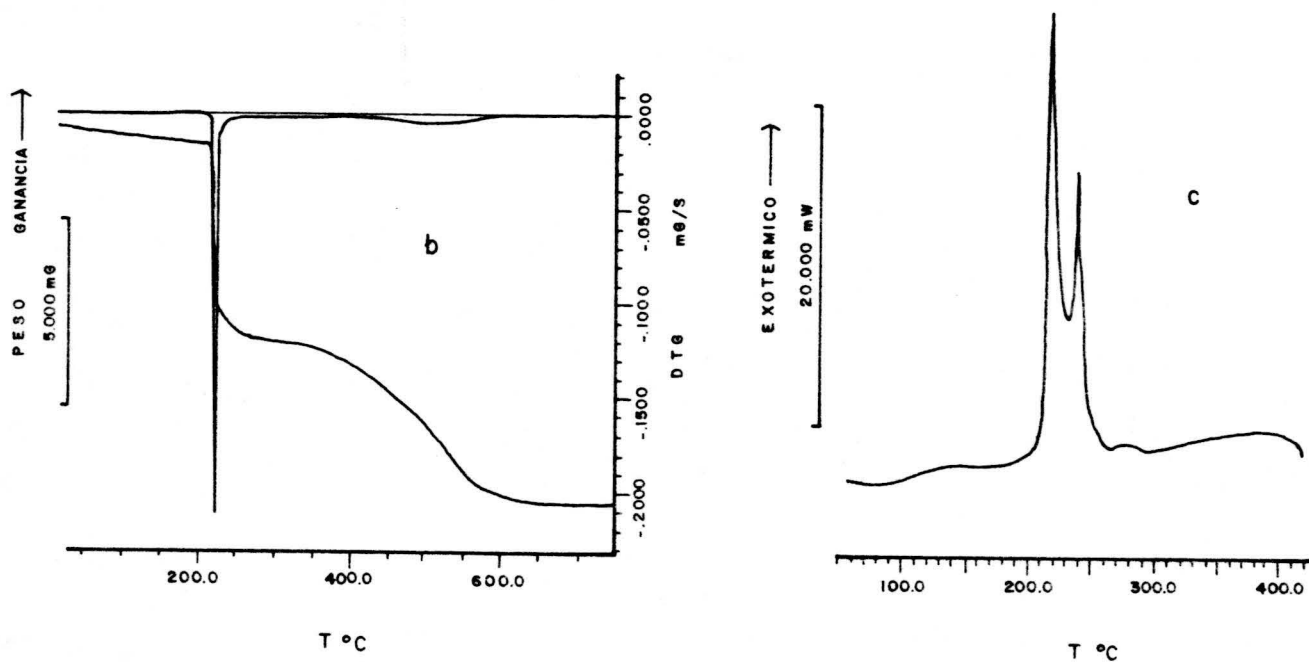
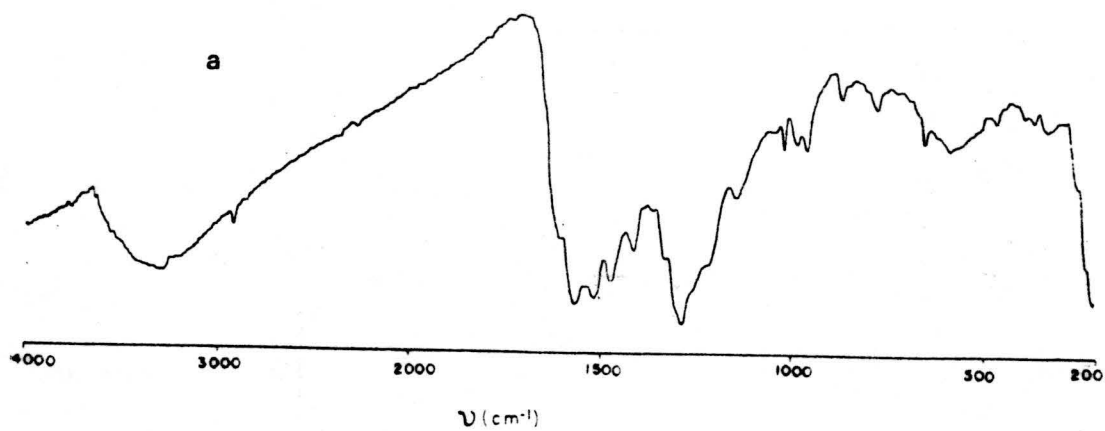


FIGURA 4.50.-  $\text{Au}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$ . a) Espectro I.R.; b) Diagrama de T.G.; c) Diagrama de C.D.S.



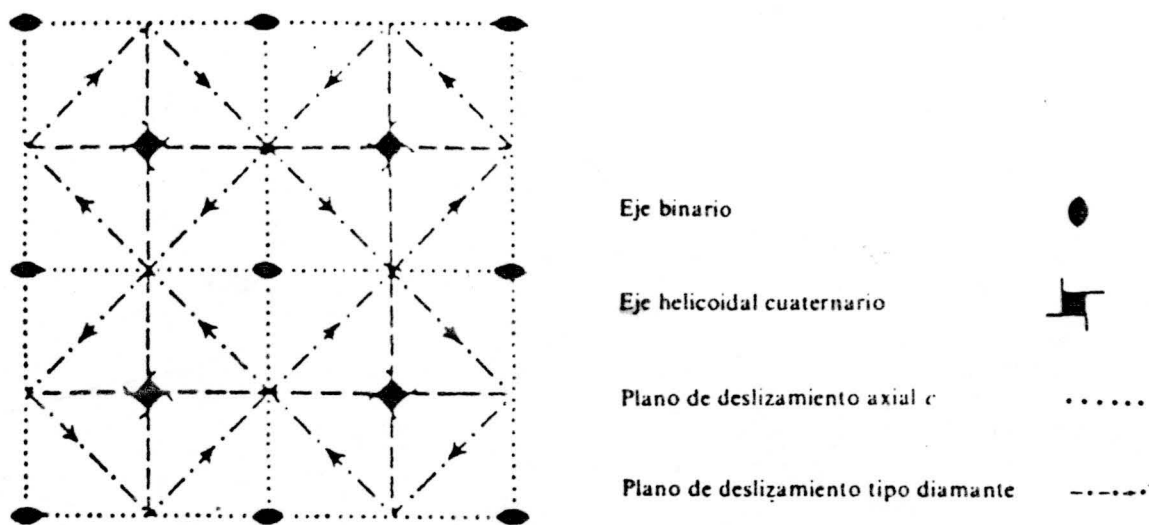


FIGURA 4.51.- Elementos de simetría del grupo espacial  $I4_1cd$ .

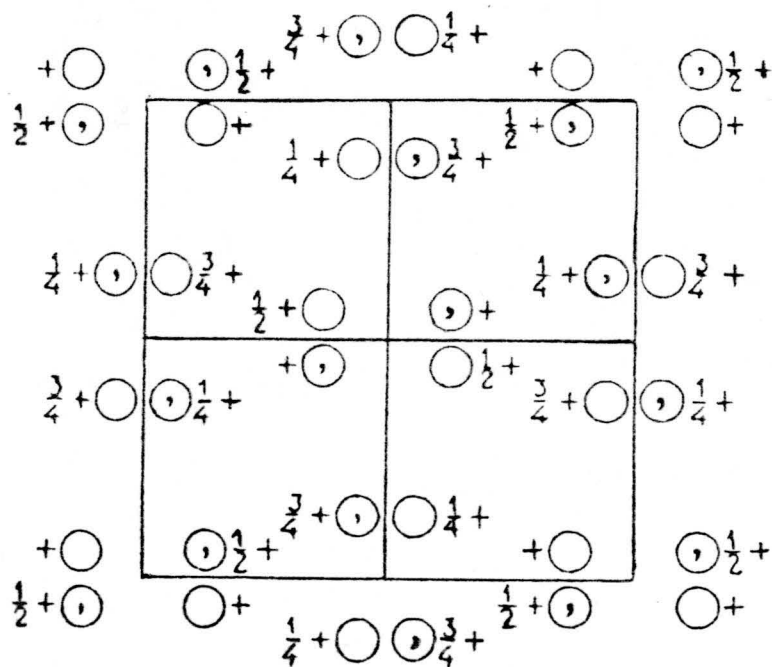


FIGURA 4.52.- Posiciones generales en el grupo espacial  $I4_1cd$ .

TABLA 4.14

DATOS CRISTALOGRAFICOS

Cristal	Cd N <sub>4</sub> C <sub>4</sub> S Cl <sub>2</sub> H <sub>6</sub> · 1H <sub>2</sub> O
Peso Molecular	343.50
Dimensión del cristal	0.083 x 0.083 x 0.092 mm.
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I4 <sub>1</sub> cd
a(Å)	24.296(7)
b	24.296(7)
c	7.108(9)
α(°)	90.
β	90.
γ	90.
V(Å <sup>3</sup> )	4196(4)
Z	16
ρ <sub>exp</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	2.23(2)
ρ <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	2.17
Coef. abs. line.	
μ(λMo) (cm <sup>-1</sup> )	27.99
F(000)	2656

TABLA 4.15

COORDENADAS ATOMICAS (  $\times 10^4$ , Cd  $\times 10^5$  ) Y COEFICIENTES EQUIVALENTES ISOTROPICOS DE TEMPERATURAS.

$$B_{eq} = 8 \pi^2 / 3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$$

	X	Y	Z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cd	34314(4)	3643(4)	75000(0)	1.894(10)
C1(1)	3699(2)	1367(1)	7683(8)	3.076(12)
C1(2)	4116(2)	-167(2)	9620(6)	2.738(7)
S	2834(2)	-508(2)	6092(6)	2.305(3)
C(2)	2378(5)	36(6)	5684(22)	1.622(7)
C(4)	2173(6)	961(6)	5722(21)	2.308(8)
C(5)	1639(6)	876(6)	4986(31)	2.763(9)
C(6)	1485(6)	326(6)	4612(18)	2.152(9)
N(1)	1860(4)	-90(4)	4985(24)	2.033(7)
N(3)	2533(5)	542(4)	6072(19)	1.810(7)
N(4)	2348(6)	1475(5)	6087(28)	3.627(22)
N(6)	989(6)	159(6)	3882(24)	3.216(12)
O	2581(6)	1885(6)	1359(29)	4.936(21)

TABLA 4.16

COEFICIENTES ANISOTROPICOS DE TEMPERATURA ( $\times 10^5$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cd	2750( 47)	2795( 47)	3000( 48)	-322( 36)	-627( 49)	130( 52)
C1(1)	3371(165)	2857(155)	5462(256)	-774(127)	-326(204)	-203(200)
C1(2)	3353(167)	4255(192)	2796(194)	851(138)	-251(145)	283(148)
S	2614(157)	2950(163)	3193(190)	-157(129)	-157(153)	298(157)
C(2)	2254(510)	2141(552)	1769(751)	930(505)	154(542)	161(585)
C(4)	3382(689)	2892(649)	2494(579)	39(531)	372(551)	291(538)
C(5)	3120(672)	3783(738)	3594(816)	-283(569)	954(835)	-55(818)
C(6)	2712(640)	3305(671)	2158(765)	-178(530)	-274(513)	-893(539)
N(1)	2056(423)	2754(584)	2914(521)	-244(369)	307(639)	-364(631)
N(3)	2056(460)	1922(458)	2899(557)	-221(378)	945(468)	399(473)
N(4)	4726(818)	2281(583)	6774(1076)	-554(544)	-208(861)	-1531(720)
N(6)	3241(632)	3921(734)	5059(904)	-645(530)	-1144(695)	-983(703)
O	5628(840)	4529(732)	8597(1206)	-363(637)	6(915)	-760(877)

Los factores de temperatura anisotrópicos,  $(A^{\circ 2}) \times 10^5$ , son de la forma  

$$\exp \left[ -1/4(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^{*} b^{*} + 2U_{13} hla^{*} c^{*} + 2U_{23} klb^{*} c^{*}) \right]$$

TABLA 4.17

DISTANCIAS ( Å ) DE ENLACE DEL Cd(DATP ) Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. LAS DESVIACIONES TÍPICAS FIGURAN ENTRE PARENTESIS.

<u>Atomos</u>	<u>Distancias</u>	<u>Atomos</u>	<u>Distancias</u>
Esfera de coordinación			
Cd-Cl(1)	2,525(4)	Cd-N(3)	2,446(12)
Cd-Cl(2)	2,589(4)	Cd-S	2,758(4)
Cd-Cl(2) <sup>ii</sup>	2,681(5)		
Ligando			
N(1)-C(2)	1,39(2)	C(4)-C(5)	1,42(2)
C(2)-S	1,75(1)	C(5)-C(6)	1,41(2)
C(2)-N(3)	1,31(2)	C(6)-N(6)	1,37(2)
N(3)-C(4)	1,36(2)	C(6)-N(1)	1,39(2)
C(4) -N(4)	1,34(2)		
Lados del poliedro de coordinación			
Cl(1)-S	5,144(5)	N(3)-Cl(2) <sup>ii</sup>	4,086(12)
S-N(3)	2,654(11)	Cl(2)-Cl(2) <sup>ii</sup>	3,645(7)
Cl(2) <sup>ii</sup> -S	3,674(5)	Cl(1)-Cl(2)	4,100(6)
Cl(1)-Cl(2) <sup>ii</sup>	3,778(6)	Cl(2)-S	4,085(6)
N(3)-Cl(1)	3,655(12)	N(3)-Cl(2)	4,912(14)

Posiciones equivalentes,  $i = x \bar{y} z + \frac{1}{2}$

$ii = x \bar{y} z - \frac{1}{2}$

TABLA 4.18

ANGULOS DE ENLACE ( ° ) DEL Cd (DATP) Cl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O. LAS DESVIACIONES TIPICAS FIGURAN ENTRE PARENTESIS.

<u>Atomos</u>	<u>Angulos</u>	<u>Atomos</u>	<u>Angulos</u>
Angulos alrededor del cadmio			
Cl(1)-Cd-Cl(2)	106,6(1)	Cl(1)-Cd-S	153,6(1)
Cl(1)-Cd-N(3)	94,6(3)	N(3)-Cd-Cl(2) <sup>ii</sup>	105,6(4)
Cl(2)-Cd-S	99,6(1)	Cl(2)-Cd-N(3)	154,5(2)
S - Cd -N(3)	61,0(3)	Cl(1)-Cd-Cl(2) <sup>ii</sup>	93,0(1)
Cl(2)-Cd- Cl(2) <sup>ii</sup>	87,5(2)	Cd-Cl(2) -Cd <sup>i</sup>	97,8 (1)
S - Cd -Cl(2) <sup>ii</sup>	85,0(1)		

Angulos en el ligando

S - C (2) -N (1)	118(1)	C(4)-C(5)-C(6)	117(1)
S - C (2) -N(3)	119(1)	N(4)-C(4)-C(5)	120(1)
N(1)-C(2)-N(3)	123(1)	C(5)-C(6)-N(6)	126(1)
C(2)-N(3)-C(4)	118(1)	N(6)-C(6)-N(1)	116(1)
N(3)-C(4)-N(4)	117(1)	C(5)-C(6)-N(1)	119(1)
N(3)-C(4)-C(5)	123(1)	C(6)-N(1)-C(2)	120(1)

Posiciones equivalentes,

$$i: \quad x \quad \bar{y} \quad z + \frac{1}{2}$$

$$ii: \quad x \quad \bar{y} \quad z - \frac{1}{2}$$

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

## V.- DISCUSION DE RESULTADOS.

En este capítulo, se analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo del presente trabajo y que han sido expuestos en el capítulo anterior.

### 5.1.- CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE LOS LIGANDOS.

Como ya hemos indicado anteriormente, las tres bases tiopirimidínicas utilizadas como ligandos en el presente trabajo, han sido sintetizadas, siguiendo los métodos descritos en bibliografía ( 96 - 101 ) y caracterizadas mediante las técnicas expuestas en el apartado 3.1.2.

#### 5.1.1.- Análisis químico.

Los resultados del análisis químico de DATP, DAMTP y DAMTNP aparecen recogidos en el apartado 4.1.1, en el que se puede comprobar la buena concordancia existente entre los valores experimentales y los calculados para las respectivas fórmulas moleculares de la 4,6- diamino-1,2--dihidro-2-tiopirimidína (DATP), 4,6-diamino -2-metiltiopirimidína (DAMTP) y 4,6 -diamino -2 - metiltio - 5 - nitrosopirimidina ( DAMTNP ).

Dado que la DATP presenta un 6,1% en peso de agua, se puede establecer que esta sustancia está hemihidratada.

#### 5.1.2.- Estudios espectroscópicos.



En las Figuras 4.1 a 4.3. se han recogido los resultados obtenidos en la caracterización espectroscópica de las tres bases tiopirimidínicas utilizadas como ligandos y que serán discutidos en los apartados siguientes.

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

Los espectros UV-Visible de las tres bases tiopirimidínicas presentan las bandas características de los derivados pirimidínicos. La posición de dichas bandas, así como las asignaciones efectuadas para las mismas, de acuerdo con la bibliografía ( 98 ) ( 111 - 116 ) se recogen en la Tabla 5.1.

T A B L A 5.1

DATOS DE UV- VISIBLE(nm) PARA DATP, DAMTP Y DAMTNP

<u>Compuesto</u>	<u>Max.de Absorc.</u>	<u>Asignación</u>	<u><math>\epsilon_{\text{máx.}} \cdot 10^{-3}</math></u>	<u><math>\log. \epsilon_{\text{máx.}}</math></u>
DATP	293	$\pi \longrightarrow \pi^*$	12,2	4,09
	265	$\pi \longrightarrow \pi^*$	11,8	4,07
	245	$\pi \longrightarrow \pi^*$	17,0	4,23
DAMTP	269	$\pi \longrightarrow \pi^*$	8,6	3,93
	(218)	$\pi \longrightarrow \pi^*$	33,8	4,53
DAMTNP	632	cromóforo	0,08	1,90
	345	$\pi \longrightarrow \pi^*$	21,7	4,34
	300 (h)	$\pi \longrightarrow \pi^*$	5,8	3,76

h: hombro

Las transiciones  $n \longrightarrow \pi^*$ , que de acuerdo con Mason (117) y Pasto (115), estarían prohibidas por las reglas de selección, y que deberían aparecer en la región de 275-330 nm, no han sido observadas en estos compuestos, debido probablemente al hecho de estar englobadas en la primera transición asignada a  $\pi \longrightarrow \pi^*$ .

#### 5.1.2.2.- Espectros infrarrojos de los ligandos.

El estudio mediante espectroscopía infrarroja de los ligandos, ha permitido establecer las asignaciones de las --bandas más significativas que aparecen recogidas en la Tabla 5.2.

Nuestras asignaciones han sido realizadas por comparación de los espectros infrarrojos de las tres bases tiopirimidínicas, utilizadas en la presente memoria, con los derivados de la 2-tiopirimidina (86), (118-122), sus complejos (67-69), (77), (85), (88) y (123), y datos espectrales de anillos heterociclos en los que participa la agrupación -NH-CS-NH- (54), (74), (75).

De los datos de la Tabla 5.2. cabe hacer las siguientes aclaraciones:

En el rango de  $3440 - 3040 \text{ cm}^{-1}$ , se han asignado las bandas correspondientes a las vibración de tensión N-H. Las dos bandas que aparecen a mayor número de onda se han asignado a  $\nu(\text{N-H})$  de ambos grupos amino, lo que indica, que dichos grupos aminos, no son equivalentes en estado sólido. La banda que aparece a menor número de onda se puede asignar a  $\nu(\text{NH})$  cíclico para el ligando DATP y a la presencia de enlaces de hidrógeno en el ligando DAMTNP.

Por otra parte, las bandas asignadas a  $\nu(\text{NH}_2)$  se encuentran desdobladas, apareciendo dichos desdoblamientos a los siguientes números de onda: 3410, 3390 y 3320,

TABLA 5.2

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

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})+\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-C=S})^{\text{a}}$	$\delta(\text{N1-H})$	$\nu(\text{N=O})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{NCS})+\nu(\text{C=O})$
DATP.1/2H <sub>2</sub> O	3460	3410 3270 3100	1635	1615, 1565	1510	1420	- -	1315 1240 1195 (b)
DAMTP	- -	3440 3300 3170	1625	1565, 1540, 1465	- -	- -	- -	1285 1235
DAMTNP	- -	3380 3310 3210 3040	1635	1545, 1530	- -	- -	1465	1320 1295 1205

(a).- Tioamida I.

(b).- Tioamida III.

3270  $\text{cm}^{-1}$  en DATP; 3440, 3400 (hombro) y 3300, 3170  $\text{cm}^{-1}$  en DAMTP y 3380, 3310 y 3250, 3210  $\text{cm}^{-1}$  en DAMTNP.

Para el ligando DATP.  $1/2\text{H}_2\text{O}$  la asignación de la banda correspondiente a  $\nu(\text{OH})$  de agua se ha comprobado, registrando el espectro IR de este compuesto calentado a 200° C (Figura 5.1).

Las bandas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en DATP se encuentran a mayor número de onda que en las otras dos tiopirimidinas, lo que concuerda en buena medida con las asignaciones hechas para otros derivados de la 2-tiopirimidina (68) (118) (123), en las que dichas vibraciones de tensión no forman parte del esqueleto aromático.

El espectro IR de la 4,6 - diamino - 1,2 - dihidro - 2 - tiopirimidina, parece indicar que, en estado sólido, predomina la forma tío como indica la presencia de  $\nu(\text{N-H})$  a 3100  $\text{cm}^{-1}$ , la ausencia de  $\nu(\text{SH})$  (en la región de 2600-2500  $\text{cm}^{-1}$ ) y la presencia de bandas características de "tioamidas", debidas al acoplamiento de la actividad vibracional de  $(\text{CH})$ ,  $(\text{NH})$ ,  $(\text{CN})$  y  $(\text{CS})$  (54), (124), (125). La banda a 1510  $\text{cm}^{-1}$  (tioamida I) es debida a  $\nu(\text{N} - \text{C} = \text{S})$ ,  $\nu(\text{C} = \text{C})$ ,  $\nu(\text{C} = \text{N})$  y  $\delta(\text{N} - \text{H})$  (123), mientras que la banda a 1195  $\text{cm}^{-1}$  (tioamida III) debida principalmente a  $\nu(\text{C} = \text{N})$  y  $\nu(\text{C} = \text{S})$  es probablemente la que, de acuerdo con Spinner (118), tenga mayor contribución de  $\nu(\text{C} = \text{S})$ .

En lo que respecta al espectro IR de la DAMTNP, la banda que aparece a 1465  $\text{cm}^{-1}$ , se ha asignado a la vibración de tensión del grupo nitroso. Dicha asignación está de acuerdo con la realizada para la 6-amino -5-nitroso -2,4- dioxopirimidina (126), en cuyo IR aparece a

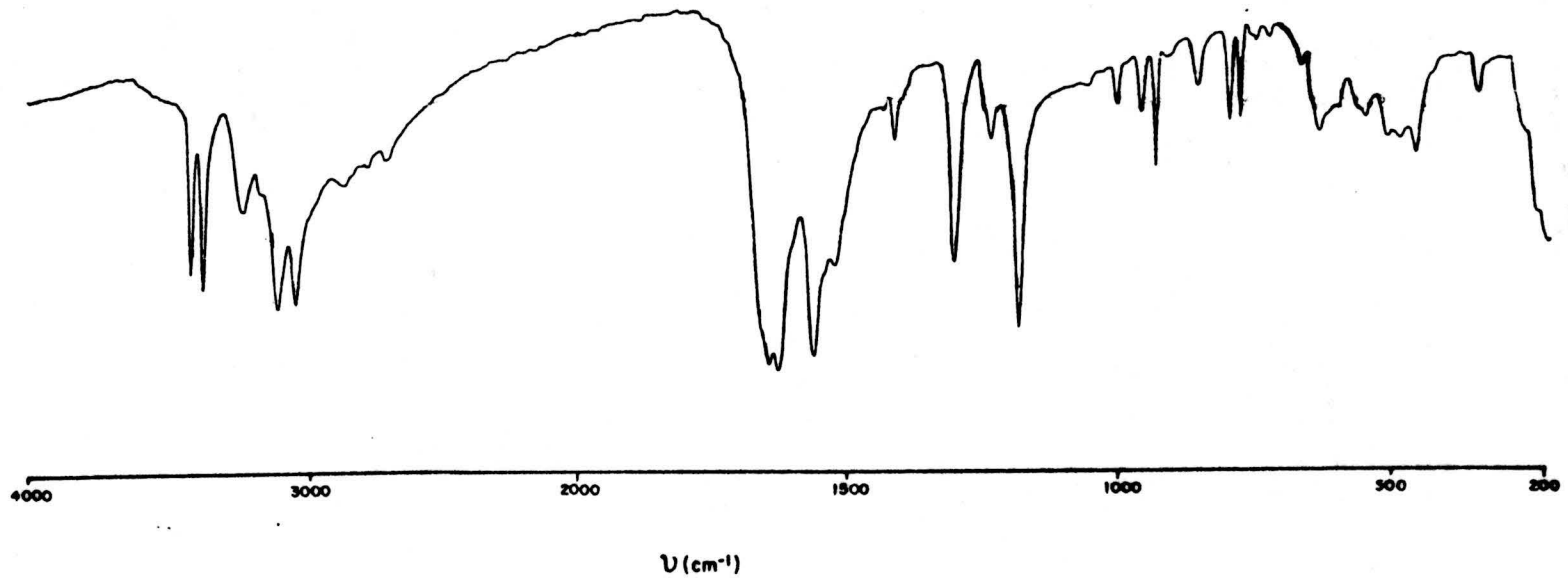


FIGURA 5.1.- Espectro I.R. de una muestra de la base DATP calentada a 200 °C.

1460  $\text{cm}^{-1}$  una banda asignada a  $\nu(\text{N}=\text{O})$ .

Finalmente, y como complemento a estos estudios espectroscópicos, se han obtenido, en la zona de 600-200  $\text{cm}^{-1}$ , los espectros I.R. de los tres compuestos (DATP, DAMTP y DAMTNP), dispersados en polietileno de pureza espectroscópica (Figura 5.2), con el fin de disponer de suficiente información a la hora de caracterizar los complejos que se describen en esta Memoria.

#### 5.1.2.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

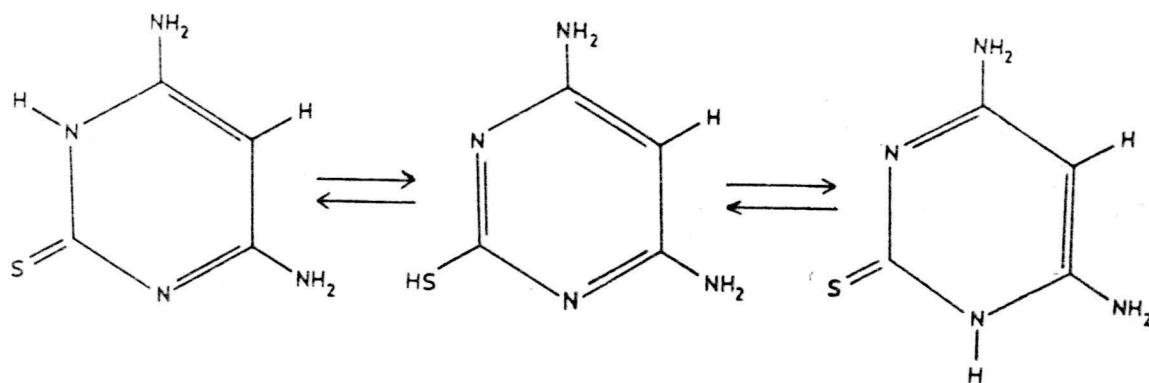
En las Figuras 4.1 a 4.3 se han recogido los espectros de  $^1\text{H}$  - RMN de las bases tiopirimidínicas utilizadas como ligandos. A partir de estos espectros y teniendo en cuenta los datos aparecidos en bibliografía, para compuestos pirimidínicos análogos a los aquí estudiados (74) (75) (85) (98) (112) (127 - 130), se ha procedido a la asignación de las señales de dichos espectros, las cuales aparecen recogidas en la Tabla 5.3.

TABLA 5.3.

DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS ( $\delta$  ppm) PARA LOS DIFERENTES LIGANDOS UTILIZADOS.

Compuesto	S-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	C5-H	NH <sub>2</sub>	N1-H
DATP. 1/2 H <sub>2</sub> O	---	3,3	5,0	6,6 (4H)	11,0
DAMTP	2,5	---	5,3	6,2 (4H)	---
DAMTNP	2,5	---	---	8,0 (H <sub>C</sub> ) 8,4 (H <sub>A</sub> ) 9,0 (H <sub>B</sub> ) 10,2 (H <sub>D</sub> )	---

Los resultados obtenidos para las tres bases, están en buena concordancia con los de Rodríguez Melgarejo (98). Para las bases DATP.  $1/2 H_2O$  y DAMTP los dos grupos aminos aparecen juntos en forma de singletes de intensidad cuatro veces la de las señales que aparecen a 5,0 y 5,3 ppm., respectivamente, asignables al protón sobre C5. En la base DAMTP los dos grupos amino son equivalentes. En la base DATP, en estado sólido, los dos grupos amino no son equivalentes, de acuerdo con su espectro IR. Sin embargo, en disolución, en el espectro de  $^1H$ -RMN de la base DATP a 11,0 ppm. aparece una señal ensanchada. El que aparezca una señal a un campo tan bajo indica que el átomo de H, al que corresponde dicha señal, se encuentra lábilmente unido a la molécula. Este hecho es coherente con la existencia, en disolución, de un equilibrio tautomérico entre las estructuras que se indican en el esquema, lo que a su vez explica que



los grupos  $-NH_2$  resuenen al mismo campo.

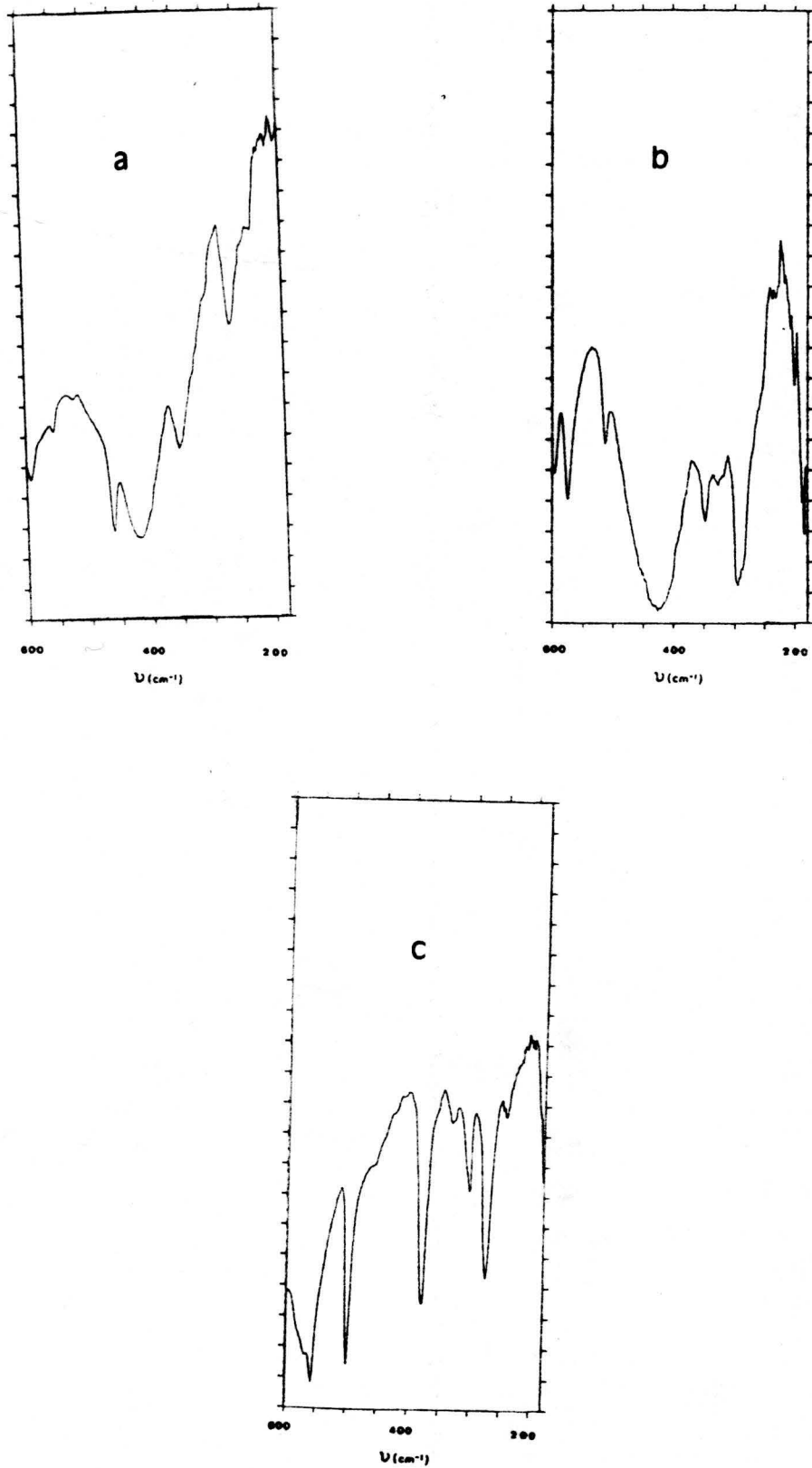
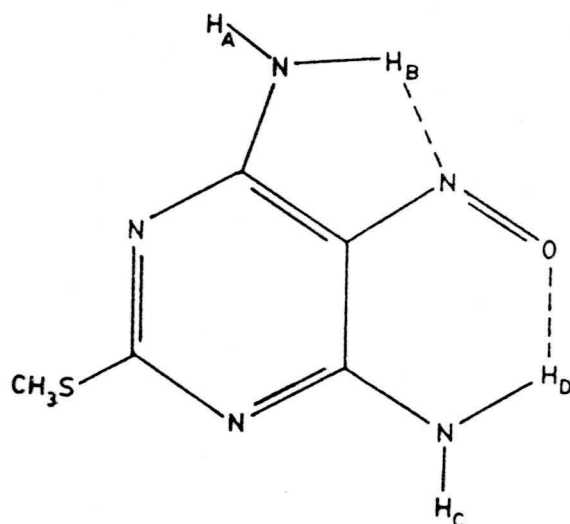


FIGURA 5.2.- Espectro I.R., en polietileno, de: a) DATP, b) DAMTP, c) DAMTNP.



En el caso del espectro  $^1\text{H-RMN}$  de la DAMTNP aparecen cuatro señales entre 8 y 11 ppm. que corresponden a los cuatro protones de los grupos amino, los cuales no son equivalentes debido a la existencia de enlaces de hidrógeno entre  $\text{H}_B$  y el átomo de nitrógeno del grupo nitroso, y entre el  $\text{H}_D$  y el oxígeno del citado grupo, tal y como se indica en el siguiente esquema:



El  $\text{H}_D$  se encuentra entre N y O y es el que debe aparecer a campo más bajo, señal de 10,2 ppm.  $\text{H}_B$  está entre dos nitrógenos y le debe corresponder la señal de 9,0 ppm. mientras que las señales que aparecen a 8,4 y 8,0 ppm se han asignado a  $\text{H}_A$  y  $\text{H}_C$  respectivamente.

### 5.1.3.- Análisis térmico.

Los diagramas de TG y CDS de los derivados DATP, DAMTP y DAMTNP aparecen reproducidos en las Figuras

4.1 a 4.3 y serán discutidos a continuación.

#### 5.1.3.1.- DATP. $1/2 \text{H}_2\text{O}$ .

Las curvas de TG y DTG de la 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina, realizadas en una atmósfera dinámica de aire puro, muestran que este compuesto es estable térmicamente hasta  $120^\circ\text{C}$ . En este punto se inicia un efecto de pérdida de peso que termina a  $160^\circ\text{C}$  en el que se elimina el 6,1% de la muestra original, valor que coincide con el calculado teóricamente, para la pérdida de peso de media molécula de agua (5,96%). Esta suposición viene corroborada por la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo OH, en el espectro IR de la muestra calentada a  $200^\circ\text{C}$  (Figura 5.1) y por el efecto endotérmico centrado a  $137,7^\circ\text{C}$ , que se observa en el diagrama de CDS. La energía encontrada para dicho proceso resultó ser de  $25 \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La muestra anhidra es estable hasta  $325^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se inicia una rápida pérdida de peso, que se va haciendo progresivamente más suave, terminando, con la eliminación total de la muestra, a  $700^\circ\text{C}$ .

En el diagrama de CDS se observa un efecto endotérmico centrado a  $324,5^\circ\text{C}$ , y que corresponde a la fusión de la muestra. La entalpía de fusión calculada a partir del área del citado efecto endotérmico fué  $\Delta H \text{ fusión} = 8 \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Después de fundir, el DATP sufre descomposición pirolítica que se pone de manifiesto por el fuerte efecto exotérmico que se observa a continuación. El valor encontrado para la entalpía de fusión

del DATP, hay que tomarlo con ciertas reservas ya que el efecto endotérmico correspondiente al proceso de fusión, está solapado con el intenso efecto exotérmico debido a la descomposición pirolítica.

#### 5.1.3.2.- DAMTP.

El diagrama de TG y DTG de esta base indica que su descomposición térmica transcurre en una sola etapa iniciándose a 200°C y finalizando a 310°C. Hay que destacar que durante la realización de la citada termogravimetría se observó, a partir de 200°C, una parcial sublimación de la muestra depositándose ésta en las zonas frías del horno. En el diagrama de CDS, reproducido en la Figura 4.2, se observa a 187,9°C un intenso efecto endotérmico que corresponde a la fusión de la muestra, siendo  $\Delta H$  fusión = 29,7 KJ. mol<sup>-1</sup>. El efecto exotérmico que aparece centrado a 319,2°C se ha asignado a la descomposición pirolítica de la muestra.

#### 5.1.3.3.- DAMTNP.

En la Figura 4.3 aparecen representados los diagramas de TG, DTG y CDS del DAMTNP. Dichos diagramas indican que este compuesto es estable térmicamente hasta la temperatura de 220°C, iniciándose a dicha temperatura una rápida pérdida de peso responsable del fuerte efecto exotérmico, que aparece en el diagrama de CDS centrado a 263,3°C (  $\Delta H = 122$  KJ. mol<sup>-1</sup> ). A partir de esta temperatura la descomposición pirolítica transcurre más lentamente, finalizando alrededor de 680°C, temperatura a la que desaparece de forma completa

la muestra puesta inicialmente en el crisol.

#### 5.1.4.- Carácter ácido-base.

La aplicación de los métodos de Bjerrum -- ( 102 ) y Chaberek y Martell ( 103 ) a las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas de DATP han permitido obtener los valores de las constantes de disociación ácida que aparecen en la Tabla 4.3. Los valores obtenidos por ambos métodos presentan una buena concordancia.

El examen de los datos recogidos en la citada Tabla pone de manifiesto que los valores de pKa disminuyen, como era de esperar, a medida que aumenta la temperatura, variando entre 10,06 ( 20°C ) y 9,21 ( 50°C ).

El orden de magnitud de la constante de disociación ácida de este derivado tiopirimidínico es comparable al de otras bases pirimidínicas o nucleicas en las que la desprotonación tiene lugar en N1-H. Así la 4-amino-2,6-dioxo-3-metil-5-nitroso-1,2,3,6-tetrahidropirimidina en la que la ionización tiene lugar en el grupo N1-H, presenta un valor de  $pK_a = 8,4$  a 20°C ( 131 ). En las bases nucleicas hipoxantina, guanina, uracilo y timina, cuando la ionización tiene lugar en esta posición presentan valores de  $pK_a$  a 25°C, de 8,8; 9,4; 9,4 y 9,8 respectivamente, mientras el pKa para la deprotonación de estas bases en N3 es del orden de 5 ( 4 ). Asimismo la desprotonación en la 4-amino-2,6-dioxo-1-metil-5-nitroso-1,2,3,6-tetrahidropirimidina tiene lugar en el grupo N3-H, siendo su pKa = 5,49 a 25° C ( 127 ), valor sensiblemente menor al encontrado para la DATP.

Asímismo se ha aplicado el método espectrofométrico de Pease-Williams ( apartado 4.1.4.3. ) para determinar las constantes de desprotonación y protonación de las tres bases tiopirimidínicas, DATP, DAMTP y DAMTNP. A partir de la Figura 4.9 se ha podido calcular el pKa de la DATP a temperatura ambiente (  $pK_a = 10,3$  ), dicho valor está en buen acuerdo con el calculado potenciométricamente. Para las otras dos bases no se ha podido determinar ya que no se alcanzó el pH adecuado para la disociación, aunque en ambos casos el pKa debe ser superior a 12.

Las constantes de protonación para la DATP y la DAMTP resultaron ser de 5,3 y 4,9 respectivamente. Para la DAMTNP, a la vista de la Figura 4.9, podemos indicar que debe ser inferior a 3.

Una vez conocidos los valores de pKp y pKa se puede construir el diagrama de distribución de las diferentes especies en función del pH de la disolución, obteniéndose los diagramas de distribución de la DATP y la DAMTP que aparecen en la Figura 5.3.

Del diagrama de distribución para la DATP (Figura 5.3 ) se desprende que la especie protonada está presente hasta un pH =7,5. También puede observarse que para los valores de pH comprendidos entre 3 y 7,5 coexisten las formas protonada y molecular. Para valores de pH comprendidos entre pH 7,5 y 12,5 coexisten en el medio la forma molecular y la aniónica del DATP, la última de las cuales  $DATP^-$  , a pH 12,5 se encuentra presente en un 99,9%.

El diagrama de distribución para la DAMTP (Figura 5.3) nos pone de manifiesto la coexistencia de las formas protonada y molecular en el intervalo

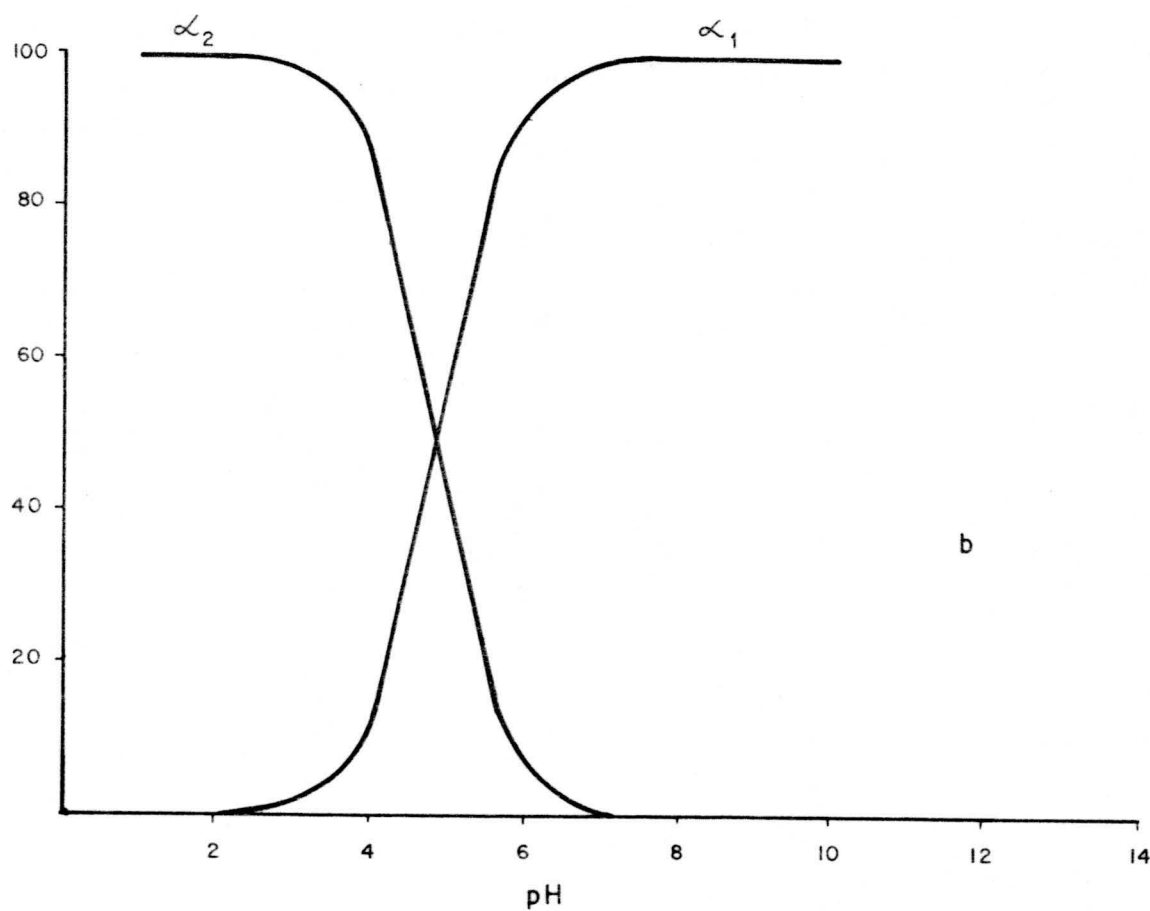
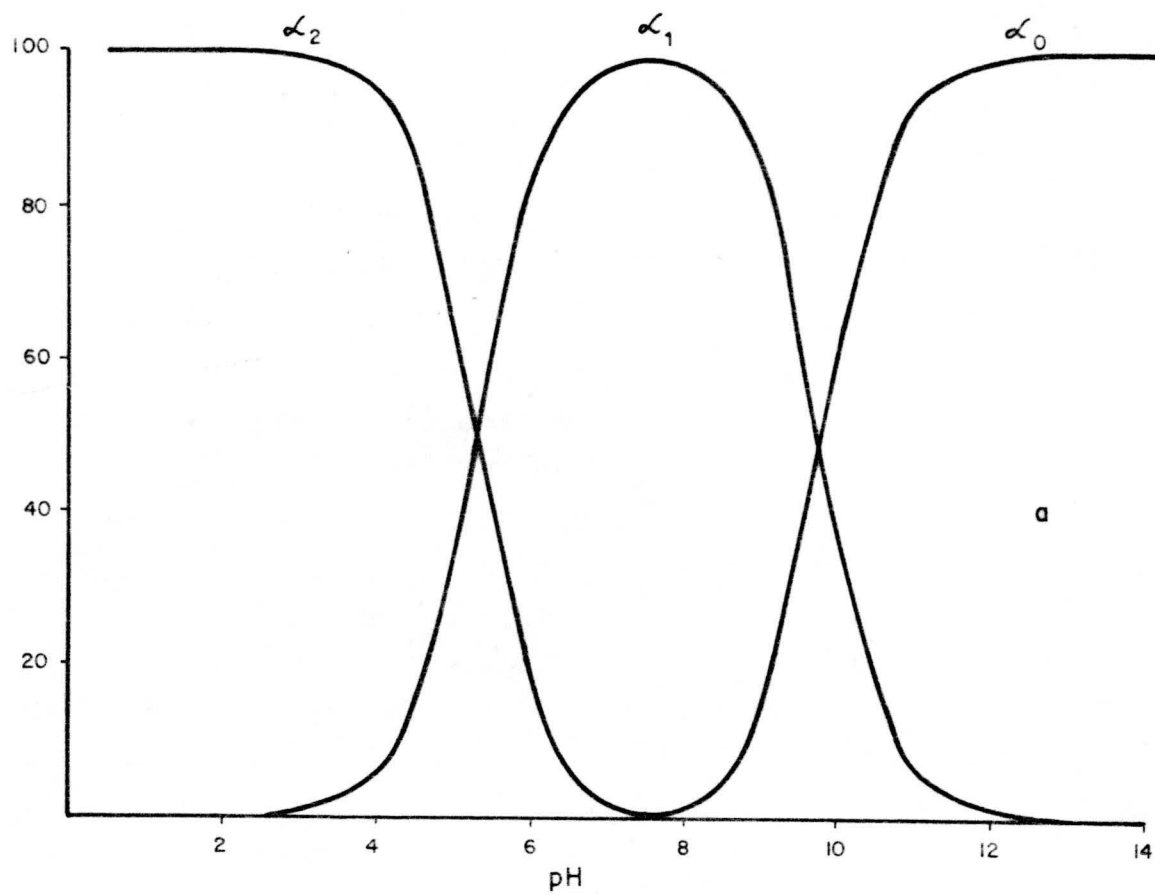


FIGURA 5.3.- Diagrama de distribución de las diferentes especies en equilibrio de los derivados pirimídnicos en función del pH a)DATP; b)DAMTP.

de pH comprendido entre 2 y 7,5.

Por otra parte, y con objeto de obtener una relación cuantitativa entre el valor de pKa y la temperatura, así como para obtener información acerca de las funciones termodinámicas de los procesos de disociación de la base DATP, se ha procedido a representar los valores de pKa en función de  $1/T$ , obteniéndose en esta forma una línea recta, que fué ajustada por el método de mínimos cuadrados. A partir de su pendiente y ordenada en el origen se han calculado los valores correspondientes a la entalpía y entropía aparentes de disociación. Dichos valores resultaron ser  $\Delta H = 46,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 31,5 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , siendo el coeficiente de correlación  $r = 0,975$ .

A la vista de los valores se puede observar que el proceso de disociación de la DATP transcurre en régimen endotérmico y endoentrópico, como corresponde a un ácido muy débil.

#### 5.1.5.- Variación de la curva espectral de las disoluciones de DATP, DAMTP y DAMTNP en función del pH.

La variación de la curva espectral de las disoluciones acuosas, a fuerza iónica 0,1 M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de las tres bases tiopirimidínicas en función del pH, aparecen representadas en las Figuras 4.6 a 4.8.

La posición de los máximos de absorción y coeficientes de extinción molar de las disoluciones originales ( sin control de la fuerza iónica ) se han recogido en la Tabla 5.1.

Con los valores de  $\alpha_1$  ( Figura 5.3 ) se puede conocer el porcentaje que existe de cada una de las especies de los ligandos en disolución acuosa a un determinado pH y por tanto, si registramos el espectro ultravioleta de una disolución acuosa de las bases al pH en que existe una sola especie podríamos resolver el espectro de cada una de ellas.

La posición de los máximos de absorción y el  $\log \epsilon_{\max}$ , de cada especie de las distintas bases, así como el pH de las disoluciones acuosas de las bases tiopirimidínicas se recogen en la Tabla 5.4.

T A B L A 5.4

MAXIMOS DE ABSORCION Y COEFICIENTES DE EXTINCION DE LAS DISTINTAS ESPECIES CORRESPONDIENTES A LAS TRES BASES.

<u>Compuesto</u>	<u><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</u>	<u><math>\log \epsilon_{\max}</math>.</u>	<u>pH</u>	<u>Especie</u>
DATP	235h, 284	4,08; 4,35	2,04	DATPH <sup>+</sup>
	244, 262h, 291	4,29; 4,06; 4,13	7,14	DATP
	270	4,15	12,13	DATP <sup>-</sup>
DAMTP	(215), 236, 274	(4,30); 4,33; 4,06	1,74	DAMTPH <sup>+</sup>
	(218), 267	(4,47); 3,85	8,38	DAMTP
DAMTNP	300h, 345	3,72; 4,31	5,60-8,89	DAMTNP

h: hombro

Por otra parte, el isobéctico que aparece en las curvas espectrales de la DATP, DAMTP y DAMTNP, en medio ácido, a 261, 227 y a 320 nm respectivamente, debe corresponder a la protonación de las bases.

Asímismo, el isobéctico que aparece para la



DATP a 258 nm debe corresponder a la disociación del grupo N1 - H.

### 5.2.- ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES METAL-DATP EN DISOLUCION.

A partir de las gráficas 4.13 a 4.18 obtenidas utilizando el método de Bjerrum y para valores de  $n=0,5$  y  $n = 1,5$  se calcularon los valores de las constantes de estabilidad  $K_1$  y  $K_2$  respectivamente, las cuales se recogen en la Tabla 5.5.

T A B L A 5.5

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DETECTADOS EN LOS SISTEMAS  $M^{n+}/DATP$  a 25°C Y FUERZA IONICA CONSTANTE ( 0,1 M  $KNO_3$  ).

Sistema	$K_1$ l.mol <sup>-1</sup>	$K_2$ l. mol <sup>-1</sup>
Co (II)/DATP	9,77. 10 <sup>4</sup>	7,94. 10 <sup>4</sup>
Ni(II)/DATP	1,70. 10 <sup>5</sup>	6,17. 10 <sup>4</sup>
Cu(II)/DATP	7,41. 10 <sup>8</sup>	5,01. 10 <sup>7</sup>
Cd(II)/DATP	1,95. 10 <sup>6</sup>	6,31. 10 <sup>5</sup>
Hg(II)/DATP	3,24. 10 <sup>8</sup>	9,33. 10 <sup>7</sup>
Ag(I)/DATP	7,94. 10 <sup>6</sup>	1,74. 10 <sup>4</sup>

A la vista de la Tabla se puede observar que la estabilidad de los complejos está en el orden Cu(II) > Ni(II) > Co(II) en concordancia con la serie de estabilidad de Irving-Williams ( 132 ). Los valores

de las constantes de estabilidad encontradas para los complejos de Cu(II) y Ni(II) son similares a los obtenidos para estos mismos iones con la 4-amino-4,6-dihidro-2-metiltio-5-nitroso-6-oxo-pirimidina ( 133 ).

Las constantes de estabilidad de los complejos de los restantes iones están en el orden Hg(II) > Ag(I) > Cd(II), siguiendo por tanto el mismo orden del carácter de ácido blando de estos iones.

Este resultado se puede justificar, si la coordinación del ligando al ión metálico tiene lugar a través del átomo de azufre de la posición dos, ya que de acuerdo con el principio de Pearson, entre el Hg(II), Ag(I) y Cd(II), es el Hg(II) el que tiene más tendencia a unirse al azufre ( base blanda ).

### 5.3.- CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS METALICOS DE DATP, DAMTP Y DAMTNP.

#### 5.3.1.- Complejos de DATP.

Se han aislado un total de 14 complejos en fase sólida del DATP con los iones metálicos Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Hg(I), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Au(III), que contienen este ligando en sus formas molecular o aniónica. La composición química de estos sólidos, derivada de su análisis elemental, figura en la Tabla 4.13.

A partir de dichos resultados, se han podido establecer las fórmulas empíricas que aparecen en la citada Tabla. La composición centesimal calculada para

TABLA 5.6

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

Compuesto	C	H	N	S	Cl	M
$\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,80	3,40	33,60	19,20	--	11,79
$\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,09	3,18	27,84	12,72	--	11,72
$\text{Co}(\text{DATP})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,30	2,77	23,27	8,87	--	16,33
$\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$	28,18	2,94	32,87	18,78	--	17,23
$\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$	20,57	2,57	29,99	13,71	--	12,58
$\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$	27,78	2,89	32,41	9,26	--	18,39
$\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2$	22,84	2,85	26,64	15,22	16,88	15,55
$\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,02	2,34	16,36	9,32	20,68	32,83
$\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$	8,74	1,09	10,19	5,82	19,39	54,77
$\text{Hg}(\text{DATP})_2\text{NO}_3$	17,56	2,19	23,05	11,71	--	36,70
$\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,83	3,25	24,30	13,89	7,70	23,09
$\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,07	3,21	25,74	14,71	8,16	22,42
$\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,55	2,43	21,22	9,70	--	32,70
$\text{Au}(\text{DATP}^-)\text{Cl}_2$	11,73	1,22	13,69	7,82	17,36	48,17

las distintas fórmulas propuestas se recoge en la Tabla - 5.6, estos valores presentan una buena concordancia con los datos analíticos de la Tabla 4.13.

A continuación, vamos a proceder a hacer un estudio descriptivo de cada uno de los complejos sólidos de DATP con los iones metálicos.

#### 5.3.1.1.- $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.1.A, se ha obtenido un sólido pulverulento de color marrón, cuya fórmula empírica se ha propuesto en base a los datos de análisis químico, y en donde el cobalto presentaría estado de oxidación + 3.

La presencia de agua se ha puesto claramente de manifiesto a partir de los diagramas de TG y CDS que aparecen en la Figura 4.19. En el diagrama de TG se observa una pérdida de peso que comienza a 45°C y finaliza alrededor de 120°C, en este proceso se elimina un 4,3% de la muestra inicial. El cálculo teórico para la eliminación de un mol de agua por mol de complejo es de 3,60%.

En el diagrama de CDS, este proceso de deshidratación viene reflejado por el efecto endotérmico centrado a 84°C. La entalpía de deshidratación, calculada a partir del área del citado efecto, resultó ser de  $\Delta H = 36,7 \text{ KJ. mol}^{-1}$ .

El complejo anhidro es estable térmicamente hasta 220°C. A partir de esta temperatura se producen sucesivamente tres efectos de pérdida de peso, que

concluyen a 600°C. A esta temperatura se estabiliza el peso del crisol. En dicho punto se ha eliminado el 84,4% de la muestra inicial, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente, si se supone que el residuo final de la pirolisis es  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (83,95%), como pudo comprobarse por espectroscopía infrarroja.

El diagrama de CDS del  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presenta, además del efecto endotérmico correspondiente a la deshidratación de la muestra, efectos exotérmicos a 275, 480 y 574°C, asignables al proceso de pirolisis del complejo.

Con objeto de obtener información sobre los átomos que utiliza el anión del DATP en su coordinación al ión  $\text{Co}(\text{III})$ , así como acerca de la geometría del complejo, se registraron los espectros infrarrojo -- (K Br y polietileno ) del sólido y absorción UV-Visible ( disuelto en DMSO y etanol ), que se reproducen en la Figura 4.19.

En la zona del UV-Visible, el espectro del complejo  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , disuelto en etanol o DMSO, presenta tres bandas<sup>3</sup><sup>2</sup> de absorción centradas a 265, 470 y 650 nm.

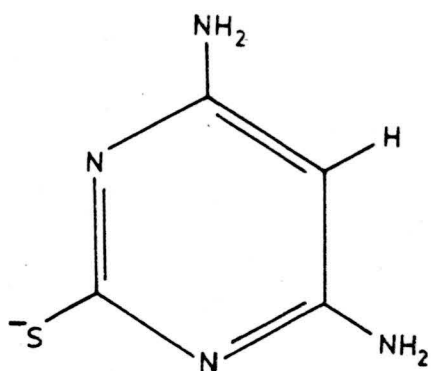
La primera de ellas debe corresponder a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  que presenta el ligando, en la forma aniónica a 270 nm.

En la zona del visible, la primera de la citadas bandas, en forma de hombro, y que se puede considerar centrada a 470 nm ( $21.300 \text{ cm}^{-1}$ ) es asignable a una transición  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ , del  $\text{Co}(\text{III})$  en campo octaédrico de bajo espín; la otra, centrada a  $15400 \text{ cm}^{-1}$ , es asigna-

ble a  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ , en igual ión y campo. A partir de las asignaciones indicadas para las citadas bandas se ha obtenido para la relación  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g} / {}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$  el valor 1,38. Con este dato, y utilizando el correspondiente diagrama de Tanabe-Sugano, se ha calculado el parámetro de Racah de repulsión interelectrónica B ( $560 \text{ cm}^{-1}$ ) el valor de  $\Delta_0$  ( $16.070 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\beta = \frac{B}{1065} = 0,53$ . Estos valores están de acuerdo con una fuerza del campo de los ligandos y una gran contribución de carácter covalente en las uniones resultantes.

El espectro IR del  $\text{Co}(\text{DATP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 4.19) presenta, en la región entre  $3600$  y  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , una banda ancha con picos centrados a  $3440$ ,  $3360$ ,  $3180 \text{ cm}^{-1}$ , en la que estarían englobadas las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{OH})$  y  $\nu(\text{N-H})$ . Por otra parte, en dicho espectro se observan las siguientes bandas:  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{N-H})$ );  $1570$ ,  $1530$ ,  $1460 \text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ );  $1315$ ,  $1275$ ,  $1245 \text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu(\text{CN}) + \nu(\text{NCS}) + \nu(\text{CS})$ ).

Al comparar dichas asignaciones con las efectuadas sobre el espectro IR de la DATP libre (Tabla 5.2) se aprecia en primer lugar la desaparición de las bandas centradas a  $1420$  y  $1195 \text{ cm}^{-1}$  y que fueron asignadas  $\delta(\text{N}_1-\text{H})$  y  $\nu(\text{C}=\text{S})$  respectivamente. La ausencia en el espectro IR del  $\text{Co}(\text{DATP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$  de dichas bandas, se puede justificar fácilmente, ya que la DATP al coordinarse al  $\text{Co}(\text{III})$  lo hace en forma aniónica (ausencia de  $(\text{N}_1\text{H})$ ), y de entre las posibles formas tautómeras monoaniónicas del DATP, en este caso, presentará aquella en que la carga negativa esté soportada sobre el átomo de azufre (desaparición de  $\nu(\text{C}=\text{S})$ ):



En esta forma, el ión DATP<sup>-</sup> debe presentar los mismos modos de vibración que la molécula DAMTP. En efecto al comparar ambos espectros IR (el del complejo Co(DATP<sup>-</sup>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O y el del ligando DAMTP ) se encuentra que son muy parecidos salvo en las vibraciones correspondientes al grupo S-CH<sub>3</sub> , que en el caso del complejo no están presentes.

En la zona de bajos números de onda ( 600 - 180 cm<sup>-1</sup>) el espectro del Co ( DATP<sup>-</sup> )<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O dispersado en polietileno ( Figura 5.4 ) presenta una banda a 372 cm<sup>-1</sup> que se puede asignar a  $\nu(\text{Co}^{3+} - \text{S})$ , ya que de acuerdo con bibliografía ( 134 ) las bandas  $\nu(\text{M}^{3+} - \text{N})$  en complejos con simetría Oh aparecen entre 466-527 cm<sup>-1</sup> mientras que  $\nu(\text{Co}^{3+} - \text{S})$  en complejos con ligandos con átomos de azufre actuando como donores aparece en la región

de  $340-361 \text{ cm}^{-1}$ .

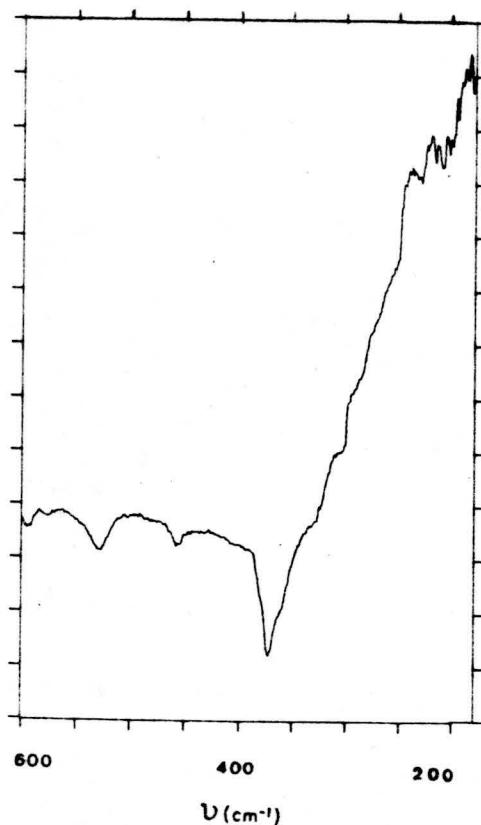
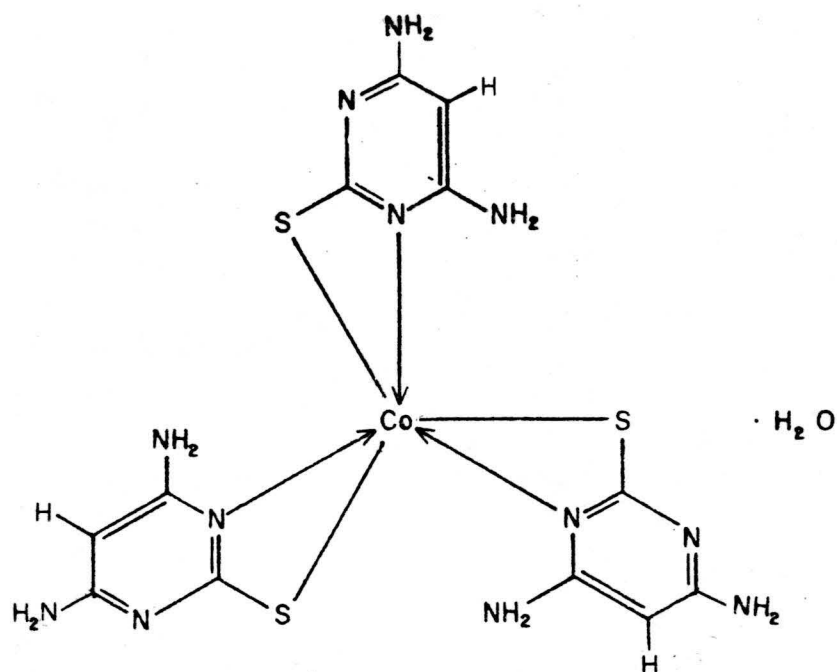


FIGURA 5.4.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Según todo cuanto acabamos de exponer cabría proponer para el  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  una estructura octaédrica de bajo espín, en donde los ligandos actuarían como bidentados con -- una coordinación S-N tal y como se muestra en la siguiente - Figura.





Por otra parte, este tipo de coordinación (SN) ha sido determinada, mediante estudios de difracción por R-X para la 2-mercaptopirimidina con los iones Mo(II) (70), W(IV) (56) y Pt(III) (58). Al mismo resultado llega Cartwright y col. (65) cuando estudian el complejo de Co(III) con la 4,6-dimetil-2-tiopirimidina.



Según el método operativo descrito en el apartado 3.3.1.1.B se obtuvo un sólido pulverulento de color rosa, cuyos datos de análisis están en buen acuerdo con la fórmula propuesta (Tablas 4.13 y 5.6, respectivamente).

El espectro infrarrojo de este complejo ( Figura 4.20 ) presenta como más significativas las siguientes bandas:

<u>Posición</u> (cm <sup>-1</sup> )	<u>Asignación</u>
3450	$\nu(\text{O-H})$
(3390-3100)	$\nu(\text{N-H})$
1640	$\delta(\text{N-H})$
1625	$\nu(\text{C} = \text{C} )$
1535	$\nu(\text{C} = \text{N} ) + \nu(\text{N-C} = \text{S} )$
1420	$\delta(\text{N1} - \text{H} )$
1380	$\nu(\text{NO}_3^- )$
1330, 1265, 1230	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{NCS} ) + \nu(\text{C} = \text{S} )$
555	$\nu \text{ Wag} ( \text{M} - \text{OH} )$
305	$\nu ( \text{Co} - \text{N} )$
205	$\nu ( \text{Co} - \text{S} )$

Al comparar la posición de las bandas del complejo con las que presenta el ligando libre ( Tabla 5.2 ), destaca la aparición de cuatro nuevas bandas, la banda centrada a 1380 cm<sup>-1</sup> debida a la presencia de los iones nitrato y en la zona baja del espectro, realizado en polietileno ( Figura 5.5 ), las bandas centradas a 555 cm<sup>-1</sup>, asignada a la vibración de balanceo de agua coordinada y las centradas a 305 y 205 cm<sup>-1</sup> asignada  $\nu(\text{Co-N})$  y  $\nu(\text{Co-S})$  respectivamente ( 134 ) ( 135 ). Las bandas correspondientes  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  coordinada, y  $\nu(\text{Co-O})_{\text{agua}}$  deben estar presumiblemente enmascaradas por la absorción del ligando en esta zona.

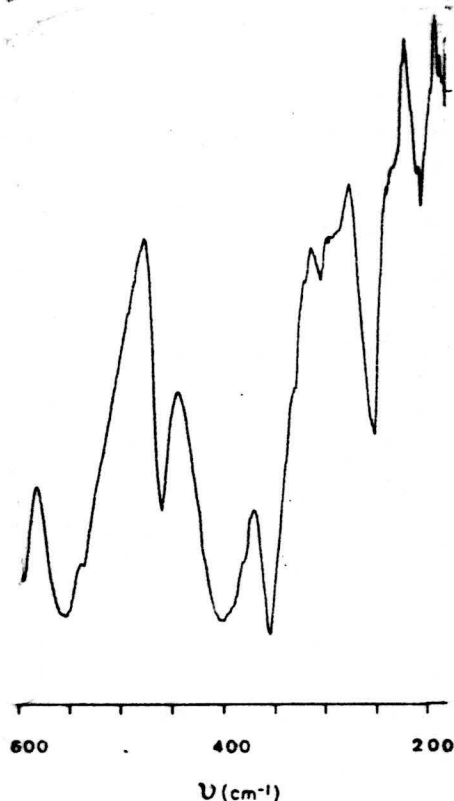


FIGURA 5.5.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  
 $\text{Co}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Desde que se conoce que un gran número de complejos con ligandos LH coordinados a iones metálicos a través del átomo de nitrógeno no protonado del anillo y del átomo de azufre exocíclico, dan lugar a anillos quelatos de cuatro miembros ( 54, 56, 64, 65, 68, 93 ), y desde que se conoce que  $\nu(\text{C}=\text{S})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y las vibraciones de ten-

sión del grupo  $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C} - \text{N} = \text{C} - \end{array}$  ( Tioamida I ) cambian con la coordinación al ión metálico, se mira con más detalle la región del IR donde se esperan que aparezcan las frecuencias de tensión C=N y C=S.

De acuerdo con bibliografía ( 54 y sus referencias) un desplazamiento a mayor número de onda de la banda Tioamida I está asociado con la coordinación a través de nitrógeno, en nuestro caso este desplazamiento ha sido de 25 cm<sup>-1</sup>.

Según cuanto se acaba de exponer el ligando DATP actúa en forma bidentada, uniéndose al ión metálico a través del átomo de nitrógeno cíclico no protonado y del átomo de azufre exocíclico.

La susceptibilidad magnética de este complejo, medida a temperatura ambiente es 17,37. 10<sup>-6</sup> ucgs.g<sup>-1</sup>. A partir de este valor se calculó el momento magnético efectivo que resultó ser  $\mu = 4,66$  M.B., Este valor está en buen acuerdo al encontrado experimentalmente para un sistema d<sup>7</sup> en un campo octaédrico de alto espín (136).

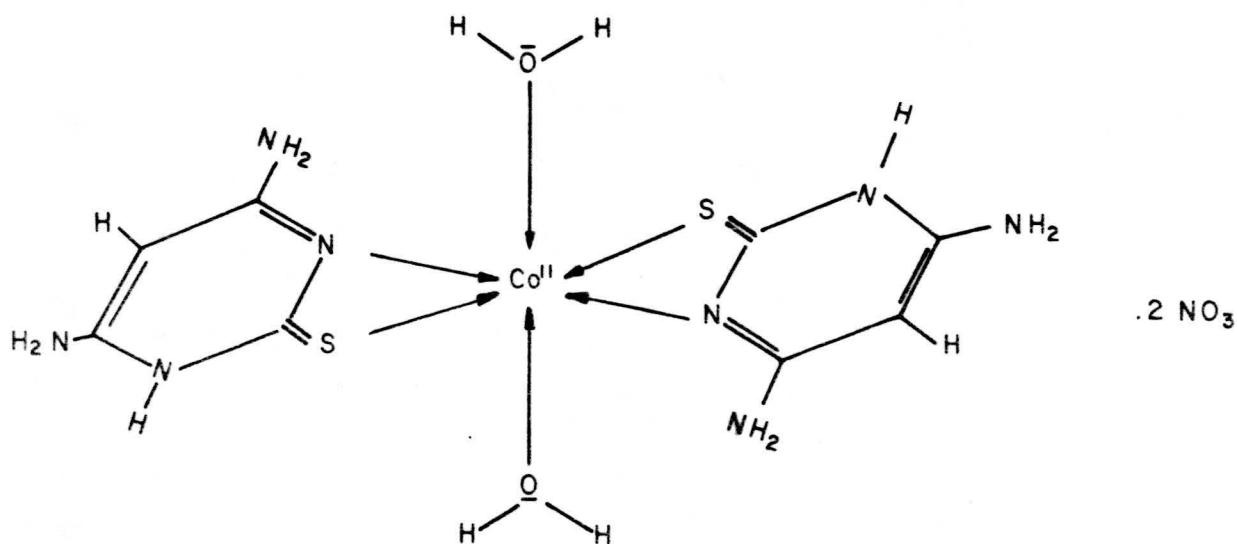
En disolución de etanol ( o de DMSO ) el complejo [Co (DATP)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presenta en la zona ultravioleta del espectro ( Figura 4.20) las mismas transiciones que el espectro del ligando cuando está en forma molecular. En la zona visible del espectro el complejo presenta un espectro típico de especies octaédricas ( 135 ) ( 137 ), con máximos de absorción centrados a 18.083, 19.011 y 22.990 cm<sup>-1</sup>, los cuales han sido asignados a transiciones  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  y transferencia de carga, respectivamente.

Los parámetros del campo de los ligandos han sido calculados en base a la geometría octaédrica, usando los diagramas de Tanabe-Sugano, obteniendo un valor de  $\Delta_o = 9189$  cm<sup>-1</sup>, un parámetro de repulsión interelectrónica  $B = 765$  cm<sup>-1</sup> y  $\beta = \frac{B}{971} = 0,79$ , asimismo se ha podido calcular, mediante los citados diagramas el valor de la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  que resultó ser de 8415 cm<sup>-1</sup>. Estos valores están en perfecto acuerdo con

los encontrados para diversos complejos de  $\text{Co(II)}$  octaédricos con la 4,6 -dimetil-2-tiopirimidina y diferentes aniones inorgánicos ( 135 ).

Los parámetros espectrales  $\Delta_o$ ,  $B$  y  $\beta$  son consistentes con una geometría pseudooctaédrica y concordantes con las conclusiones realizadas mediante la espectroscopía IR.

En consecuencia, la estructura que proponemos para este complejo sería la que se indica a continuación.



Por último, el análisis térmico de este complejo parece confirmar la geometría pseudooctaédrica propuesta, ya que las dos moléculas de agua se pierden en un solo efecto endotérmico centrado a  $146^\circ \text{C}$ , siendo su entalpía de deshidratación  $\Delta H = 57,7 \text{ KJ.} (\text{mol } \text{H}_2\text{O.})^{-1}$ . Este valor

sugiere que se trata de agua coordinada. La pérdida de las dos moléculas de agua tiene lugar en el intervalo de temperatura 110-170° C, tal y como se puede observar en el diagrama de TG (la pérdida de peso experimental es del 8,1%, la teórica para la pérdida de las dos moléculas de agua es del 7,66% ).

Transcurrido este primer efecto, la curva de TG ( Figura 4.20 ) presenta a continuación otro efecto de pérdida de peso, asociado en el diagrama de CDS con un efecto exotérmico centrado a 242° C (  $\Delta H = 335,6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ), dicho efecto se inicia a 170° C y termina a 300° C, a dicha temperatura la pérdida acumulada de peso es del 28,9%. La pérdida acumulada de peso calculada para la eliminación de los dos grupos nitrato y las dos moléculas de agua es del 32,32%. A partir de 300° C, en el diagrama de TG, se observa una paulatina pérdida de peso asociada en el diagrama de CDS con un fuerte efecto exotérmico centrado a 535° C que finaliza a 600° C, a esta temperatura la pérdida acumulada de peso es del 83,7%, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente suponiendo que el producto final de la pirolisis es  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (84,04%). La naturaleza del citado residuo fué comprobada mediante espectroscopía IR.

#### 5.3.1.3.- $\text{Co}(\text{DATP})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El complejo de color violeta, obtenido siguiendo el método operativo descrito en el apartado 3.3.1.1.B, presenta los datos de análisis que se encuentran recogidos en la Tabla 4.13, estos datos están en buen acuerdo con los calculados teóricamente ( Tabla 5.6 ) para la fórmula propuesta.

El espectro IR de este complejo, (Figura 4.21) realizado en KBr, es idéntico al que presenta el complejo  $[ \text{Co} (\text{DATP})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 ] (\text{NO}_3)_2$ , (apartado 5.3.1.2), por lo que caben hacer las mismas consideraciones que en el caso anterior. Por tanto en este complejo el ligando también presentará coordinación S,N. Por otra parte, la presencia de una única banda a  $1380 \text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu(\text{NO}_3^-)$ , nos sugiere que los grupos nitrato no se encuentran coordinados por lo que para este complejo cabe proponer una geometría tetraédrica con las dos moléculas de agua coordinadas al ión Co (II).

En la zona baja del espectro, realizado en polietileno (Figura 5.6) se observa un desplazamiento hacia

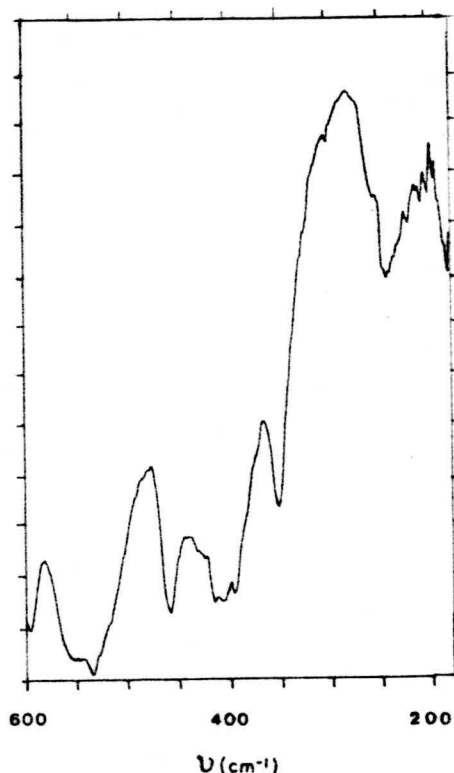


FIGURA 5.6.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Co}(\text{DATP}) (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

menor número de onda de las bandas asignadas a  $\nu_{\text{wag}}(\text{M-OH})$  y  $\nu(\text{Co-S})$ , que para este complejo aparecen centradas a  $534$  y  $182 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

El espectro visible - ultravioleta, realizado a una disolución etanólica del complejo, presenta las mismas bandas de absorción que la disolución etanólica del complejo descrito anteriormente y que presentaba geometría octaédrica, excepto que en este caso no aparece la banda a  $22.990 \text{ cm}^{-1}$  y que fué asignada a una transición de transferencia de carga. Dicha banda se ha podido resolver al realizar el espectro visible del complejo disuelto en DMSO.

A la vista de lo anteriormente expuesto podemos decir que en disolución etanólica este complejo presenta una geometría octaédrica, mientras que en estado sólido, de acuerdo con el espectro IR, presenta una coordinación cuatro. Este resultado se podría justificar en base a una transformación tetraédrica  $\longleftrightarrow$  octaédrica ocurrida durante el proceso de disolución como resultado de la coordinación del disolvente. Estas transformaciones han sido observadas para distintos complejos de  $\text{Co(II)}$  y se encuentran descritas en bibliografía (109).

A temperatura ambiente y mediante el método de Faraday, se obtuvo para el complejo  $\text{Co(DATP)}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  una susceptibilidad magnética  $\chi = 24,85 \cdot 10 \text{ ucgs} \cdot \text{g}^{-1}$  a partir de la cual se calculó el momento magnético efectivo que resultó ser de  $4,72 \text{ MB}$ .

El valor del momento magnético efectivo obtenido - está comprendido entre los valores experimentales encontrados tanto para complejos de  $\text{Co(II)}$  octaédricos de alto espín como para complejos tetraédricos. Para ambas configuraciones el momento magnético efectivo calculado teniendo en cuenta solo el momento angular total de espín, es de  $3,87 \text{ MB}$ . Ahora bien, para una configuración  $t^5 e^2$  hay contribución del momento angular orbital por lo que



el  $\mu_{ef}$ , encontrado para estos complejos cabe esperar que sea superior al  $\mu_{ef}$  de espín solo. En un complejo tetraédrico ( $e^4 t^3$ ) la contribución del momento angular orbital está congelada, sin embargo, en este caso, en el que el término fundamental es  ${}^4A_2$  el momento magnético esperado se puede calcular a partir de la ecuación siguiente:

$$\mu_{ef} = 3,87 \left( 1 - \frac{4\lambda}{10 Dq} \right)$$

Como los valores de  $10 Dq$  están alrededor de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , esta ecuación da valores para el  $\mu_{ef}$  comprendidos entre 4,4 y 4,8 MB y por tanto, los momentos experimentales para la mayoría de los complejos tetraédricos suelen estar en este rango. No se ha podido calcular el valor de  $10 Dq$  por no disponer de reflectancia difusa.

La descomposición térmica de este complejo tiene lugar violentamente, tal y como se muestra en los diagramas de TG y CDS ( Figura 421 ).

En el diagrama de CDS se observa en primer lugar un efecto endotérmico solapado con un fuerte efecto exotérmico centrado a  $195^\circ\text{C}$ .

En el diagrama de TG puede observarse una paulatina pérdida de peso a partir de  $80^\circ\text{C}$  hasta  $195^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual tiene lugar la combustión casi total de la muestra. Estos efectos de pérdida de peso se corresponden en el diagrama de CDS con el inicio de un efecto endotérmico solapado a  $195^\circ\text{C}$ . El efecto endotérmico debe corresponder con la deshidratación de la muestra, pero antes de finalizar ésta, se inicia la pirolisis y el carácter exotérmico de esta combustión enmascara en parte el efecto endotérmico de la deshidratación.

A partir de 195° C en el diagrama de TG no se aprecia ningún efecto de pérdida de peso, en cambio, en el diagrama de CDS centrado a 370°C se observa un efecto exotérmico. Esto puede deberse probablemente a que el CDS se realizó con menor cantidad de muestra y el calor desprendido a 195°C no fué suficiente para que la combustión fuese completa.

El residuo que quedó en el crisol fué del 18%. El valor teórico calculado para un residuo constituido por  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es de 22,24%. La discrepancia entre estos valores puede ser debida a las proyecciones de la muestra al ser la combustión muy violenta.

#### 5.3.1.4.- $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.3.1.1.C se aisló un sólido de color amarillo-verdoso y aspecto pulverulento, que de acuerdo con los resultados de su análisis químico responde a la fórmula  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ .

El estudio térmico de este complejo aparece recogido en los diagramas de TG y CDS que se muestran en la Figura 4.22. El diagrama de TG del  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$  indica que este complejo no presenta agua en su composición y que es estable térmicamente hasta la temperatura de 300°C, a la que se inicia un efecto de pérdida de peso que finaliza a 550°C. A esta temperatura el residuo que queda en el crisol es del 22,1%, valor que está en buen acuerdo con el residuo calculado teóricamente suponiendo que a dicha temperatura el producto final de la pirolisis del  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$  está constituido por  $\text{NiO}$  (21,92%). Por otra parte, la naturaleza del residuo ( $\text{NiO}$ ) ha sido puesta de manifiesto a partir del espectro IR del mismo ( banda a  $415\text{ cm}^{-1}$ ) ( 138 ).

En el diagrama de CDS del  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ , se observan, a partir de 300°C, diversos efectos exotérmicos

correspondientes al proceso de pirolisis de la base pirimidí  
nica.

Con objeto de obtener información acerca de los átomos del ligando que se encuentran directamente unidos al ión Ni(II) se registró el espectro IR (Figura 4.22 ). Al comparar dicho espectro con el del ligando libre se aprecia, igual que ocurría en el complejo  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la desaparición de las bandas centradas a 1420 y 1195  $\text{cm}^{-1}$  y que fueron asignadas a  $\delta(\text{N1} - \text{H})$  y  $\nu(\text{C} = \text{S})$  respectivamente, por lo que cabe esperar que en este caso el ligando se encuentre en la forma tautómera 2-mercapto, descrita en el apartado 5.3.1.1.

La desaparición de la banda correspondiente a  $\nu(\text{C} = \text{S})$  parece indicar que el azufre está coordinado al átomo central (139). La formación del enlace  $\text{S} \rightarrow \text{M}$  incrementa la demanda electrónica del átomo de azufre donador y favorece la resonancia con el grupo nitrógeno-carbono, incrementando la contribución de la estructura  $-\text{N}=\text{C}-\text{S}^-$  lo cual se manifiesta en una gran variación en los modos de vibración de tensión de las bandas correspondientes  $\text{C} = \text{C}$ ,  $\text{C} = \text{N}$ ,  $\text{C} - \text{N}$  y  $\text{NCS}$  como se puede apreciar al comparar el espectro del complejo con el del ligando libre ( Figuras 4.22 y 4.1 , respectivamente ).

En la zona baja del espectro, realizado dispersando el complejo en polietileno ( Figura 5.7 ), se observan dos nuevas bandas centradas a 212 y 195  $\text{cm}^{-1}$  y que se pueden asignar a  $\nu(\text{Ni} - \text{N})$  y  $\nu(\text{Ni}-\text{S})$  respectivamente.

La medida de susceptibilidad magnética del compues-

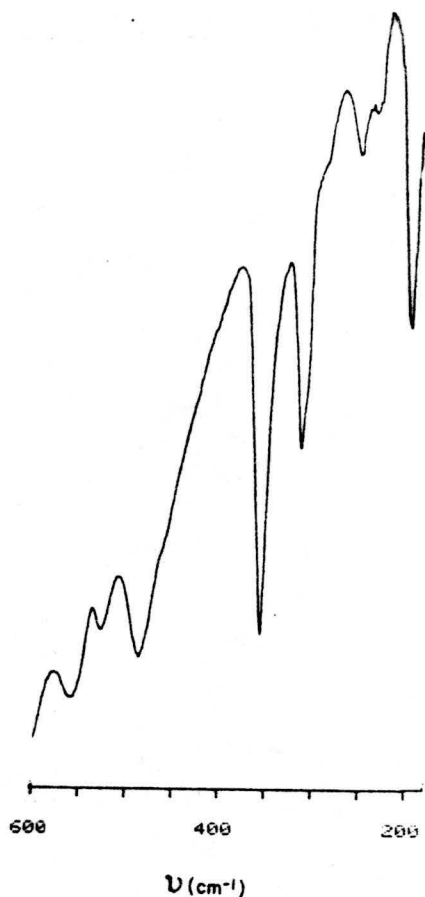


FIGURA 5.7.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ .

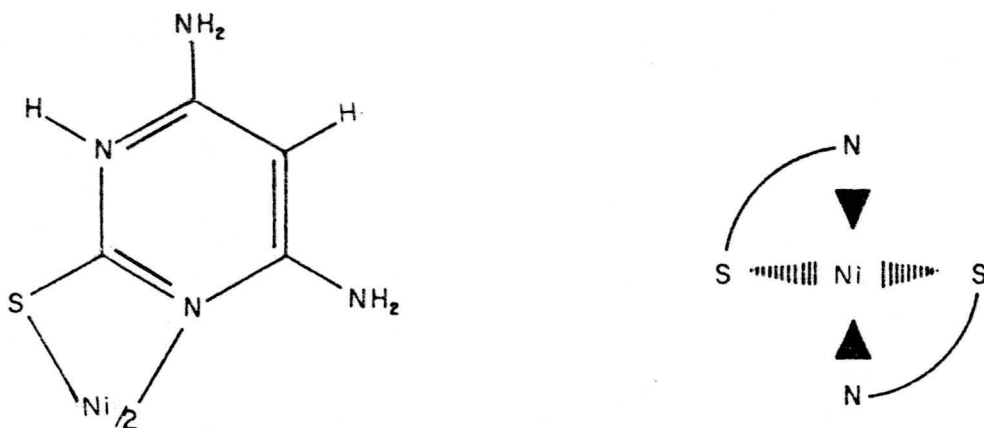
to arrojó un valor de  $15,13 \cdot 10^{-6} \text{ ucs.g}^{-1}$  a  $32^\circ \text{ C}$ . A partir de este dato, una vez efectuadas las correspondientes correcciones diamagnéticas (109) (110), se obtuvo para el momento magnético efectivo del ión  $\text{Ni}(\text{II})$   $\mu_{\text{ef}} = 3.61 \text{ MB}$ , resultado que cae dentro del campo de valores experimentales para  $\mu_{\text{ef}}$  en complejos tetraédricos de  $\text{Ni}(\text{II})$  y que es superior a los determinados para el mismo ión en coordinación octaédrica.

En el espectro visible del complejo, disuelto

en DMSO, se observan dos máximos de absorción centrado a 15380 y 17860  $\text{cm}^{-1}$ . Dado que este último solapa con una banda de transferencia de carga, responsable del color amarillo verdoso de la disolución, no se puede distinguir con claridad si estos dos máximos son los componentes de una única banda o si en realidad se trata de dos bandas. Si se tratara de una única banda desdoblada, se podría asignar a una transición  $3T_1(F) \rightarrow 3T_1(P)$ . La separación de la citada banda se debe al acoplamiento espín-orbital, que elimina la degeneración del estado  $3T_1(P)$ . Este hecho es muy frecuente en los complejos tetraédricos de Ni (II), (140).

Ahora bien, la asignación anterior hay que tomarla con reservas, ya que dado el llamado comportamiento "anómalo" de los complejos de Ni(II) en disolución, no se podría descartar que en disolución el Ni (II) esté como hexacoordinado (140).

A la vista de cuanto se acaba de exponer proponemos que en el complejo  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ , el Ni(II) se encuentra en campo tetraédrico con una coordinación bidentada (S,N) del ligando  $\text{DATP}^-$  al ión metálico, tal y como se muestra en la Figura.



5.3.1.5.- Ni (DATP)<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Al hacer reaccionar la 4,6-diamino-2-tiopirimina con el Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O en medio etanólico, tal y como se describe en el apartado 3.3.1.1.B, se obtiene un sólido pulverulento de color amarillo verdoso cuya fórmula empírica, obtenida a partir de los datos de análisis químicos, recogidos en la Tabla 4.13, concuerda con la fórmula propuesta ( Tabla 5.6 ).

El estudio de la estabilidad térmica de Ni(DATP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se ha realizado a partir de los diagramas de TG y CDS de la Figura 4.23. El diagrama de TG nos muestra que el complejo es estable térmicamente en el intervalo de temperatura comprendido entre 35°C-200°C. A esta última temperatura se inicia una descomposición pirolítica, observándose un efecto de pérdida de peso, al cual le corresponde, en el diagrama de CDS, un efecto exotérmico con máximos centrados a 270°C y 290°C. El citado efecto exotérmico, a partir de 300°C solapa con un nuevo efecto exotérmico.

A 300°C la pérdida de peso es del 27,0% de la muestra original, estando en buen acuerdo con la pérdida teórica correspondiente a la eliminación de los dos grupos nitrato ( 26,57%). Este hecho se ha comprobado mediante el espectro infrarrojo de una muestra calentada a 300°C, en el cual se observa la desaparición de la banda centrada a 1382 cm<sup>-1</sup>, que como se verá más adelante se ha asignado a  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .

A partir de 300°C se observa en el diagrama de TG una paulatina pérdida de peso que finaliza a 500°C.

Esta pérdida de peso debe corresponder con la combustión pirolítica de los ligandos, como se pone de manifiesto por los efectos exotérmicos que presenta el diagrama de CDS. La pérdida acumulada de peso a 500°C es del 84,1%, este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (83,99%) en el supuesto de que el residuo estuviese constituido por NiO, extremo éste que viene apoyado por la presencia en su espectro IR de una banda centrada a 415 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro visible del complejo Ni(DATP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> disuelto en DMSO aparecen tres bandas asignadas a transiciones de d → d. La banda centrada a 25000 cm<sup>-1</sup> se puede asignar, de acuerdo con su posición y los valores encontrados en bibliografía (137, 140-142), a una transición  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  (P) en un complejo de Ni(II) en un entorno octaédrico. Las bandas centradas a 14.490 y 12.990 cm<sup>-1</sup> se han asignado a las transiciones  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  (F) y  $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$  para el mismo ión y campo. A partir de la energía de estas transiciones se ha calculado el parámetro de repulsión interelectrónica B y la energía de estabilización, Δ<sub>o</sub>, cuyos valores resultaron ser B = 820 cm<sup>-1</sup> y Δ<sub>o</sub> = 9.400 cm<sup>-1</sup>. Para un complejo de Ni(II) en campo octaédrico cabría esperar otra transición permitida correspondiente a la transición  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  (F), la cual no hemos podido observar debido a las limitaciones técnicas del equipo espectrofotométrico utilizado. Precisamente es ésta la transición más importante, ya que para una configuración d<sup>8</sup>, Δ<sub>o</sub> se corresponde con la energía de la primera transición (137). A partir del diagrama de Tanabe-Sugano correspondiente se ha calculado el valor de la energía de transición (E = 9.300 cm<sup>-1</sup>) que está en buen acuerdo con el valor calculado para Δ<sub>o</sub>. Por otra parte, si se expresa la reducción del valor de B en forma del cociente  $\frac{B}{1030} = \beta$ , donde 1030 cm<sup>-1</sup> es el parámetro de Racah B del ión libre, en nuestro caso resulta β = 0,80

lo que sugiere una cierta contribución de enlace covalente en este complejo.

El espectro, en la zona ultravioleta, de una disolución acuosa del citado complejo está de acuerdo con la coordinación del ligando en forma molecular

El espectro IR del complejo presenta diferencias significativas cuando se compara con el espectro IR del ligando libre. Las bandas más características son las siguientes:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3460 - 3100	v (N-H)
1678	δ (N-H)
1640	v (C=C)
1570	v (C=N)
1540	v (N-C=S)
1420	δ (N <sub>1</sub> -H)
1382	v (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1315, 1256	v (C N) + v (NCS) + v (C=S)
312	v (Ni-N)
250	v (Ni-O)
180	v (Ni-S)

Por otra parte, el espectro realizado en KBr (Figura 4.23) es muy similar al que presenta el complejo [Co (DATP)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Figura 4.20) y que se discutió en el apartado 5.3.1.2. En este caso el desplazamiento de la banda Tioamida I es de 30 cm<sup>-1</sup> con respecto a la posición que ocupaba en el ligando libre. Este desplazamiento junto a la aparición, en la zona baja del espectro, realizado en polietileno ( Figura 5.8 ), de las bandas



correspondientes a  $\nu(\text{Ni-N})$  y  $\nu(\text{Ni-S})$  nos sugiere una coordinación bidentada (S,N) del ligando DATP.

La banda asignada a  $\nu(\text{Ni-S})$ , se ha desplazado hacia menor número de onda con respecto a la posición ( $195 \text{ cm}^{-1}$ ) que presentaba en el complejo  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ , descrito anteriormente.

De acuerdo con Ferraro ( 134 ) la frecuencia de las bandas  $\nu(\text{metal-ligando})$  decrece al pasar de una estructura Td a Oh.

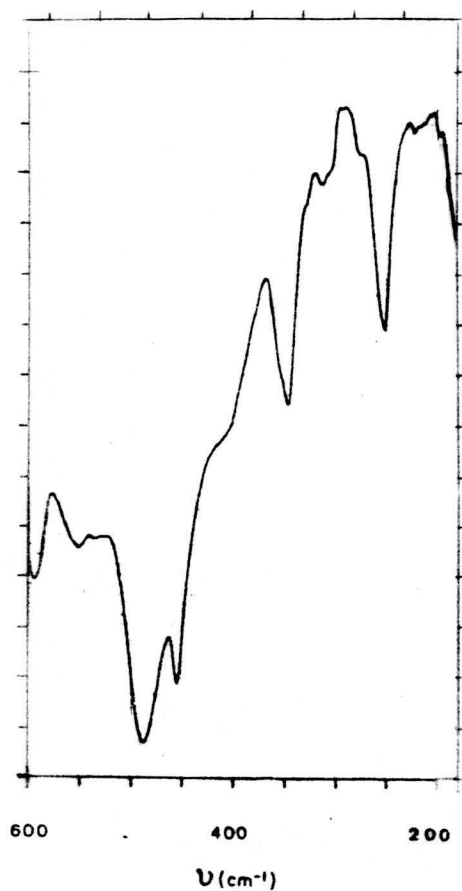


FIGURA 5.8.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$ .

La asignación de la banda centrada a  $250\text{ cm}^{-1}$  a una vibración de tensión Ni-O del grupo nitrato se ha hecho en base a la desaparición de la citada banda, en el espectro IR de una muestra de complejo calentada a  $285^\circ\text{C}$  (Figura 5.9), temperatura a la cual se han perdido los grupos nitratos, tal y como se puede apreciar en el correspondiente diagrama de TG.

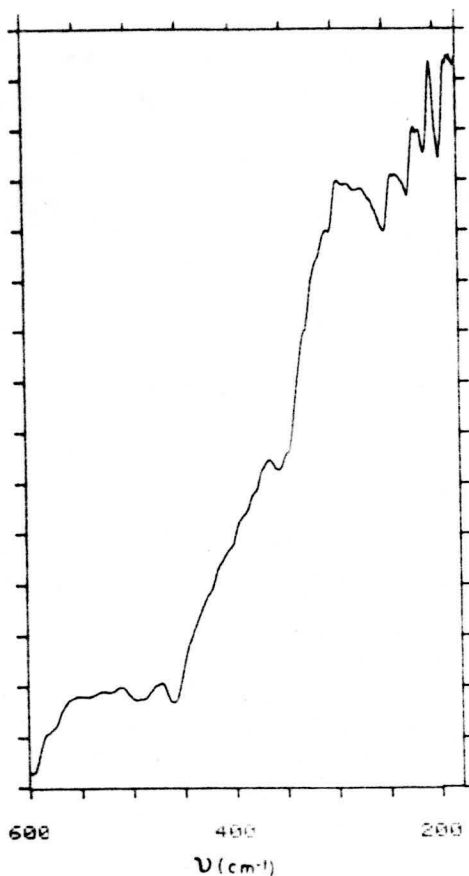


FIGURA 5.9.- Espectro I.R. en polietileno de una muestra de complejo  $\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2$  calentada a  $285^\circ\text{C}$ .

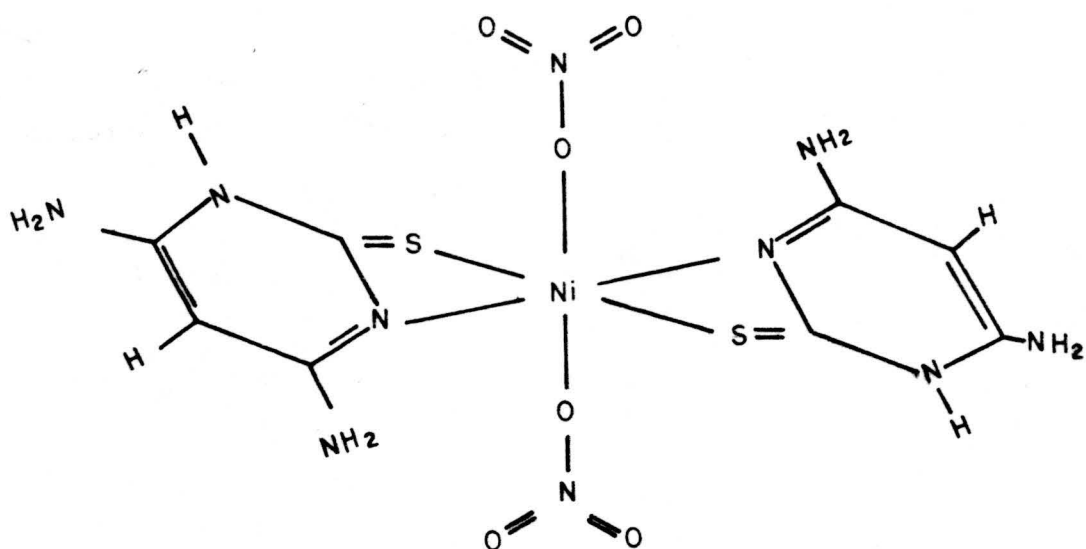
Por tanto, de acuerdo con esta asignación el grupo nitrato se encuentra coordinado al ión  $\text{Ni}(\text{II})$ , sin embargo la posición de la banda debida a  $\nu(\text{NO}_3^-)$  a  $1382\text{ cm}^{-1}$  nos sugiere una débil interacción, ya que

aparece a igual número de onda que en las especies iónicas - (134, 135 ). Este hecho también ha sido observado al estudiar el complejo  $[\text{Hg}_2(\text{cafeína})_2(\text{NO}_3)_2]$  en el cual  $\nu(\text{NO}_3^-)$  se encontraba a  $1380 \text{ cm}^{-1}$  y el estudio por difracción de R-X de los cristales pone de manifiesto que hay interacción entre el Hg(I) y los iones  $\text{NO}_3^-$  (143).

Las medidas magnéticas efectuadas sobre el complejo  $[\text{Ni}(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2]$  han permitido obtener un valor de la susceptibilidad magnética de  $\chi = 8.87 \cdot 10^{-6} \text{ ucgs.g}$  (a  $28^\circ\text{C}$ ). A partir de este dato el momento magnético efectivo encontrado es  $\mu_{\text{ef}} = 3,24 \text{ MB}$ . Dicho valor está en el rango de valores,  $2,9 - 3,3 \text{ MB}$ , encontrados para los complejos octaédricos de Ni (II) (140), y que como se puede observar es inferior al encontrado ( $3,61 \text{ MB}$ ) para el complejo  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$  (tetraédrico).

Por otra parte, se ha calculado el valor teórico de  $\mu_{\text{ef}}$ , teniendo en cuenta el acoplamiento espín-orbital, mediante la ecuación  $\mu_{\text{ef}} = \mu_0 \left(1 - \alpha \frac{\lambda}{\Delta_0}\right)$  (109), donde  $\mu_0$  es el momento magnético de espín =  $2,83 \text{ MB}$ .  $\alpha$  y  $\lambda$  toman los valores (para un sistema  $d^8$ ) de 4 y  $-315 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente; y  $\Delta_0 = 9.400 \text{ cm}^{-1}$ , según se ha deducido anteriormente. Con estos valores resulta  $\mu_{\text{ef}}(\text{teórico}) = 3,21 \text{ MB}$ , valor que está en perfecto acuerdo con el encontrado experimentalmente ( $3,24 \text{ MB}$ ).

A la vista de todo lo anteriormente expuesto se propone para el bis (4,6-diamino-2-tiopirimidina) dinitrato níquel (II), la estructura:



#### 5.3.1.6.- Cu(DATP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

De acuerdo con el método expuesto en el apartado 3.3.1.1.B se obtuvo un sólido de color marrón para el que se ha propuesto la fórmula empírica Cu(DATP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, basada en los resultados de análisis químico (Tabla 4.13).

Los diagramas de TG y CDS de este complejo (Figura 4.24) ponen de manifiesto que es estable hasta 230°C, temperatura a la cual empieza la descomposición pirolítica del compuesto, finalizando a 500°C. A esta temperatura la pérdida acumulada de peso representa el 73,5% de la muestra inicial. El espectro IR de una muestra calentada a 600°C y en las mismas condiciones en que se realizó el TG (Figura 5.10), nos muestra, que a esta temperatura, el residuo está constituido por una mezcla de CuSO<sub>4</sub> + CuO, ya que presenta los modos de vibración de β-CuSO<sub>4</sub> (138) más los correspondientes a CuO (134).

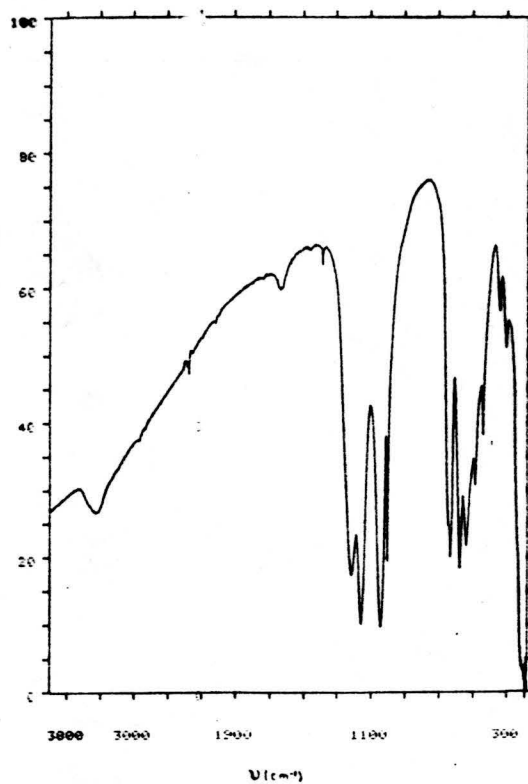


FIGURA 5.10.- Espectro I.R. de una muestra de complejo  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$  calentada a  $600^\circ\text{C}$ .

En el intervalo de  $700\text{-}750^\circ\text{C}$  se produce un nuevo efecto de pérdida de peso que se ha asignado a la descomposición de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{CuO}$  (pérdida acumulada de peso experimental  $77,2\%$ , teórica  $76,98\%$ ).

El espectro IR del residuo a  $800^\circ\text{C}$  (Figura 5.11) nos confirma que, efectivamente, dicho residuo está constituido por  $\text{CuO}$ .

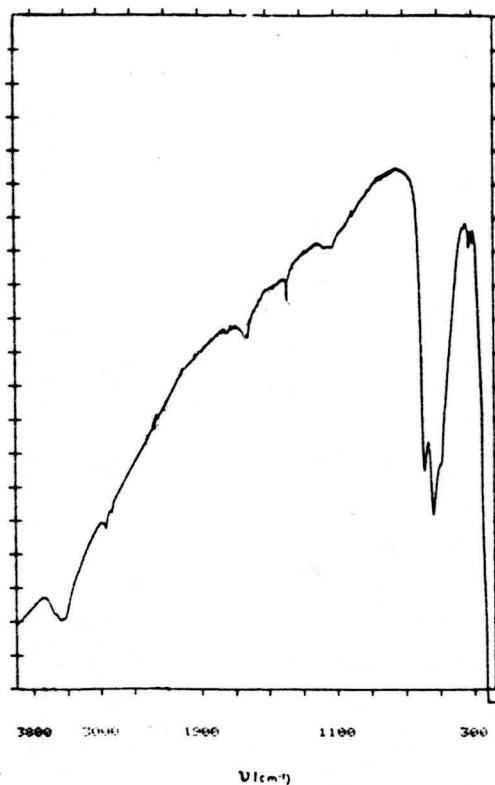


FIGURA 5.11.- Espectro I.R. de una muestra de complejo  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$  calentada a  $800^\circ\text{C}$ .

El espectro UV presenta las mismas transiciones que el  $\text{DATP}^-$ . En la zona visible, el espectro del complejo, no se ha podido obtener debido a su gran insolubilidad en los distintos disolventes empleados.

En lo que respecta al espectro infrarrojo del  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$  es del todo análogo al que presentaba el complejo  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y por tanto al ligando  $\text{DATP}^-$ , y muestra como más significativas las bandas siguientes:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3470-3000	$\nu$ (N-H)
1625	$\delta$ (N-H)
1600, 1570, 1460	$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N)
1330, 1280, 1240	$\nu$ (CN) + $\nu$ (NCS) + $\nu$ (CS)
311	$\nu$ (Cu-N)
221	$\nu$ (Cu-S)

Destacan en las asignaciones anteriores la desaparición de los modos de vibración de la banda C=S, y al ser el espectro similar al del ligando 4,6-diamino-2-metil-tio pirimidina, podemos afirmar que, en este caso, el ligando está en la forma tautómera 2-mercapto.

Por otra parte la presencia en la zona baja del espectro, realizado en polietileno (Figura 5.12) de las dos nuevas bandas asignadas a  $\nu$ (Cu-N) y  $\nu$ (Cu-S) (134), nos sugiere que la coordinación del ligando DATP al ión Cu(II) es en forma bidentada (S,N).

La susceptibilidad magnética medida fué  $\chi = 1,4 \cdot 10^{-6}$  ucgs.g<sup>-1</sup>. Una vez realizadas las correspondientes correcciones magnéticas se calculó el  $\mu_{ef}$ , que resultó ser de 1,25 MB. Para un sistema d<sup>9</sup> el  $\mu_{ef}$  calculado teóricamente, teniendo en cuenta solamente el momento angular de spín, es de 1,73 MB. El valor tan bajo encontrado para el  $\mu_{ef}$  de -

este complejo se puede justificar de acuerdo con Kato y col. ( 144 ), suponiendo una geometría tetraédrica en base a una interacción de super-cambio a través de un orbital  $\pi$  formado usando los orbitales d del Cu (II) y los orbitales apropiados del ligando. Otra forma de justificar este valor sería por que exista una interacción directa cobre-cobre, para lo cual la estructura tendría que ser laminar y de esta forma el Cu (II) tendría una geometría seudoctaédrica.

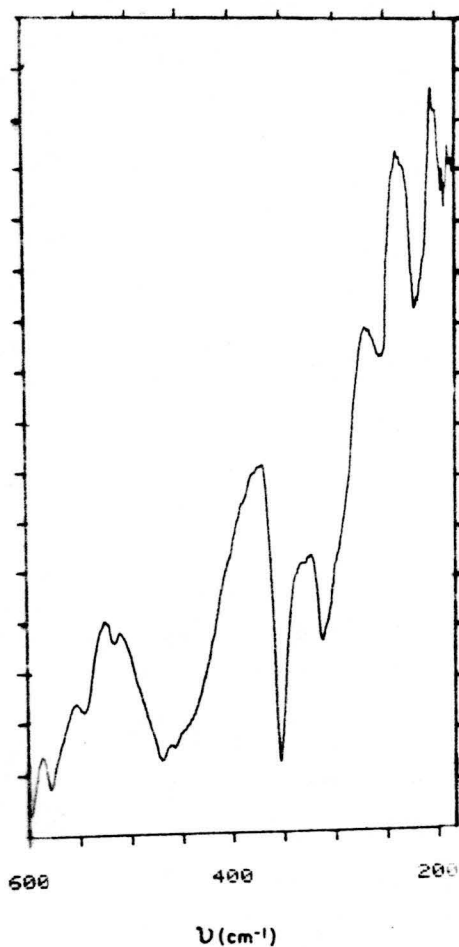


FIGURA 5.12.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$ .



### 5.3.1.7.- Zn (DATP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Siguiendo el procedimiento de síntesis indicado en el apartado 3.3.1.1.E se aisló un complejo de fórmula molecular Zn(DATP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

El espectro infrarrojo de este complejo (Figura 4.25) presenta como bandas más significativas las que se indican a continuación:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3480-3000	ν(N-H)
1650	δ(NH)
1625	ν(C=C)
1565	ν(C=N)
1540	ν(N-C=S)
1420	δ(Nl-H)
1340, 1225, 1205	ν(CN) + ν(NCS) + ν(C=S)
305	ν(Zn-N)
265	ν(Zn-Cl)
185	ν(Zn-S)

Los datos de IR, para el Zn (DATP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sugieren - que en este complejo el ligando DATP se coordina del mismo modo que el ya indicado para los complejos en los que actúa de forma molecular como en el caso Ni(DATP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ya que los desplazamiento de bandas, así como las nuevas que aparecen, son análogos a los que tenían lugar en los espectros IR de aquellos. Por tanto el DATP está en este complejo en forma tio, coordinándose al ión Zn(II) a través del átomo de azufre en posición dos y del átomo de nitrógeno del anillo.

En el infrarrojo lejano el espectro del complejo, -

realizado en polietileno, ( Figura 5.13 ) muestra además de algunas bandas del ligando, nuevas bandas asignables a modos de vibración metal-ligando. La banda a  $305\text{ cm}^{-1}$  está muy cerca de las observadas a  $305$ ,  $312$  y  $311\text{ cm}^{-1}$  para los complejos de  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$  (descritos anteriormente) y que se ha asignado, principalmente, a la vibración  $\nu(\text{M-N})$ .

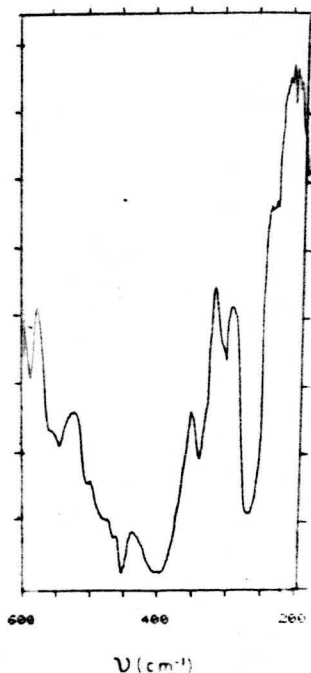


FIGURA 5.13.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Zn(DATP)}_2\text{Cl}_2$ .

La frecuencia a que aparece la vibración  $\nu(\text{Zn-Cl})$  es intermedia a las observadas para el enlace  $\text{Zn-Cl}$  terminal en complejos tetraédricos ( $134$ ,  $145 - 147$ ) y las dadas para complejos octaédricos con halógenos puente ( $145$ ), y es simi

lar a la observada para complejos del tipo  $ZnL_2X_2$  [L=1,4,6-trimetil-2-tiopirimidina (63), 4,6-dimetil-2-tiopirimidina (67)] en las que se propone para el ión metálico una geometría octaédrica distorsionada con enlaces débiles Zn-S.

La banda observada a  $185\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada, como en otros complejos de Zn (63,67), principalmente a  $\nu(\text{Zn-S})$ .

El espectro  $^1\text{H-RMN}$  del  $[\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2]$  (Figura 4.25) es similar al que presentaba el ligando libre (Figura 4.1). Los desplazamientos químicos, a los que aparecen en el complejo las señales correspondientes a los protones C5-H y los cuatro de los dos grupos aminos, son 5,1 y 6,7 ppm respectivamente. Por tanto, ambas señales se han desplazado 0,1 ppm, hacia menor campo, con respecto al ligando libre. Por otra parte, la señal correspondiente a la absorción del N1-H, que en el ligando libre aparece a 11,0 ppm, no se observa en el espectro del complejo.

Dicha señal, posiblemente, se encuentra incluida en la correspondiente a la del agua que acompaña al DMSO-hexadeuterado, debido probablemente a que el carácter ácido de dicho hidrógeno se exalte por la formación del complejo, lo cual facilitará su intercambio con el hidrógeno del agua.

El estudio térmico realizado sobre el  $\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2$ , condujo a los diagramas de TG y CDS que se recogen en la Figura 4.25.

El diagrama de TG muestra que este complejo es anhidro y estable térmicamente hasta la temperatura de  $270^\circ\text{C}$ . A esta temperatura comienza un intenso efecto de pérdida de peso que finaliza alrededor de  $380^\circ\text{C}$ , y en el que se elimina -

el 17,5% de la muestra inicial. Este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (16,88%) para la deshalogenación de la muestra. En el diagrama de CDS a este proceso le corresponde el efecto endotérmico centrado a 289°C - - ( $\Delta H=85,81 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

A partir de 380°C, en el diagrama de TG, se observa una paulatina pérdida de peso que finaliza a 800°C, y que debe corresponder a la pirólisis de la muestra. La pérdida acumulada de peso a esta temperatura es del 81,5% que concuerda bastante bien con la calculada teóricamente para un residuo constituido por ZnO (80,64%) y que fué comprobado por espectroscopía IR, banda a  $450 \text{ cm}^{-1}$  (134).

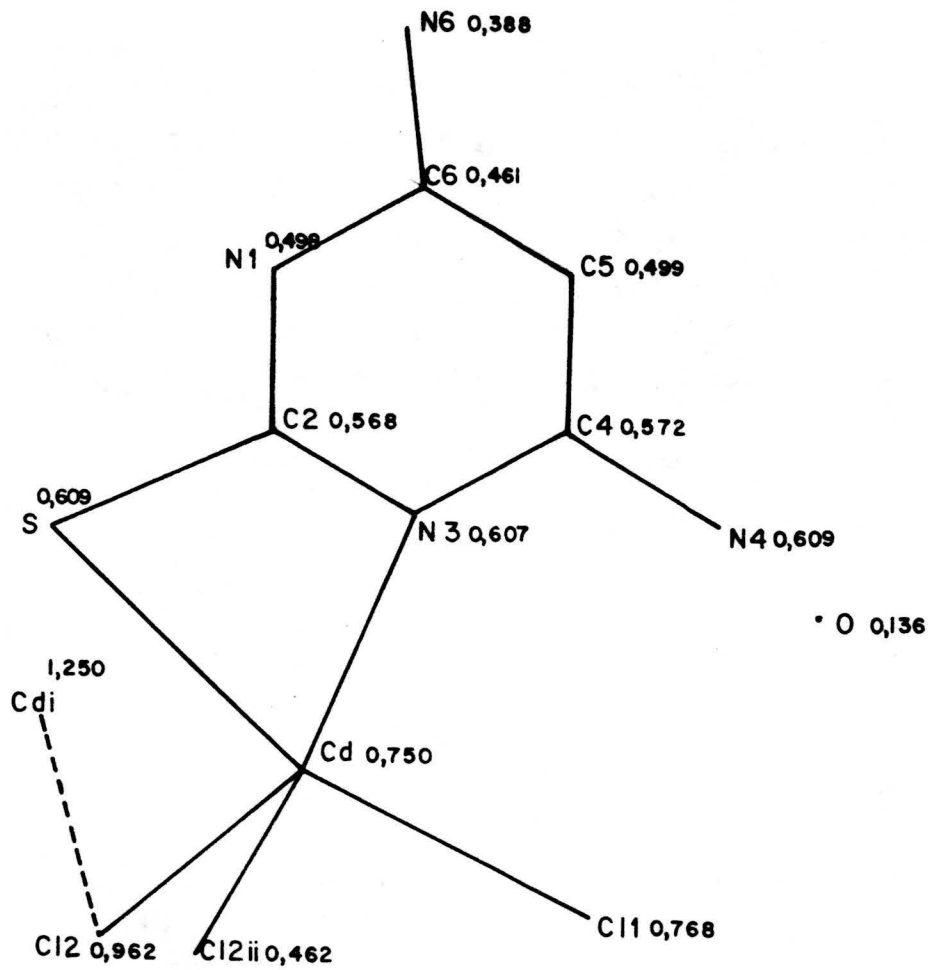
#### 5.3.1.8.- $\text{Cd}(\text{DATP}) \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

De acuerdo con el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.1.E se aisló un complejo de fórmula molecular  $\text{Cd}(\text{DATP}) \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , el cual cristaliza en forma de agujas incoloras.

Se ha determinado la estructura de este complejo mediante su estudio por difracción por rayos-X. Para ello se ha seguido el método experimental descrito en el apartado 3.3.2.7. Los resultados obtenidos se detallan en el apartado 4.3.1.

La Figura 5.14 es una proyección de la molécula, realizada representando las coordenadas atómicas (Tabla 4.15) en el plano (001), la coordenada Z está indicada en cada átomo.

Para mejor visualizar las distancias y ángulos de enlace, recogidos en las Tablas 4.17 y 4.18, estos se han presentado en la Figura 5.15.



$$\begin{array}{l}
 \text{i:} \quad x \quad \bar{y} \quad z + 1/2 \\
 \text{ii:} \quad x \quad \bar{y} \quad z - 1/2
 \end{array}$$

FIGURA 5.14.- Proyección de la molécula de  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  en el plano (001).

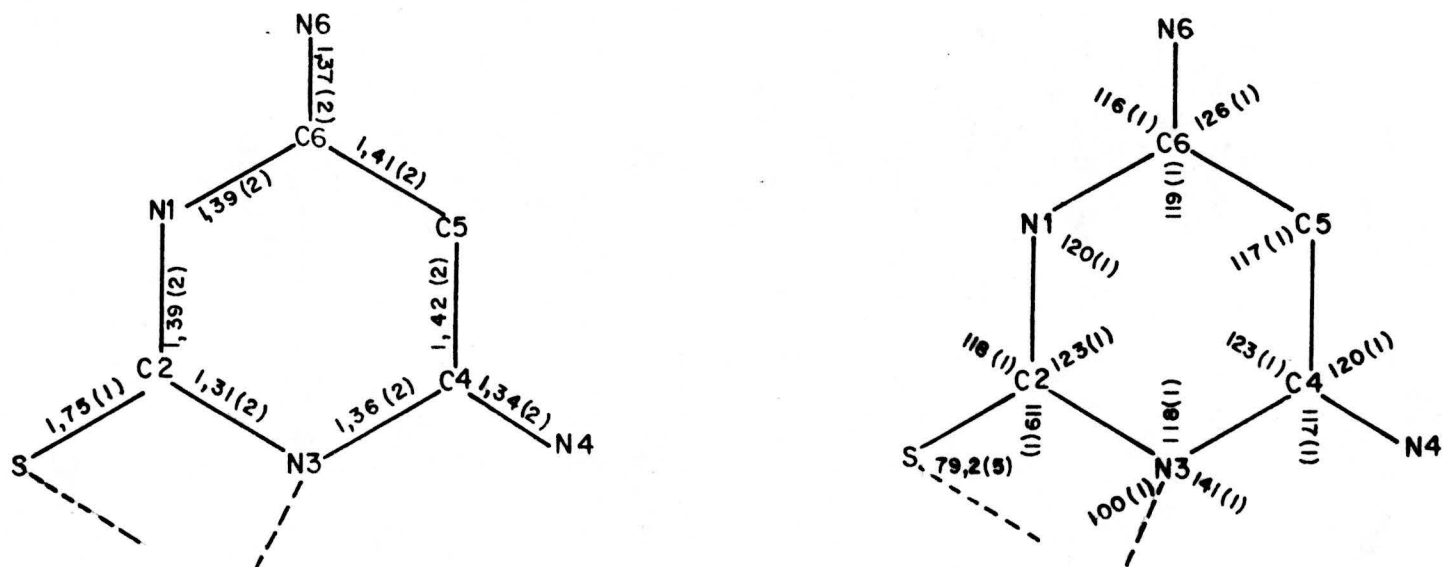


FIGURA 5.15.- Distancias y ángulos de enlace en la molécula de Cd(DATP)Cl<sub>2</sub>.

## Descripción general de la estructura.

La estructura consiste en cadenas de catena- $\mu$ -dicloro-cloro (4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina) cadmio (II) monohidrato uno de los cloros está unido a dos átomos de cadmio produciendo cadenas infinitas), unidos por enlaces de hidrógeno a las moléculas de agua vecinas.

La distancia Cd-Cd es de 3,970(4) Å<sup>o</sup>. Este valor tan grande nos sugiere que no hay una interacción directa cadmio-cadmio en la estructura.

Para complejos metálicos con bases tiopirimidínicas se ha observado que la coordinación de la base a los iones metálicos tiene lugar, generalmente, a través del átomo de azufre de la posición dos y de un nitrógeno anular.

Así para los complejos: tetrakis (2-mercaptopirimidinato) wolframio (IV) (56), di-iodotetrakis ( $\mu$ -2tiopiridinato-N1,S2) diplatino (III)(58), tris (4,6-dimetil-2-tiopirimidinato) cobalto (III) (65) y Mo<sub>2</sub> (dmmp)  $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Hdmmp= 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina) (70) la coordinación de las bases es a través de los átomos de S y N. Con iones metálicos con carácter de ácido mas blando, como es el mercurio (II) la coordinación se da a través del átomo de azufre, existiendo una débil interacción con el átomo de nitrógeno de la posición tres. Este tipo de coordinación se presenta en los complejos 2-mercaptopirimidinato metil mercurio (II) (59), (4-amino-5-metil-2-tiopirimidinato) metil mercurio (II) (93) y (4-amino-2-mercapto-6-oxo-pirimidinato) metil mercurio (II) (93). Por último en el complejo clorobis (tetrahidro-2-tio-1H-pirimidina) cobre (I) (76) la coordinación de la base tiopirimidínica tiene lugar sólo a través del átomo de azufre. En el presente complejo de cadmio, la base

tiopirimidínica presenta coordinación (S,N) a pesar de que el Cd(II) tiene carácter de ácido blando (clase B) análogo al Hg(II) y Cu(I).

#### Esfera de coordinación del cadmio.

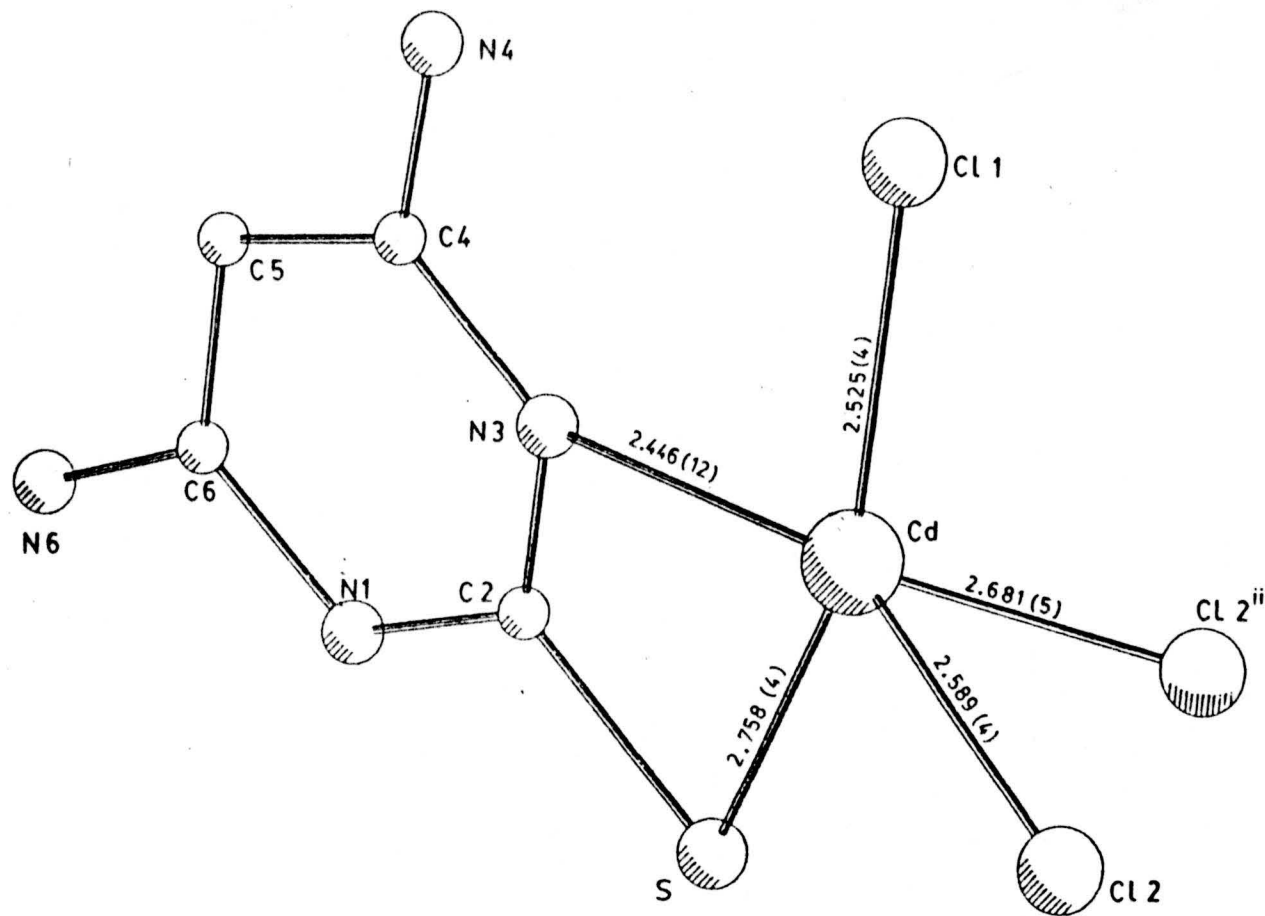
El átomo de cadmio se encuentra pentacoordinado, -- estando rodeado por una molécula de 4,6-diamino-2-tiopirimidina (unida a través del átomo de nitrógeno cíclico no protonado y el átomo de azufre exocíclico de la posición dos), dos átomos de cloro puentes y un átomo de cloro terminal.

En la Figura 5.16 se ha representado la coordinación alrededor del cadmio y como se puede apreciar el poliedro de coordinación es muy irregular pudiendo describirse, de acuerdo con la bibliografía (132, 143, 149), como una pirámide de base cuadrada (PBC) deformada.

El hecho de que PBC esté tan deformada no es de extrañar ya que la geometría realmente observada para los complejos pentacoordinados es, frecuentemente, intermedia entre las dos estructuras límites, bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada.

Aunque hay un gran número de resultados cristalográficos de complejos metálicos con constituyentes de los ácidos nucleicos recopilados en diversas publicaciones (4-7), solo unos pocos complejos de cadmio han sido reseñados. En la Tabla 5.7 se comparan las posiciones, distancias de enlace y geometría del cadmio del presente complejo, con los encontrados en los compuestos de cadmio-constituyente ácido nucleico. Este análisis estructural pone en evidencia que el número de





ii:  $x \quad \bar{y} \quad z-1/2$

FIGURA 5.16.- Conformación molecular del complejo Cd(DATP)Cl<sub>2</sub> mostrando la numeración de los átomos y distancias de enlace de la esfera de coordinación del cadmio.

TABLA 5.7

COMPARACION DE LAS POSICIONES, DISTANCIAS DE ENLACE Y GEOMETRIA MOLECULAR DE LOS COMPUESTOS Cd-CONSTITUYENTE DE ACIDOS NUCLEICOS.

<u>Compuesto</u>	<u>Geometría de M</u>	<u>Posiciones de coordinación de L</u>	<u>M-L</u>	<u>M-Cl</u>	<u>Referencias</u>
[Cd(UR) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	Bipirámide trigonal	N3	2,211(4)	- -	(150)
Cd(AMNU) <sub>2</sub>	Dodecaedro	N5	2,341(2)	- -	(151)
		O4	2,478(2)		
		N1	2,302(2)		
		O2	2,773(2)		
Cd(DATP) Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Pirámide cuadrada	N3	2,446(12)	2,589(4); 2,681(5)p	
		S	2,758(4)		
Cd(MC) <sub>2</sub> Cl	4 + 2	N3	2,281(4)	2,497(1)	(152)
		O2	2,296(4)		
[Cd(AD) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Octaédrica	N3	2,413(7)	- -	(153)
		N9	2,349(6)		
[Cd(MP) Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	Octaédrica	N7	2,32(6)	2,615(3)p	(154)
		S	2,79(3)		
[Cd(AHX <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Octaédrica	N7	2,333(8)	- -	(155)
[Cd(5'-CMP)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> monocl.	Bipirámide pentagonal	N3	2,32(2); 2,34(2)	- -	(156)
		O2	2,87(2); 2,58(2)		
		O(phos)	2,36		
Cd(5'-CMP)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> romb	Pirámide cuadrada	N3	2,36	- -	(157)
		O2	2,92		
		O(phos)	2,24		
[Cd(5'-CMP) H <sub>2</sub> O]H <sub>2</sub> O romb	Pirámide cuadrada	N3	2,327	- -	(158)
		O2	(b)		
		O(phos)	2,250		

TABLA 5.7 (continuación)

COMPARACION DE LAS POSICIONES, DISTANCIAS DE ENLACE Y GEOMETRIA MOLECULAR DE LOS COMPUESTOS Cd-CONSTITUYENTE DE ACIDOS NUCLEICOS.

Compuesto	Geometría de M	Posiciones de coordinación de L		M-L	M-Cl	Referencias
[Cd(5'-dCMP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Octaédrica	N3	2,29(1)		- -	(159)
		O2	2,64(1)			
		O(phos)	2,225			
[Cd <sub>2</sub> (5'-dCMP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] 3H <sub>2</sub> O	Bipirámide pentagonal	N3	2,47(4);2,22(3)		- -	(159)
		O2	2,89(3);2,56(2)			
		O(phos)	2,42			
[Cd(5'-UMP)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]2H <sub>2</sub> O	Octaédrica	O(phos)	2,29		- -	(160)
[Cd(5'-dUMP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	Octaédrica	O(phos)	2,24		- -	(160)
[Cd(5'-UMP)(dpa)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Octaédrica	O(phos)	2,253		- -	(161)
[Cd(5'-GMP)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]3H <sub>2</sub> O	Octaédrica	N7	2,37(1)		- -	(162)
Cd(5'-IMP) <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O	Octaédrica	N7	2,36		- -	(163)
		O(phos)	2,23			
		O(2')	2,42			
		O(3')	2,32			

p: puente; t: terminal; UR: uracilo; AMNU: 6-amino-3-metil-5-nitrosouracilo; MC: 1-metilcitosina; AD: adenina; MP: 6-mercaptopurina; AHX: 8-azahipoxantina; 5'-CMP: 5'-citidina monofosfato; 5'-dCMP: deoxicitidina 5'-monofosfato; 5'-UMP: uridina 5'-monofosfato; 5'-dUMP: 2'-deoxiuridina 5'-monofosfato; 2,2'-dipiridilamina; 5'-GMP: guanosina 5'-monofosfato; 5'-IMP: inosina 5'-monofosfato

coordinación cinco para el cadmio, en este tipo de compuestos, es relativamente frecuente y que la coordinación al metal a través de N(3) es la preferida.

La distancia Cd-N de  $2,446(12)\text{\AA}$ , encontrada para el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , está en el gran margen encontrado para los complejos similares de cadmio ( ver Tabla 5.7). La distancia Cd-S [ $2,753(4)\text{\AA}$ ] es algo inferior a la encontrada por Griffith y Amma (154) que es de  $2,790(3)\text{\AA}$ .

Se conocen un gran número de estructuras de cloro-complejos de cadmio (164) y la mayoría de ellas tienen cloro puente, como ocurre en este caso. Para los compuestos tetraédricos, la distancia típica Cd-Cl es  $2,46\text{\AA}$  (por ejemplo en el  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $2,432-2,465\text{\AA}$  (165);  $\text{CdCl}_2(\text{O}_3\text{P})_2$ ,  $2,440$  y  $2,504\text{\AA}$  (166)). Significativamente más grande es la encontrada para especies hexacoordinadas ( ejemplo  $\text{CdCl}_6^{4-}$ ,  $2,588, 2,617, 2,765\text{\AA}$  (167)). La distancias Cd-Cl encontradas para el  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  es por tanto intermedia a la que comunmente presentan los clorocomplejos de Cd tetra y hexacoordinados pero es, en cierta medida, comparable a las encontradas en los clorocomplejos de Cd con bases pirimidínicas y púricas.

Todos los complejos de la Tabla 5.7 que presentan agua en su composición, tienen una o más moléculas de agua unidas al átomo de cadmio. La distancia más grande encontrada para Cd-O(agua) es de  $2,67\text{\AA}$  (154). En nuestro caso, la distancia Cd-O(agua) es de  $5,04(2)\text{\AA}$ , mucho mayor que la suma de los radios de Van der Waals de los átomos (168, 169) por lo que entre el Cd y la molécula de agua no existe ningún tipo de interacción.

## Geometría del ligando 4,6-diamino-1,2-dihidro-2-tiopirimidina.

Las distancias de enlace indican una gran deslocalización de los dobles enlaces. En general, todas las distancias de enlace están en el rango de magnitud encontrado para otros derivados 2-tiopirimidínicos (56, 58, 59, 65, 70, 76, 93, 170 ).

En los ángulos de enlace se observa una cierta modificación, con respecto a los que presenta el compuesto análogo, 4-amino-6-oxo-2-tiopirimidina libre (170), esta dispersión que ocurre en los ángulos próximos a C2 y N3, es imputada a la tensión que sufre el ligando al coordinarse al Cd(II) y están en concordancia con la encontrada en el complejo - (4-amino-2-mercapto-6-pirimidinato) metilmercurio(II) monohidrato(93).

### Enlaces de hidrógeno y empaquetamiento.

La molécula de agua juega un papel importante en el empaquetamiento del cristal.

Aunque los hidrógenos no han sido localizados, las distancias D---A entre algunos átomos nos sugieren la existencia de enlaces de hidrógeno, sin embargo para una mejor evaluación de estas interacciones habría que conocer también los ángulos D-H--A.

En la siguiente Tabla se incluyen además de las distancias D---A la suma de los radios de Van der Waals(168) de los respectivos átomos.

### Enlaces de hidrógeno

<u>D-H---A</u>	<u>distancia (Å)</u>	<u>r<sub>v</sub>(D)+ r<sub>v</sub>(A)</u>
O ---O <sub>w</sub> <sup>iii</sup>	2,78(2)	3,0
N(4)---O <sub>w</sub> <sup>iv</sup>	3,01(2)	3,05
O <sub>w</sub> <sup>v</sup> ---Cl(1)	3,38(2)	3,2-3,4

Posiciones equivalente, iii:  $\bar{y} + 1/2 \quad x \quad z - 1/4$

iv:  $y \quad 1/2-x \quad z + 1/4$

v:  $1/2 - y \quad x \quad z + 3/4$

Estas distancias están dentro del intervalo encontrado para otros compuestos en los que existe enlaces de hidrógeno (169).

### Comportamiento térmico.

Del estudio en conjunto de los diagramas de TG, DTG y CDS se deduce que el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pierde la molécula de agua de hidratación en el intervalo de temperatura 50-200°C. A esta última temperatura la pérdida de peso es del 5,2%, la cual está en perfecto acuerdo con el valor teórico calculado para la pérdida de una molécula de agua y que es del 5,24%. En el diagrama de CDS (Figura 4.26) este proceso de deshidratación se revela por el efecto endotérmico centrado a 84°C siendo  $\Delta H = 32,2 \text{ KJ. mol}^{-1}$ . En el diagrama de TG puede observarse que el complejo deshidratado permanece estable térmicamente hasta 280°C, temperatura a la

cual se inicia un rápido efecto de pérdida de peso. La pérdida acumulada de peso a 350°C es del 15%. A partir de esta temperatura la pérdida del peso transcurre más lentamente -- hasta llegar a los 580°C en que se observa en el DTG un brusco cambio en la velocidad de pérdida de peso, finalizando a 750°C, temperatura a la cual se estabiliza el peso de la muestra puesta en el crisol, siendo el residuo de un 25,4%. El espectro IR del citado residuo estaba constituido por CdO, al no observarse ninguna banda en todo el intervalo de número de onda estudiado (4000-200 cm<sup>-1</sup>).

En el diagrama de CDS, una vez deshidratada, la muestra, se observa un efecto endotérmico centrado a 218,9°C que debe corresponder a la fusión de la muestra ya que a esta temperatura no se aprecia ningún efecto de pérdida de peso -- en el diagrama de TG (la temperatura de fusión de la muestra en capilar abierto es de 223°C).. La entalpía de fusión calculada a partir del citado efecto es  $\Delta H_f = 21,4 \text{ KJ. mol}^{-1}$ . Centrado a 304°C se observa un nuevo efecto endotérmico en el que se consumen  $21,6 \text{ KJ. mol}^{-1}$ . El bajo valor de entalpía de este efecto junto a las pérdidas de peso calculadas a partir del diagrama de TG nos sugieren el siguiente esquema de descomposición térmica:

Proceso	T°C	$\Delta H_f(\text{KJ/mol})$	% de pérdida de peso acumulado.	
			exp.	teórica
$\text{Cd(DAIP)Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd(DAIP)Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	84,0	32,2	5,2	5,24
$\text{Cd(DAIP)Cl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cd(DAIP)Cl}_2(\text{l})$	218,9	21,4	--	--
$2\text{Cd(DAIP)Cl}_2 \rightarrow \text{Cd(DAIP)}_2 + \text{Cl}_2\text{Cd} + 2\text{ClH}$	280-350	21,6	15,0	15,89
$\text{Cd(DAIP)}_2 \rightarrow \text{CdO}$ $\text{Cl}_2\text{Cd} \rightarrow \text{Sublima}$	350-750	exo.	74,6	81,31

Ahora bien, la discrepancia encontrada ( a 750°C) en-

tre la pérdida de peso teórica y experimental es debida a - que el  $\text{Cl}_2\text{Cd}$  al sublimar se deposita en las partes frías de la cadena de la termobalanza, con lo que el peso final es superior a la cantidad de muestra que realmente se encuentra en el crisol.

### Espectroscopía Infrarroja.

El espectro infrarrojo del complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 4,26) presenta como bandas más significativas las siguientes:

<u>Posición <math>\text{cm}^{-1}</math></u>	<u>Asignación</u>
3550	$\nu$ (O-H)
3450 - 2800 (varias bandas)	$\nu$ (N-H) + $\nu$ (CH)
1660	$\delta$ (OH)
1634	$\delta$ (NH)
1549, 1464	$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N) + $\nu$ (N-C=S)
1425	$\delta$ (N1-H)
1343, 1267, 1235	$\nu$ (CN) + $\nu$ (NCS) + $\nu$ (C=S)
282	$\nu$ (Cd-N)
242	$\nu$ (Cd-S)
221	$\nu$ (Cd-Cl1)
200	$\nu$ (Cd-Cl2)

Las asignaciones correspondientes a las vibraciones de tensión y deformación del agua se han hecho en base a que dichas bandas desaparecen en el espectro IR de una muestra calentada a 220°C.

En principio, y dado que la longitud de enlace Cd-S



es mayor que las correspondientes a Cd-Cl, cabría pensar que la interacción del cadmio con el cloro es mayor que con el -- azufre y por tanto la vibración de tensión Cd-Cl debería apa-- recer a mayor número de onda que las  $\nu(\text{Cd-S})$ . Por otro la-- do, el hecho de que el Cl<sub>2</sub> esté actuando como cloro puente y el Cl1 participe en la formación de enlaces de hidrógeno nos sugiere que las bandas  $\nu(\text{Cd-Cl})$  pueden aparecer a menor nú-- mero de onda que las correspondientes a  $\nu(\text{Cd-S})$ . Por tanto, a la vista de lo anteriormente expuesto para una correcta - asignación de las bandas  $\nu(\text{M-L})$  se ha pretendido sintetizar un complejo isomorfo al Cd(DATP)Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, pero con átomos de bromo en lugar de átomos de cloro, para ello se ha seguido - un método de obtención análogo (apartado 3.3.1.1.E) pero en el medio de reacción se puso un exceso de KBr, en relación -  $\frac{\text{KBr}}{\text{Cd}^{2+}} = \frac{10}{1}$ . Siguiendo este procedimiento se obtuvo un sólido pulverulento de color amarillo claro, cuyo análisis químico fué C= 17,31, H= 2,07, N= 20,64%. El análisis calculado para C<sub>8</sub> H<sub>12</sub> Br<sub>2</sub> Cd N<sub>8</sub> es: C= 17,26, H= 2,15, N= 20,14%. El - carácter anhidro de este compuesto se puso de manifiesto mediante el estudio termogravimétrico del mismo. El diagrama - de TG de este complejo, Cd(DATP)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, muestra que es estable térmicamente hasta 300°C, a dicha temperatura se inicia una rápida pérdida de peso, seguida de otro proceso de descomposición más lenta. El peso de la muestra no se estabiliza has-- ta los 800°C, a dicha temperatura la combustión de la mues-- tra es prácticamente completa. El hecho de que no quede prac-- ticamente residuo, se puede atribuir a la sublimación del -- CdBr<sub>2</sub>.

El espectro IR del complejo Cd(DATP)<sub>2</sub> Br<sub>2</sub>, realiza-- do en KBr (Figura 5.17), se puede superponer banda a banda - con el espectro IR del complejo Cd(DATP) Cl<sub>2</sub> (obtenido al ca-- lentar Cd(DATP)Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O a 220°C), por lo que se propone que el

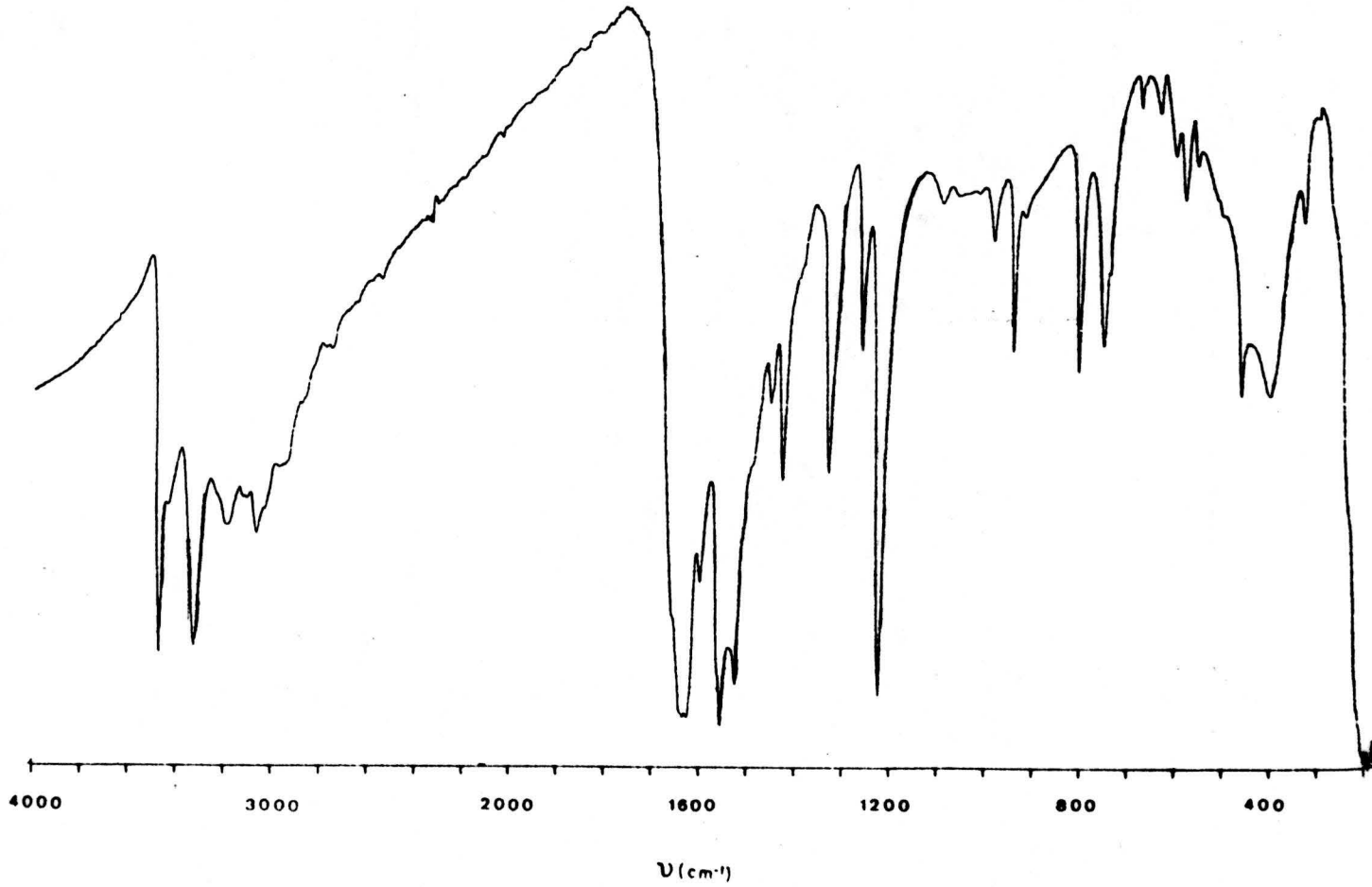


FIGURA 5.17.- Espectro I.R. del complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})_2\text{Br}_2$ .

ligando, en ambos complejos, se coordina de igual forma, es decir a través del átomo de azufre y del nitrógeno anular - no protonado.

Los espectros IR de los complejos  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}(\text{DATP})_2\text{Br}_2$  (entre  $600\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ ), registrados utilizando polietileno como medio dispersante se han representado en la Figura 5.18.

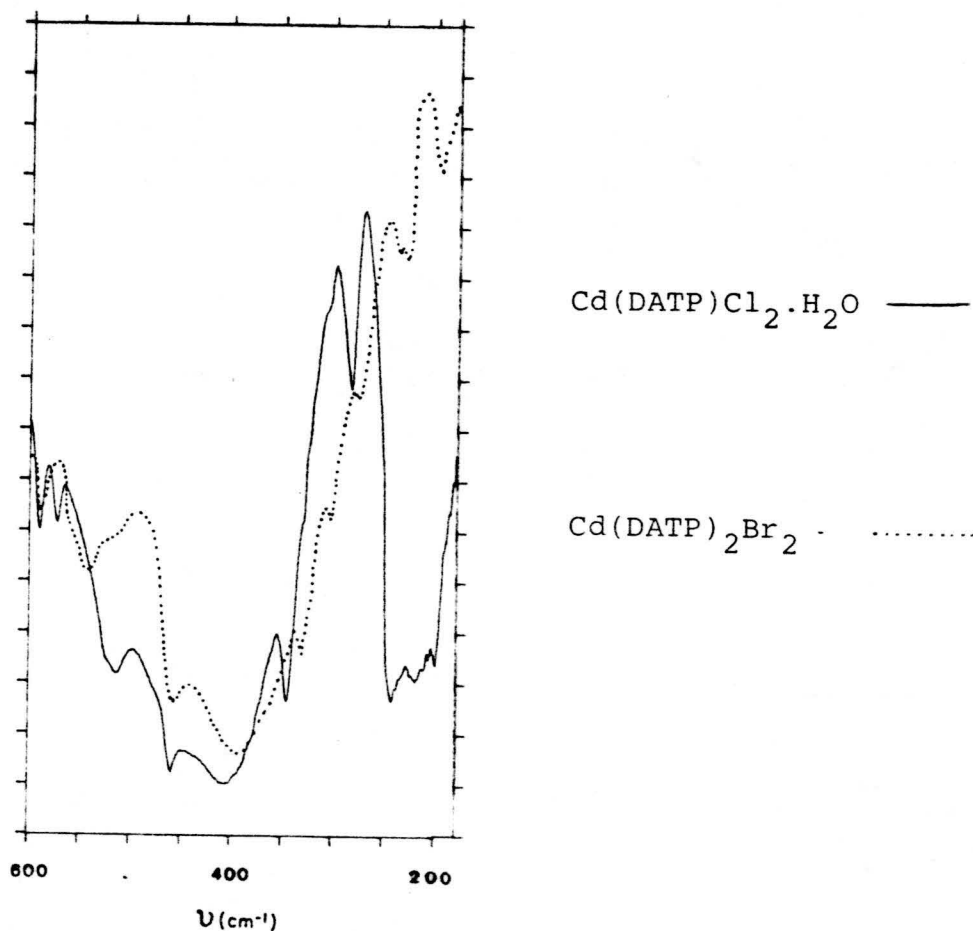


FIGURA 5.18.- Espectro I.R. en polietileno de los complejos  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}(\text{DATP})_2\text{Br}_2$ .

Dado que, de acuerdo con lo dicho anteriormente, el ligando en ambos complejos actúa como quelante S,N, a pesar de que no tengan la misma estequiometría, se puede establecer una correlación entre las posiciones de las bandas correspondientes a  $\nu(M-L)$ . Así se puede observar que las bandas que en el complejo  $Cd(DATP)Cl_2 \cdot H_2O$  aparecían a 282, 242, y  $221, 200 \text{ cm}^{-1}$  en el complejo  $Cd(DATP)_2Br_2$  aparecen a 276, - 231 y  $198 \text{ cm}^{-1}$ . La banda centrada a  $198 \text{ cm}^{-1}$  se puede asignar de acuerdo con bibliografía (67,134) a  $\nu(Cd-Br)$ . Según esta asignación, si el bromo está coordinado al cadmio, la geometría del cadmio será octaédrica. El desplazamiento de las bandas asignadas a  $\nu(Cd-N)$  y  $\nu(Cd-S)$  se puede justificar en base a que al pasar de número de coordinación cinco a seis la posición de las bandas  $\nu(M-L)$  se desplaza hacia menor número de onda (134).

La asignación de las bandas  $\nu(Cd-Cl)$  viene, asimismo, corroborada por el hecho de que las mismas desaparecen en el espectro IR de una muestra calentada a  $320^\circ C$ , Figura 5.19, ( ver esquema propuesto para la descomposición térmica), las bandas centradas a 221 y  $200 \text{ cm}^{-1}$  prácticamente desaparecen (a  $400^\circ C$  la desaparición es total), observándose además -- la aparición de una nueva banda centrada a  $246 \text{ cm}^{-1}$ , que se puede asignar a  $\nu(Cd-Cl)$ , correspondiente al  $CdCl_2$  formado. En esta banda estarán englobadas las vibraciones  $\nu(Cd-N)$  y  $\nu(Cd-S)$ .

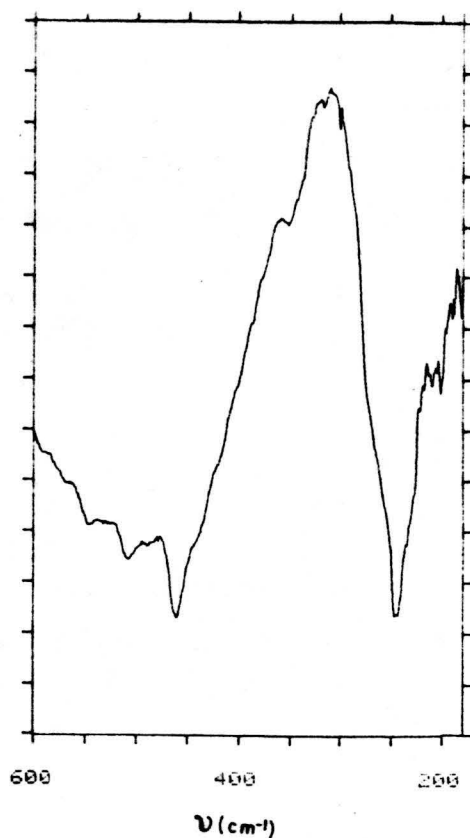


FIGURA 5.19.- Espectro I.R. en polietileno de una muestra de  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  calentada a  $320^\circ\text{C}$ .

### Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es similar al del complejo  $\text{Zn}(\text{DATP})_2\text{Cl}_2$  descrito anteriormente, con la diferencia de que en este caso los desplazamientos a menor campo, con respecto a la posición en el ligando libre, de las señales debidas a  $\text{C5-H}$  (5,3 ppm) y  $2\text{NH}_2$  (7 ppm) son de 0,3 y 0,4 ppm respectivamente.

#### 5.3.1.9.- $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{DATP})_2$ .

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apar

tado 3.3.1.1.E. se ha obtenido un sólido de color blanco y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis químico (Tabla 4.13) concuerdan con los de la fórmula propuesta.

Compuestos del tipo  $Hg_3X_6L_2$  (donde  $X=Cl, Br$  y  $L= 4,6$ -  
- dimetil-2-oxo-pirimidina) han sido también descritos por Battistuzzi y Peyronel (171).

El estudio térmico de este compuesto se ha realizado mediante los diagramas de TG y CDS que se muestran en la Figura 4.27. El complejo  $Hg_3Cl_6(DATP)_2$  es estable térmicamente hasta  $180^\circ C$ , temperatura a la cual se inicia un efecto de pérdida de peso que finaliza a  $290^\circ C$ , a esta temperatura la pérdida de peso es del 20,2% de la muestra original. El contenido en cloro de la muestra es del 19,38% por lo que este efecto de pérdida de peso puede corresponder a la deshalogenación de la muestra. A esta pérdida de peso le corresponde en el diagrama de CDS un endotérmico en el que va incluido otro endotérmico muy agudo solapado con un efecto exotérmico. Esto se puede justificar en parte, ya que el producto funde en capilar abierto a  $245^\circ C$  y la descomposición empieza a  $180^\circ C$  por lo que el efecto endotérmico agudo puede ser debido a la fusión de la muestra.

En el intervalo de temperatura  $290-340^\circ C$  el producto deshalogenado permanece estable y a esta última temperatura empieza un nuevo efecto de pérdida de peso que finaliza a  $600^\circ C$  con la desaparición total de la muestra.

En el espectro IR realizado en KBr o polietileno se pueden observar como más características las bandas siguientes:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3480-2940 (varias bandas)	$\nu$ (N-H)
1655	$\delta$ (N-H)
1625, 1605, 1555, 1535	$\nu$ (C=C)+ $\nu$ (C=N) + $\nu$ (N-C=S)
1355, 1270, 1225	$\nu$ (CN) + $\nu$ (NCS) + $\nu$ (C=S)
280	$\nu_T$ (Hg-Cl)
228	$\nu_P$ (Hg-Cl)
206	$\nu$ (Hg-S)

La posición a que aparecen las bandas nos sugiere que el ligando DATP se coordina al ión  $\text{Hg}^{2+}$  de igual forma que en el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es decir en forma de quelante S,N. Ahora bien si comparamos las posiciones a que aparecen las bandas en este complejo, con las de la base libre se puede observar, que las bandas debidas  $\nu$  (C=C)+  $\nu$  (N-C=S) sufren un menor desplazamiento que las correspondientes en el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esto nos sugiere que la interacción  $\text{Hg}^{2+}$ -N es más débil, que en el complejo de cadmio.

Por otra parte en la zona baja del IR realizado en polietileno (Figura 5.20.a) se observa la presencia de tres nuevas bandas que han sido asignadas, de mayor a menor número de onda a las vibraciones de tensión Hg-Cl terminal y puente y a  $\nu$ (Hg-S) respectivamente. La asignación de las bandas correspondientes a  $\nu$  (M-X) se ha hecho en base a que en el espectro IR (en polietileno) de una muestra calentada a 290°C (Figura 5.20.b) las bandas centradas a 280 y 228 cm<sup>-1</sup>, no aparecen. De acuerdo con bibliografía ( 134 ) es pequeña la diferencia entre las frecuencias a que aparecen las vibraciones asignadas a metal-halógeno terminal y puente. Así la relación

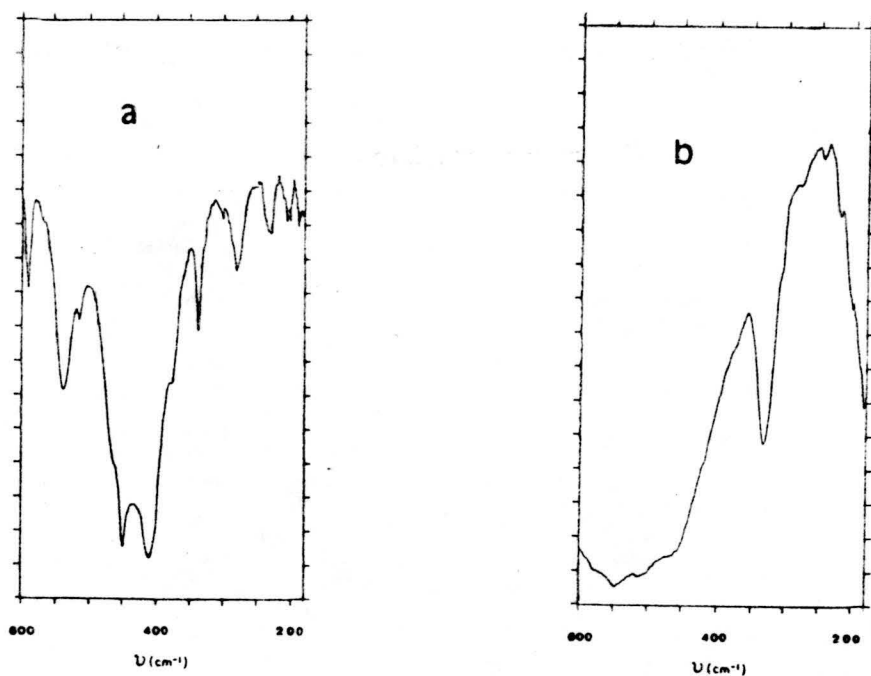
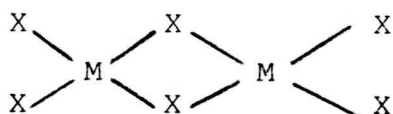


FIGURA 5.20.- Espectro I.R.en polietileno de:a)  $\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$ ;  
b)  $\text{H}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$  calentado a  $290^\circ\text{C}$ .

$\nu_p(\text{MX}) / \nu_t(\text{MX})$  está en el rango de 0,60 a 0,85, en compues--  
tos del tipo,



En nuestro caso esta relación es de 0,81. La fre--  
cuencia a que aparece  $\nu(\text{Hg-S})$  está en el rango de frecuen--  
cia encontrado para diversos complejos de  $\text{Hg}(\text{II})$  con la --  
4,6- dimetil-2-tiopirimidina (67).

Esta vibración, en el espectro IR de la muestra --  
calentada a  $290^\circ\text{C}$ , aparece en forma de hombro en la banda --  
centrada a  $182 \text{ cm}^{-1}$ . Esta nueva banda, que aparece en el --

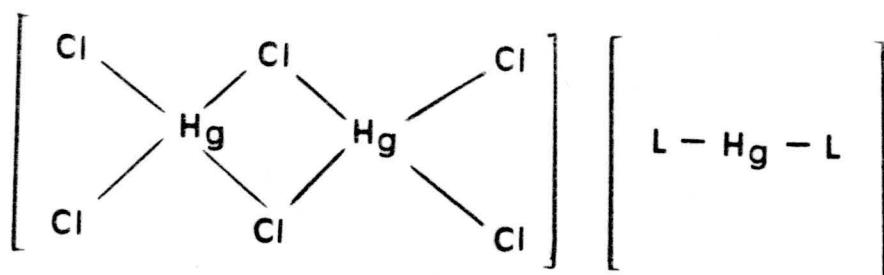


producto deshalogenado podría asignarse por la posición que tiene (172) a  $\nu(\text{Hg-Hg})$  del nuevo compuesto formado.

Por último la banda correspondiente a  $\nu(\text{Hg-N})$  no ha podido ser identificada con toda claridad ya que la base libre presenta una banda centrada a  $352\text{ cm}^{-1}$  por lo que la banda centrada a  $338\text{ cm}^{-1}$  podría ser esta misma del ligando e incluso que la banda  $\nu(\text{Hg-N})$  esté englobada en ella.

El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del complejo  $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{DATP})_2$  es muy similar a los ya discutidos para los complejos de  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$ . No aparece la señal correspondiente a la resonancia del hidrógeno unido al nitrógeno anular, y por otra parte como consecuencia de la complejación, la densidad electrónica del anillo debe disminuir lo cual se traduce en un desplazamiento a menor campo de las señales correspondientes a C5-H y  $\text{NH}_2$ , que en este caso aparecen centradas a 5,4 y 7,1 ppm respectivamente.

A la vista de todo lo anteriormente expuesto, y dada la gran tendencia del  $\text{Hg(II)}$ , a formar complejos en forma de cadenas (173) proponemos para este complejo la estructura que se esquematiza a continuación,



En la que el ligando (DATP) estaría unido al mercurio a través del azufre y con una débil interacción Hg-N tal y como se ha encontrado en los complejos de metil mercurio - con bases tiopirimidínicas (59,93) y cuyas estructuras tipo se encuentran representadas en la Figura 1.5 de esta memoria.

### 5.3.1.10.- $\text{Hg}_2(\text{DATP})_4(\text{NO}_3)_2$ .

Un sólido blanco pulverulento se obtiene, en medio ácido ( $\text{HNO}_3$ ), al hacer reaccionar el  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  con la 4,6-diamino-2-tiopirimidina. La composición del mismo, deducida a partir de sus datos de análisis químico, es  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_9\text{O}_3\text{Hg}$ , para el que se ha propuesto la fórmula  $\text{Hg}_2(\text{DATP})_4(\text{NO}_3)_2$ .

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de este complejo es en todo similar a los que presentan los complejos de los iones  $\text{Zn(II)}$ ;  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Hg(II)}$ . Los desplazamientos químicos a que aparecen en este caso las señales correspondientes a C5-H y  $\text{NH}_2$  son 5,4 y 7,2 ppm respectivamente. En este caso, tampoco aparece la señal correspondiente a N1-H la cual, como ya se discutió para el complejo de  $\text{Zn(II)}$ , debe estar incluida en la correspondiente al agua que acompaña al  $\text{DMSO-d}_6$ .

En el espectro infrarrojo del  $\text{Hg}_2(\text{DATP})_4(\text{NO}_3)_2$  se observan, como más significativas, las bandas que se indican a continuación.

<u>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</u>	<u>Asignación</u>
1670	$\delta$ (NH)
1635	$\nu$ (C=C)
1580	$\nu$ (C=N)
1555	$\nu$ (N-C=S)
1430	$\delta$ (N1-H)
1380	$\nu$ ( $\text{NO}_3^-$ )
1340, 1260, 1235, 1200	$\nu$ (CN) + $\nu$ (NCS) + $\nu$ (CS)

Al comparar la posición de las bandas correspondientes a  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{S})$  con la que ocupaban en el ligando libre se observa un desplazamiento de las mismas hacia mayor número de onda, y como ya se ha discutido para otros complejos, este desplazamiento nos sugiere una cierta interacción entre el ión  $\text{Hg}_2^{2+}$  y el nitrógeno anular. Ahora bien, dado el carácter de ácido blando de este ión cabe esperar que la interacción más fuerte tenga lugar a través del átomo de azufre. Este hecho viene confirmado por la gran modificación sufrida por la banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{S})$  que en el ligando aparecía como una banda intensa centrada a  $1195 \text{ cm}^{-1}$  y en este complejo esta banda se encuentra desdoblada y con una intensidad media.

En el espectro IR de una muestra de  $\text{Hg}_2(\text{DATP})_4(\text{NO}_3)_2$  dispersada en polietileno ( Figura 5.21) se observan dos nuevas bandas, con respecto a los espectros IR en polietileno del ligando DATP libre y del  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (el cual se ha incluido en la Figura 5.21 con fines comparativos).

Las citadas bandas se encuentran centradas a  $542$  y  $344 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente y son de difícil asignación -- ya que las referencias bibliográficas acerca de los compuestos mercuriosos son escasas.

La presencia en complejos de las bandas centradas a  $500$ ,  $400$  y  $370 \text{ cm}^{-1}$  ( estas dos últimas englobadas en parte, en las bandas que presenta el ligando libre en esta zona ) nos sugiere que el ión nitrato está coordinado

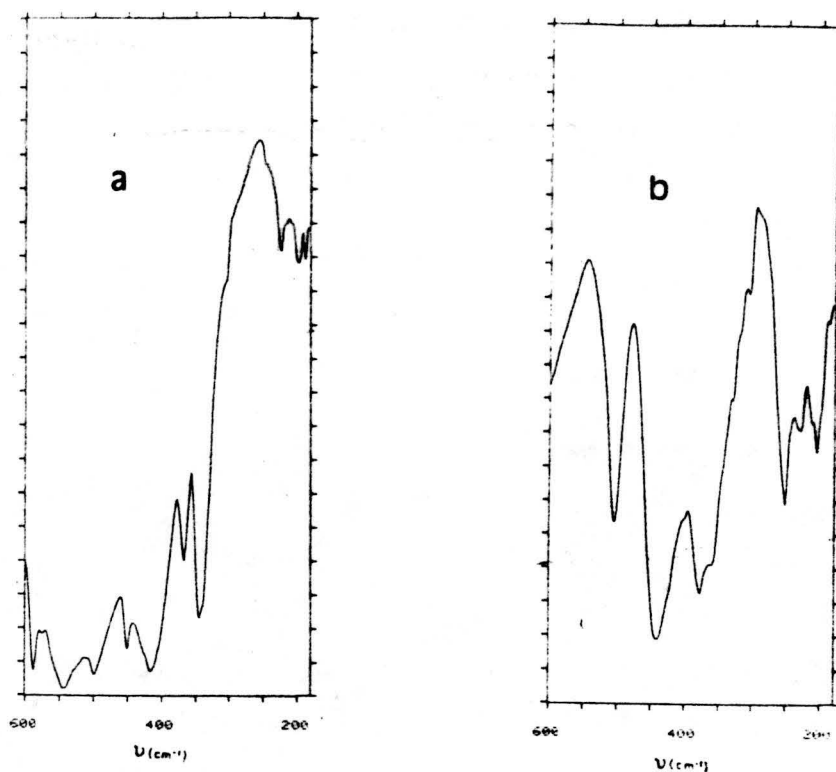


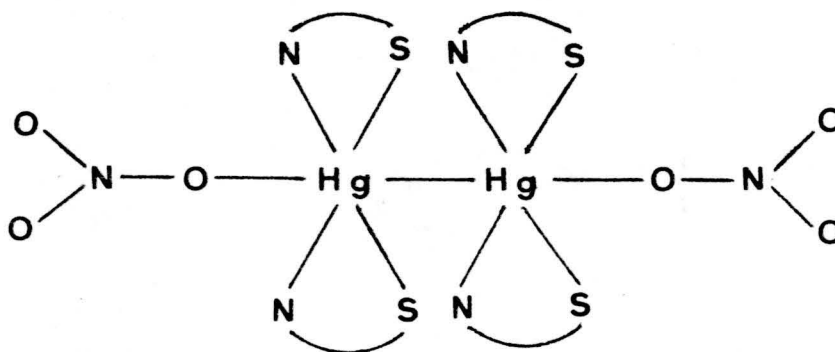
FIGURA 5.21.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Hg}_2(\text{DATP})_4(\text{NO}_3)_2$ ; b)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

al ión mercurioso tal y como se ha encontrado en las estructuras cristalinas determinadas por rayos X de los compuestos  $[\text{Hg}_2(\text{cafeina})_2(\text{NO}_3)_2]$  (143),  $[\text{Hg}_2(1,10\text{-Fenantrolina})(\text{NO}_3)_2]$  (174) y  $\text{Hg}_2\text{OH}(\text{NO}_3) \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (175).

Las bandas centradas a  $205\text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  y a  $198\text{ cm}^{-1}$  en el complejo se pueden asignar a  $\nu(\text{Hg}^+-\text{Hg}^+)$ . (172).

A la vista de cuanto se ha expuesto y dado que los datos magnéticos y estudios estructurales de compuestos mer

curiosos han demostrado de forma inequívoca la existencia en todos ellos de iones  $\text{Hg}^+ - \text{Hg}^+$ , proponemos para este compuesto una forma dímica en la que la geometría de la esfera de coordinación de cada  $\text{Hg(I)}$  se puede describir como pseudooctaédrica, análoga a la que presenta en los complejos formados con cafeína y 1,10-fenantrolina, de acuerdo con el esquema siguiente:



Por último, este complejo es estable térmicamente hasta  $225^{\circ}\text{C}$ , temperatura a partir de la cual se inicia un brusco efecto de pérdida de peso seguido de una paulatina pérdida de peso que finaliza a  $700^{\circ}\text{C}$  con la total desaparición de la muestra puesta en el crisol.

#### 5.3.1.11.- $\text{Pd}(\text{DATP}) (\text{DATP}^-) \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.1.G se obtuvo un sólido de color rojo oscuro y aspecto pulverulento, cuyos datos de análisis (Tabla 4.13) se ajustan a la fórmula propuesta (Tabla 5.6).

El estudio del comportamiento térmico del complejo se ha realizado a partir de los diagramas de TG y CDS representados en la Figura 4.29. En el diagrama de TG se observa, nada más iniciado el calentamiento, una pérdida de peso que finaliza a 150°C. A dicha temperatura la pérdida de peso es del 7,5%. Este valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente para la eliminación de las dos moléculas de agua (7,81%). Esta pérdida de peso está asociada a un efecto endotérmico, observado en el diagrama de CDS, centrado a 126°C. Centrado a 315°C se observa un nuevo efecto endotérmico. La pérdida acumulada de peso a 350°C es del 15,9%. La pérdida teórica para la deshidratación y deshalogenación es del 15,51%, por lo que este segundo efecto endotérmico debe corresponder a la deshalogenación de la muestra.

Solapada a la deshalogenación se inicia una nueva pérdida de peso la cual finaliza a 600°C. Esta pérdida de peso debe corresponder a la pirólisis de la muestra, la cual ocurre en tres etapas tal y como se puede observar en el diagrama de DTG. Una vez finalizada la combustión de la muestra el residuo que queda en el crisol es el 26,4% de la muestra inicial, el cual está en perfecto acuerdo con el calculado teóricamente suponiendo que el residuo está constituido por PdO (26,55%). La naturaleza del citado residuo se comprobó mediante espectroscopía IR.

Lo más significativo del complejo  $\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es, sin duda, que el ligando se encuentra en el mismo complejo en la forma molecular y aniónica. El espectro UV de una disolución acuosa del citado complejo confirma este hecho ya que presenta las mismas bandas de absorción que el espectro del ligando en el intervalo de pH comprendido entre 7,5 y 12,5,

y en este intervalo coexisten las formas DATP y DATP<sup>-</sup> tal y como se puede observar en la Figura 5.3.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del complejo disuelto en -- DMSO-d<sub>6</sub> presenta las siguientes señales: a 3,50;(ancha);5,0;5,25 6,75 y 7,20 ppm.. La primera de ellas asignable a los protones del agua debe englobar la resonancia del N<sub>1</sub>-H del ligando DATP en la forma molecular ya que como en los casos anteriores, por efecto de la coordinación, el carácter ácido de este protón se exalta, lo cual facilitará el intercambio con el hidrógeno del agua.

Para el protón C5-H aparecen dos señales, de ellas, la de mayor campo (5,0 ppm) debe corresponder al ligando en su forma aniónica y la de menor campo (5,25 ppm) al ligando en su forma DATP.

Asímismo para la absorción de los hidrógenos de los grupos amino aparecen dos señales, a 6,75 y 7,20 ppm, las cuales deben corresponden a los dos grupos amino del ligando en sus formas DATP<sup>-</sup> y DATP respectivamente.

El espectro IR del complejo Pd(DATP) (DATP<sup>-</sup>) Cl.2H<sub>2</sub>O presenta como más significativas las bandas siguientes:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
1635	δ (N-H)
1580,1535,1460	ν (C=C)+ ν (C=N)+ ν (N-C=S)
1330,1275,1200	ν (CN) + ν (NCS)+ ν (CS)
355	ν (Pd-Cl)

Para una correcta asignación de las bandas se intentó sintetizar un complejo isomorfo sustituyendo el átomo

de cloro por bromo. Para ello se siguió el mismo método de síntesis pero en esta ocasión se disolvió el  $\text{PdCl}_2$  en  $\text{KBr}$ . De esta forma se obtuvo un sólido de color marrón muy oscuro cuyos datos de análisis químico resultaron ser: C =16,57; H =2,37; N =20,47; Pd =18,7%, el análisis calculado para  $\text{Pd}(\text{DATP})_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C=16,89; H=2,46; N=19,71; Pd=18,73%.

La presencia de la molécula de agua se puso de manifiesto mediante el estudio termogravimétrico del complejo. En el diagrama de TG, en el intervalo de temperatura comprendido entre 50 y 150°C, hay un efecto de pérdida de peso en el cual se pierde un 4,2% de la muestra original. El porcentaje teórico para la pérdida de una molécula de agua es 3,17%. El complejo anhidro es estable hasta 350°C, temperatura a la cual se observan varios efectos de pérdida de peso solapados, terminando la combustión de la muestra a 750°C. A esta temperatura el residuo que queda en el crisol es del 21,6% valor que está en perfecto acuerdo con el valor teórico suponiendo que está constituido por  $\text{PdO}$  (21,54%).

El espectro infrarrojo del complejo  $\text{Pd}(\text{DATP})_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  realizado en  $\text{KBr}$  es muy similar al que presente el  $\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En la zona baja del espectro realizado en polietileno (Figura 5.22) se observa, en el caso del complejo con cloro, una banda centrada a  $355 \text{ cm}^{-1}$  que por su posición y de acuerdo con bibliografía (134) se ha asignado a  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ . Esta asignación viene confirmada por el hecho de que esta banda no aparece en el complejo con bromo.

A la vista de cuanto se ha expuesto y teniendo en -



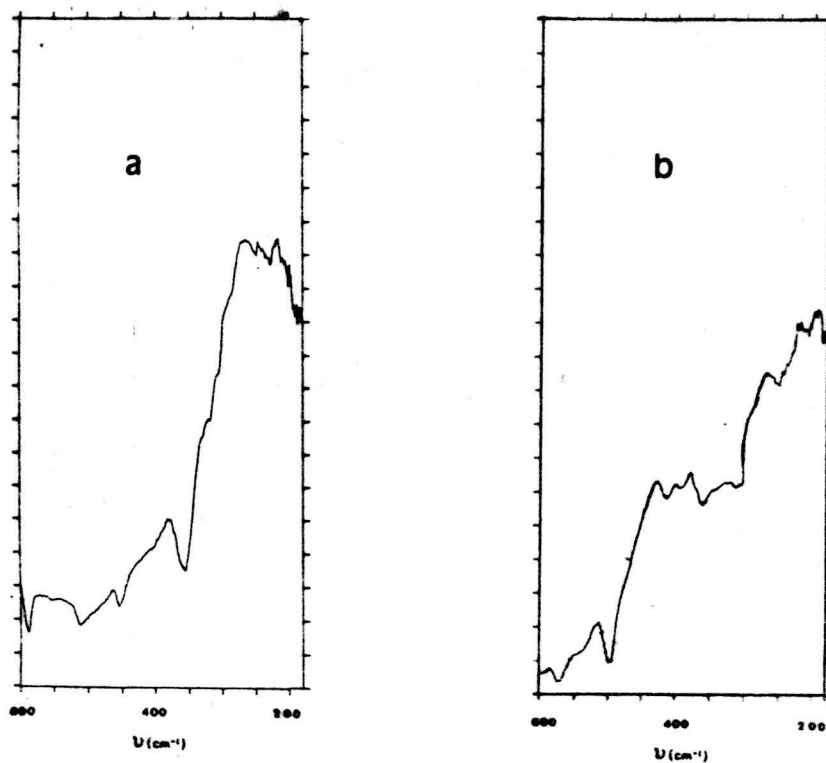
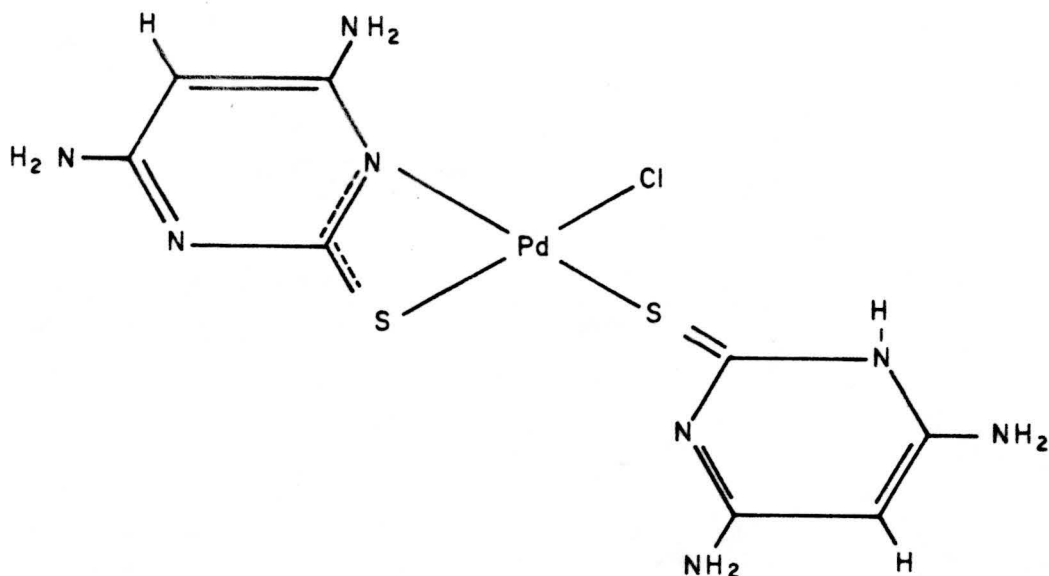


FIGURA 5.22.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Pd}(\text{DATP})_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

cuenta que el complejo es diamagnético proponemos para el mismo una geometría plano cuadrada, estando ocupadas las cuatro posiciones de coordinación por un cloro, el átomo de azufre (dado el carácter ácido blando del ión  $\text{Pd}(\text{II})$ ) del ligando DATP y los átomos de azufre y nitrógeno anular del ligando  $\text{DATP}^-$  tal y como se muestra en la Figura siguiente.



### 3.3.1.12.- $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Por reacción, en medio acuoso, entre el  $\text{PtCl}_2$  y el DATP en presencia de  $\text{NaCl}$ , se obtuvo un sólido pulverulento de color amarillo de fórmula  $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El estudio del comportamiento térmico de este complejo se llevó a cabo mediante los correspondientes diagramas de TG, DTG y CDS (Figura 4.30). En el diagrama de TG se observa, entre 50 y 100°C, un efecto de pérdida de peso en el cual se pierde el 4,2% de la muestra original y que puede asignarse a la eliminación de las dos moléculas de agua del compuesto (pérdida teórica 4,13%). En el correspondiente diagrama de CDS, este proceso de deshidratación se traduce en un efecto endotérmico centrado a 101,8°C. A partir del área del citado efecto se calculó el valor de la entalpía de deshidratación resultando ser de  $33,3\text{KJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}$ , este bajo valor sugiere que debe tratarse de agua de cristalización. El complejo anhidro es estable hasta 270°C a la cual se inicia otro efecto de pérdida de peso finalizando a

470°C, temperatura a la cual se ha perdido el 76,6% de la muestra inicial. La pérdida de peso calculada, para un residuo constituido por platino metal, es del 77,58%. En el diagrama de CDS a este efecto de pérdida de peso le corresponden varios exotérmicos solapados por lo que, la descomposición ocurrida entre 270°C y 470°C, se puede asignar a la pirolisis y deshalogenación de la muestra. En este caso pirolisis y deshalogenación transcurren juntas ya que no se observa ningún efecto endotérmico atribuible a la deshalogenación de la muestra.

El espectro infrarrojo de este complejo presenta como más significativas las siguientes bandas:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
1643	$\delta(\text{N-H}) + \delta(\text{O-H})$
1620	$\nu(\text{C=C})$
1528	$\nu(\text{C=N})$
1470	$\nu(\text{N-C=S})$
1411	$\delta(\text{N1-H})$
1335, 1262, 1195	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{NCS}) + \nu(\text{C-S})$

Al comparar la posición de las distintas bandas con la que ocupaban en el ligando libre (Tabla 5.2) se observa que la banda asignada a  $\nu(\text{C=S})$  no se modifica mientras que las bandas en las que intervienen,  $\nu(\text{C=N})$  y  $\nu(\text{N-C=S})$  - sufren un desplazamiento hacia menores números de onda. Esto nos sugiere que el azufre no interviene en la coordinación y que esta debe ocurrir a través del nitrógeno anular no protonado.

Para una mejor asignación de las bandas, que aparecen en la parte baja del espectro, se procedió a sintetizar un complejo de platino isomorfo con él. Para ello se siguió un método de síntesis análogo al descrito en el apartado 3.3.1.1.G pero en presencia de KBr en

lugar de NaCl, obteniéndose un sólido color amarillo anaranjado y aspecto pulverulento. Los resultados de análisis químico fueron: C=10,09; H=1,32; N=11,27%. Análisis calculado para  $\text{Pt}(\text{DATP})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C=9,32; H=1,55; N=10,88%. La presencia de la molécula de agua se puso de manifiesto mediante termogravimetría.

Los espectros IR de ambas muestras dispersadas en polietileno son los que se representan en la figura,

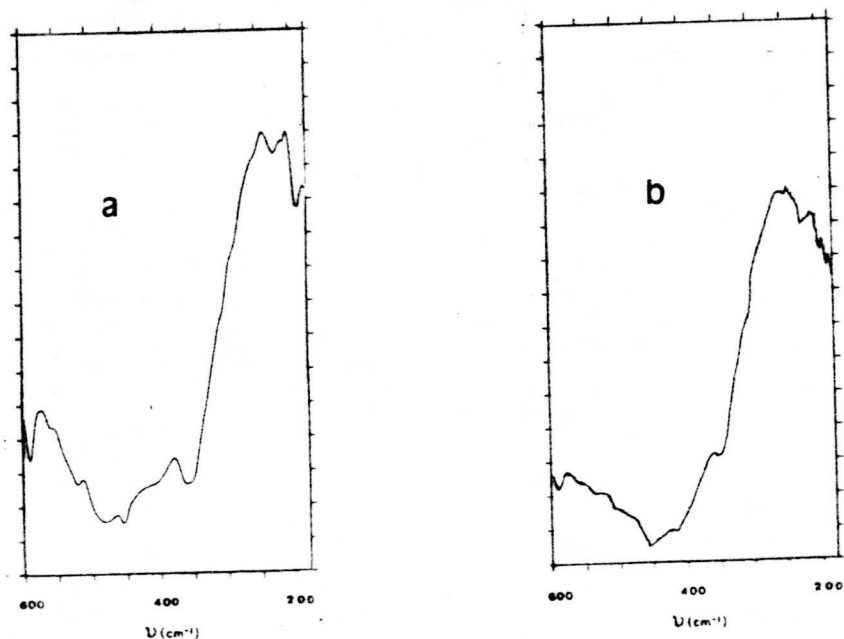
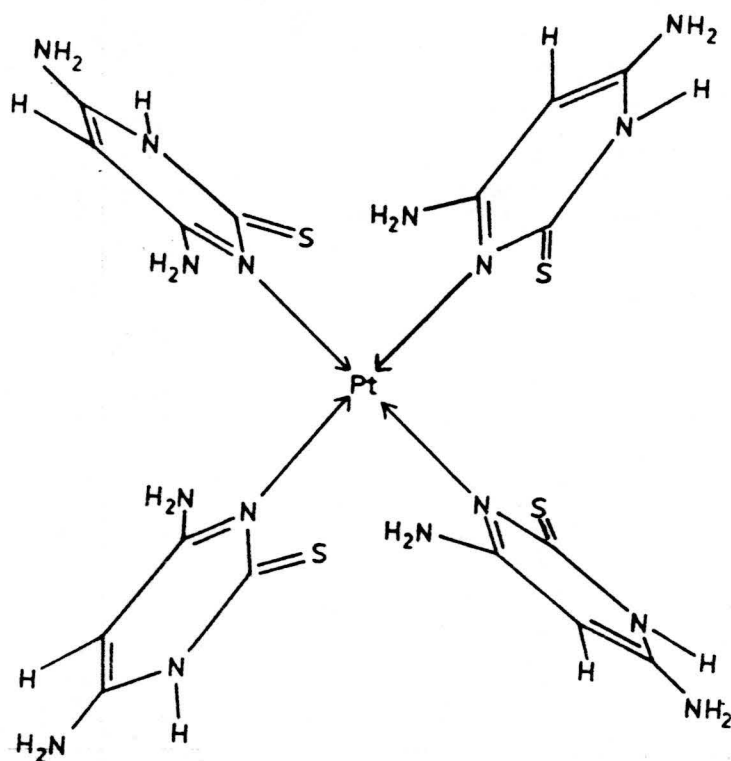


FIGURA 5.23.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Pt}(\text{DATP})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

En el espectro del complejo  $\text{Pt}(\text{DATP})_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solo aparece una nueva banda, con respecto a las que presenta el complejo  $\text{Pt}(\text{DATP})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y el ligando libre. Esta banda - está centrada a  $485\text{ cm}^{-1}$  la cual, aunque está a un número de onda alto, podría ser asignada a  $\nu(\text{Pt-N})$ , pero no se ha observado ninguna banda asignable a  $\nu(\text{Pt-Cl})$ .

Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas mediante el método de Faraday nos pusieron de manifiesto el carácter diamagnético de este compuesto por lo que el Pt(II) se encuentra en un campo plano cuadrado.

De acuerdo con los datos de IR proponemos para este complejo la estructura siguiente:



Este complejo es soluble en agua lo cual apoya su naturaleza iónica.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $\text{Pt}(\text{DATP})_4 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en  $\text{DMSO-d}_6$ , presenta una señal a 5,3 ppm asignable a la resonancia del protón (C5-H); a 6,65 (1H), 7,35(2H) y -7,80(1H), las resonancias correspondientes a los hidrógenos de los grupos amino. Comparando éstas con el ligando libre, donde los 4H (de  $\text{NH}_2$ ) resonaban al mismo campo (6,6 ppm) se puede apreciar que, como consecuencia de la coordinación del platino a N(3), los dos grupos ya no son equivalentes y que debido al desapantallamiento producido como consecuencia de esta coordinación, aparecen desplazadas a menor campo. Por otra parte, el hecho de que los dos hidrógenos de uno de los grupos amino no sean equivalentes, podría explicarse si consideramos que uno de estos hidrógenos esté formando enlace de hidrógeno con los átomos de cloro presentes en el compuesto siendo este el que aparece a campo más bajo.

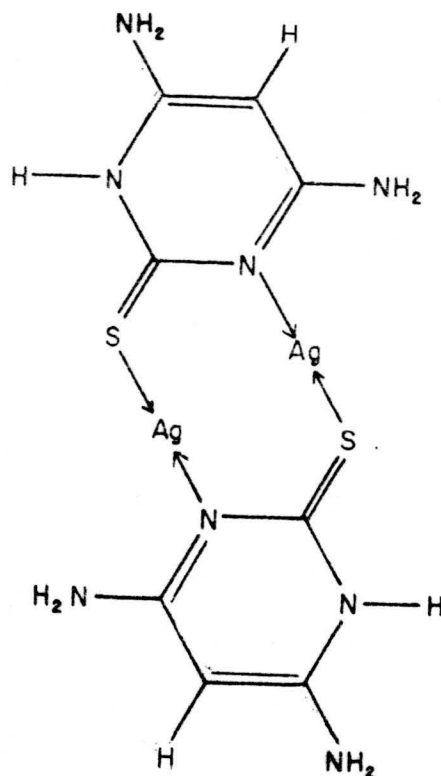
Por último a 11,8 ppm aparece una señal ensanchada que puede ser debida a la resonancia de  $\text{Ni-H}$ , que en el ligando libre aparecía a 11,0 ppm. Este desplazamiento a menor campo es probablemente, debido a la mayor labilidad del hidrógeno producida por efecto de la coordinación del ligando.

#### 5.3.1.13.- $\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.1.A se obtuvo un sólido pulverulento de color blanco, cuya composición, determinada por vía analítica (véase Tabla 4.13) responde a la fórmula empírica arriba indicada.

El espectro IR de  $\text{Ag}(\text{DATP}) \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 4.31) -- presenta en la zona alta, en el intervalo de  $3500\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ , varias bandas donde estarían englobadas las bandas correspondientes a  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH})$  y  $\nu(\text{CH})$ . A  $1650$  y  $1635 \text{ cm}^{-1}$  aparecen dos bandas solapadas las cuales son asignables -- a  $\delta(\text{OH})$  y  $\delta(\text{NH})$ . El resto de las bandas más significativas aparecen a:  $1545$  y  $1465 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{N}=\text{C}=\text{S})$ ;  $1380 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{NO}_3^-)$  y  $1210 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{S})$ .

La gran semejanza de este espectro IR con el que presenta el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP}) \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nos sugiere que también en este caso el ligando actúa en forma bidentada SN. Para que el DATP esté coordinado a la plata a través de nitrógeno y azufre cabe proponer un tipo de estructura, similar al encontrado por Guay y Beauchamp (176) para el complejo que forma el ión  $\text{Ag}(\text{I})$  con la l-metiltimina, que se representa en el siguiente esquema.



El espectro de resonancia magnética nuclear del ---  $\text{Ag}_2(\text{DATP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , obtenido en  $\text{DMSO}-d_6$ , presenta tres señales a 3,4 ppm ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 5,4 ppm (C5-H), y 6,9 ppm (4H, de los dos grupos amino ), observándose un desplazamiento de 0,4 y 0,3 ppm., hacia campo más bajo, de las señales correspondientes a resonancia del hidrógeno unido a C5 y de los hidrógenos de los grupos amino. Este desplazamiento hacia campo más bajo se puede justificar debido al desapantallamiento producido como consecuencia de la coordinación a la plata.

Por otra parte no se observa la señal correspondiente a la resonancia del N1-H, esto podría ser debido a que al estar unida la DATP a través del átomo de azufre a la plata este hidrógeno se hace muy lábil y se intercambia con el agua.

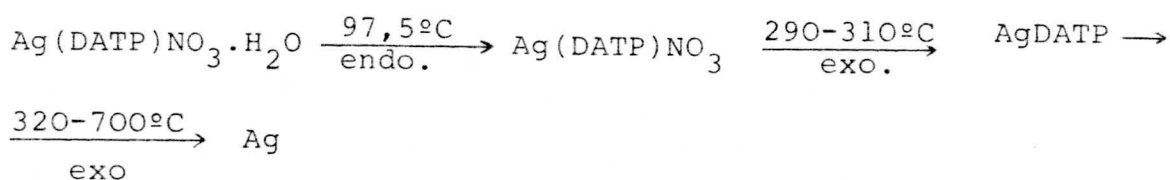
La naturaleza hidratada del complejo se ha puesto de manifiesto a partir de los diagramas de TG y CDS reproducidos en la Figura 4.31. En el diagrama de TG se observa que en el intervalo de temperaturas comprendido entre 40 y 125°C, se produce un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 5,6% de la muestra original, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente para la eliminación de una molécula de agua por mol de complejo (5,45%). Este efecto de pérdida de peso se corresponde en el diagrama de CDS de  $\text{Ag}(\text{DATP})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con el efec



to endotérmico centrado a 97,5°C del cual se calculó la entalpía de deshidratación que resultó ser de 38,4 KJ.mol<sup>-1</sup>.

Después de deshidratado, el complejo permanece estable hasta 175°C, temperatura a la cual se inicia su descomposición pirolítica. Esta descomposición tiene lugar en dos etapas, en la primera de ellas que finaliza a 320°C la pérdida acumulada de peso experimental representa el 23,6% de la muestra inicial, que se corresponde en buena medida con el valor calculado para la deshidratación y combustión del grupo nitrato (valor teórico 24,25%). A este efecto de pérdida de peso le corresponden en el diagrama de CDS dos efectos exotérmicos centrados a 290 y 310°C respectivamente. A partir de 320°C se observa una progresiva pérdida de peso que finaliza a 700°C. La pérdida acumulada de peso a 700°C es del 66,7%. El valor teórico de pérdida de peso suponiendo un residuo constituido por plata metálica es del 67,30%.

A la vista de lo anteriormente expuesto proponemos para este compuesto el siguiente esquema de descomposición térmica:



Este esquema de descomposición ha sido comprobado mediante espectroscopía IR. El espectro IR de una muestra calentada a 320°C presenta como más significativas las siguientes bandas: 1620 cm<sup>-1</sup>, δ(NH); 1540 y 1440 cm<sup>-1</sup>, ν(C=C) + ν(C=N) + ν(N-C=S); 1350 y 1210 cm<sup>-1</sup>, ν(CN) + ν(C=S). En este espectro cabe destacar la desaparición de la banda intensa centrada a 1380 cm<sup>-1</sup> que presentaba el complejo, no

observándose una gran diferencia en el resto de las demás -- bandas, lo que vendría a apoyar la hipótesis de que los iones nitrato no están unidos a la plata.

El espectro IR del residuo a 700°C no presenta ninguna banda de absorción como corresponde a la plata metálica.

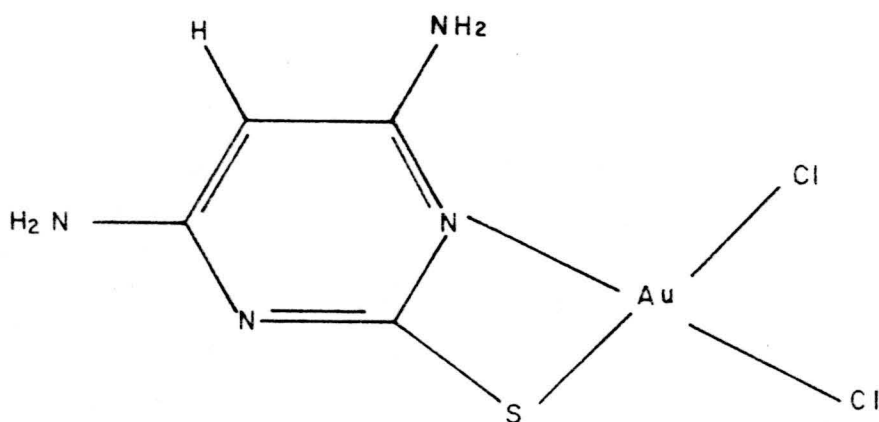
#### 5.3.1.14.- Au (DATP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>.

Cuando se hace reaccionar HAu Cl<sub>4</sub> con la DATP en -- las condiciones descritas en el apartado 3.3.1.1.H se obtiene un compuesto sólido de color azul oscuro de cuyo análisis químico ( Tabla 4.13 ) se puede deducir para el mismo la fórmula simplificada Au(DATP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos -- en la caracterización de este complejo aparecen recogidos en la Figura 4.32.

El comportamiento térmico de este compuesto se ha -- establecido a partir de los diagramas de TG y CDS. El diagrama de TG del Au (DATP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>, muestra un pequeño efecto de pérdida de peso entre 40 y 220°C que debe corresponde a la pérdida de humedad de la muestra ya que la entalpía calculada a partir del área del efecto endotérmico centrado a 100°C, observada en el diagrama de CDS, es muy pequeña  $\Delta H = 4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . A partir de 220°C el compuesto descompone rápidamente en tres etapas ( efectos exotérmicos en el diagrama de CDS a 260, 320 y alrededor de 550°C ). A 700°C, el peso del residuo permanece constante y la pérdida acumulada de peso experimental corresponde al 51,3%. Este valor está en buena concordancia con el calculado teóricamente, teniendo en cuenta que la composición del residuo es oro metálico (51,83%).

El espectro infrarrojo del Au (DATP<sup>-</sup>) Cl<sub>2</sub> presenta los mismos modos de vibración que los espectros IR de los -- complejos en los que el ligando está en forma aniónica. Las bandas más significativas del espectro IR del Au(DATP<sup>-</sup>) Cl<sub>2</sub> aparecen a los siguiente valores de número de onda: 1635 cm<sup>-1</sup>, δ(NH); 1620, 1535 y 1465 cm<sup>-1</sup>, ν (C=C) + ν (C=N), -- 1340, 1290 y 1200 cm<sup>-1</sup>, ν(CN)+ ν(NCS) + ν(CS).

Por otra parte, el compuesto es diamagnético lo que permite proponer para el mismo una estructura plano-cuadrada. Según esto, la coordinación del ligando DATP<sup>-</sup> al Au(III) se establecería en forma bidentada, utilizando para ello los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres. Esta coordinación en forma bidentada, condiciona que el isómero que se obtenga sea el cis.



### 5.3.2.- Complejos de DAMTP.

Se han aislado un total de 8 complejos de los iones metálicos Zn(II), Cd(II), Hg(II), Hg(I), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Au(III), conteniendo el ligando DAMTP en su forma aniónica, molecular o protonada.

A partir de los datos de análisis químico de estos complejos (Tabla 4.13) y teniendo en cuenta la composición de la 4,6-diamino-2-metiltiopirimidina (DAMTP), se han propuesto para los mismos las fórmulas empíricas que se recogen en la Tabla 5.8, cuya composición centesimal está en buen acuerdo con los resultados experimentales consignados en la Tabla 4.13.

#### 5.3.2.1.- $Zn(DAMTPH)_2Cl_4$ .

A partir de una disolución acuosa en la que la relación  $DAMTP/Cl_2Zn = \frac{1}{10}$ , se obtuvo un sólido cristalino de color amarillo cuyos datos de análisis químico nos han permitido proponer la fórmula arriba indicada. De acuerdo con ella, el ligando se encuentra protonado y dado que no se ha trabajado en medio ácido la justificación a ésto hay que buscarla en base al incremento del carácter ácido del  $Zn^{2+}$  en disolución acuosa cuando se une con otros ligandos (177).

Siguiendo un método de síntesis análogo al anteriormente descrito y en presencia de KBr en relación cloro/bromo, 1/3 se obtuvo un sólido cristalino de color blanco cuyos datos de análisis químico son: C=19,54, H=2,58, N=18,27%. Los datos de análisis calculados teóricamente para la fórmula  $Zn(DAMTPH)(DAMTP)Br_3$  son: C=19,45, H=2,75, N=18,15%.

T A B L A 5.8

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

Compuesto	C	H	N	S	Cl	M
$Zn(DAMTPH)_2Cl_4$	23,06	3,46	21,52	12,30	27,29	12,57
$Cd(DAMTP^-)Cl$	19,81	2,31	18,49	10,56	11,72	37,11
$Hg_3(DAMTP)_2Cl_6$	10,65	1,42	9,94	5,68	18,90	53,41
$Hg_3(DAMTP)_2(NO_3)_3$	10,91	1,45	14,00	5,82	--	54,72
$Pd(DAMTP)_2Cl_2$	24,52	3,27	22,88	13,08	14,51	21,74
$Pt(DAMTP)_2Cl_2 \cdot 1/2H_2O$	20,44	2,89	19,07	10,90	12,09	33,23
$Ag(DAMTP)_2NO_3 \cdot 3H_2O$	22,39	4,10	23,51	11,94	--	20,13
$Au(DAMTP^-)Cl_2$	14,18	1,65	13,23	7,56	16,78	46,57

Los resultados experimentales para el complejo --  
 $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$  se encuentran recogidos en la Figura 4.33.

El estudio del comportamiento térmico del complejo  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$  se ha llevado a cabo mediante los correspondientes diagramas de TG, DTG y CDS. El diagrama de TG nos pone de manifiesto que este compuesto es estable térmicamente hasta la temperatura de 270°C, a esta temperatura se inicia un brusco efecto de pérdida de peso seguido de otros más suaves hasta la temperatura de 750°C en que permanece estable el peso de la muestra. El residuo que queda en el crisol es del 9,1% de la muestra original. El cálculo teórico para un residuo constituido por ZnO sería del 15,64%. En el diagrama de CDS, centrado a 264,9°C se observa un agudo efecto endotérmico que corresponde a la fusión de la muestra ( $T_F$  capilar abierto = 262°C), solapado con él aparece otro efecto endotérmico centrado a 300,8°C y que debe corresponder a la parcial deshalogenación de la muestra. En el proceso de descomposición térmica se debe de formar  $\text{ZnCl}_2$  ( $T^{\text{a}}$  ebullición=732°C) lo cual justificaría el bajo valor encontrado para el residuo.

El complejo  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})(\text{DAMTP})\text{Br}_3$  tiene un -- esquema de descomposición termogravimétrica muy similar al del complejo  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$ . Es estable también hasta la temperatura de 270°C. A esta temperatura se inicia la descomposición térmica la cual finaliza a 700°C, con la desaparición casi total de la muestra (el residuo es del 1,6%). Este valor tan bajo se puede justificar si en el proceso de descomposición pirolítica se forma  $\text{ZnBr}_2$  ya que la temperatura de ebullición de éste es de 650°C.

Los espectros IR de ambos complejos realizados en KBr son idénticos, presentando las bandas que se indican

a continuación:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3440-3420	$\nu(\text{NH}_2)$
3350-3000	$\nu(\text{NH})$ , múltiples bandas debidas a enlaces de H intermoleculares
1630	$\delta(\text{NH})$
1660, 1580	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$
1255, 1210	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{NCS})$

Como consecuencia de la protonación las vibraciones de tensión debidas al esqueleto (C=C y C=N) se desplazan hacia mayores números de onda. Este desplazamiento se ha observado en otras bases pirimidínicas protonadas(178).

En la zona baja del espectro IR realizado en polietileno (Figura 5.24) de ambos complejos, se observa con respecto al espectro del DAMTP (Figura 5.2.b), en el espectro del  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$  una nueva banda centrada a  $240 \text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu(\text{Zn}-\text{Cl})$  y en el complejo  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})\text{(DAMTP)}\text{Br}_3$  una nueva banda a  $220 \text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu(\text{Zn}-\text{Br})$ . La frecuencia de  $\nu(\text{Zn}-\text{Cl})$  es intermedia a la que normalmente presentan los complejos tetraédricos de cinc, así en los complejos tetraédricos  $\text{Zn}(\text{Hpymo})_2\text{Cl}_2$  (Hpymo=2-oxopirimidina) aparece a  $306$  y  $296 \text{ cm}^{-1}$  (179), en el complejo  $\text{ZnL}_2\text{Cl}_2$  (L=4,6-dimetil-2-oxopirimidina) a  $272$ ,  $258 \text{ cm}^{-1}$  (171) y en el  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  a  $292 \text{ cm}^{-1}$  (134), y la encontrada para complejos octaédricos con cloro puente a  $225 \text{ cm}^{-1}$  (134). La relación de frecuencias,  $\nu(\text{Zn}-\text{Br}) / \nu(\text{Zn}-\text{Cl}) = 0,92$ , es un poco alta con respecto a las que presentan otros compuestos análogo

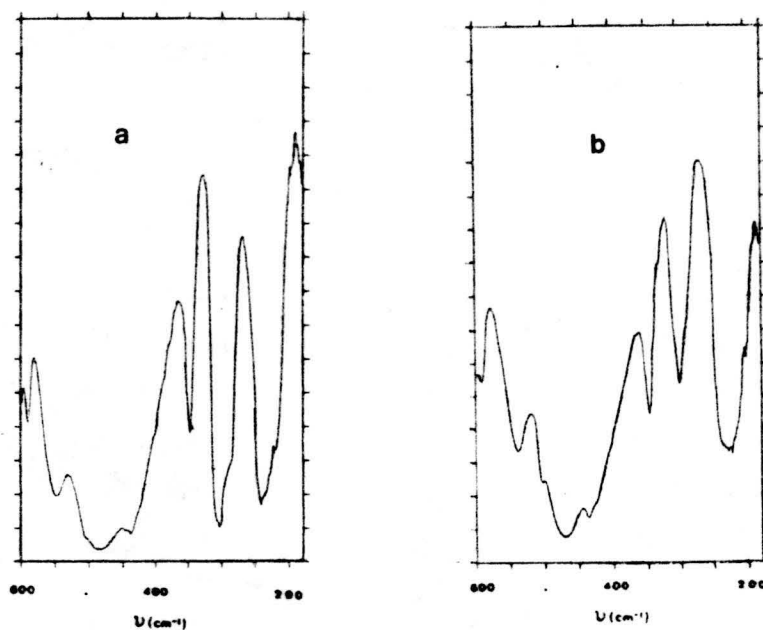


FIGURA 5.24.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$ ; b)  $\text{Zn}(\text{DAMTP})(\text{DAMTPH})\text{Br}_3$ .

gos (67).

El espectro ultravioleta de una disolución acuosa del complejo (Figura 4.33) presenta las mismas transiciones que la base DAMTP en medio ácido (Figura 4.7) lo que confirma que la base se encuentra protonada.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo presenta las señales siguientes: a 2,65 ppm ( $\text{S-CH}_3$ ), 5,55 ppm (C5-H) y 7,00 ppm una señal muy ancha debida a la resonancia de los protones unidos a nitrógeno. Con respecto al espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la DAMTP libre se observa un desplazamiento a menor campo de la señal correspondiente al grupo 2-metiltio, lo que sugiere que dicho grupo puede intervenir en la coordinación del DAMTPH al  $\text{Zn}(\text{II})$ . Sin embargo este desplazamiento



a menor campo de todas las señales también puede ser debido a la protonación de la base.

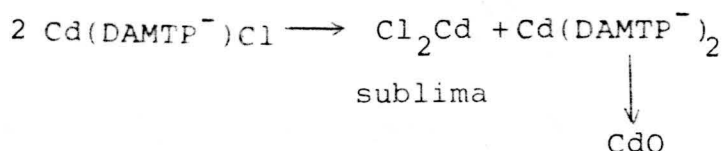
A la vista de lo anteriormente expuesto proponemos que el compuesto  $\text{Zn}(\text{DAMTPH})_2\text{Cl}_4$  es un complejo con coordinación octaédrica distorsionada (4Cl,2S) o bien una sal  $[(\text{DAMTPH})_2]^{2+}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , en la que los iones cloruro participarían en la formación de enlaces de hidrógeno, lo cual justificaría el bajo número de onda encontrado para las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Zn-Cl})$ .

#### 5.3.2.2.- $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$ .

Siguiendo el método de síntesis descrito en el apartado 3.3.1.2.B se obtuvo un sólido pulverulento de color blanco cuyos datos de análisis concuerdan con los calculados para la fórmula  $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$ . Los resultados obtenidos en la caracterización de este sólido, aparecen indicados en la Figura 4.34.

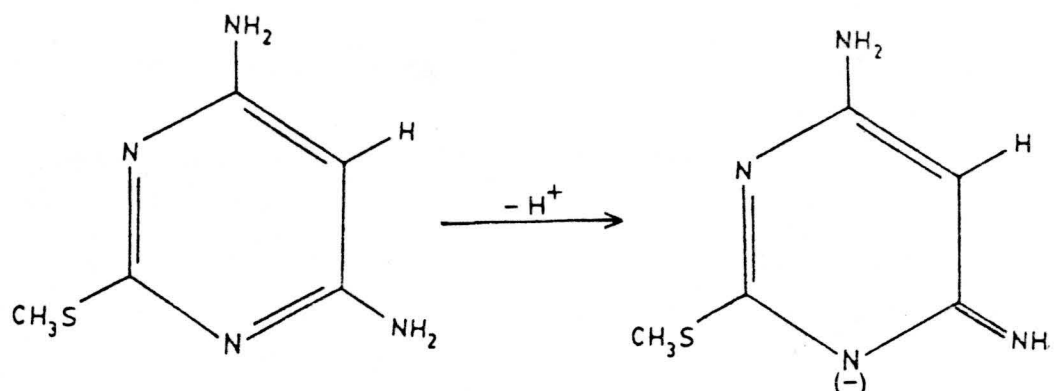
Lo primero que llama la atención en este complejo es la fórmula deducida a partir de los datos de análisis químico; dicha fórmula sugiere que en la unión al ión  $\text{Ag}(\text{I})$  la DAMTP actúa como ligando aniónico. Por otra parte, el diagrama de TG de este compuesto, indica que se trata de un sólido estable cuya descomposición pirolítica no se inicia hasta los  $210^\circ\text{C}$ , dando lugar a varios efectos de pérdida de peso. El último de los citados efectos concluye a  $775^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, la pérdida acumulada de peso experimental corresponde al 79,3% de la muestra inicial. En el diagrama de CDS del citado compuesto se observa un fuerte efecto endotérmico, centrado a  $241,9^\circ\text{C}$ , que debe corresponder a la fusión de la muestra ya que en capilar abierto funde a  $246^\circ\text{C}$ . La entalpía de fusión calculada a partir del área del citado efecto resultó

ser de 39 KJ/mol. La discrepancia encontrada entre la temperatura a la que el compuesto empieza a descomponer en su análisis termogravimétrico y el valor de la temperatura de fusión puede ser debida a que para la obtención del diagrama de CDS la cantidad de muestra utilizada es menor y la velocidad de calentamiento más lenta. Después de la fusión de la muestra en el diagrama de CDS no se observan nuevos efectos endotérmicos o exotérmicos de energía apreciable. Puesto que no existe ningún efecto endotérmico que pueda ser atribuido a la deshalogenación de la muestra, proponemos que el complejo se descompone térmicamente según el esquema:



De acuerdo con este esquema la pérdida teórica de peso debería ser del 78,77%, valor que está en buen acuerdo con el encontrado experimentalmente.

El espectro infrarrojo del  $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$  presenta, con respecto al espectro IR de la DAMTP una mayor complejidad en la zona alta del espectro siendo de difícil asignación las bandas correspondientes a  $\nu(\text{NH}_2)$  o  $\nu(=\text{NH})$ . El complejo presenta un desplazamiento a mayor frecuencia de las bandas centradas a 1640, 1620, 1595, 1530 y 1470  $\text{cm}^{-1}$  que en el ligando aparecían a 1625, 1565, 1540 y 1465  $\text{cm}^{-1}$  y que fueron asignadas a  $\delta(\text{NH})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ . Este desplazamiento a frecuencias mayores estaría de acuerdo con una localización de los dobles enlaces en el complejo, ya que al estar el ligando en forma aniónica se pierde la aromaticidad tal y como se puede apreciar en el esquema:



En la zona baja del espectro IR realizado en polietileno, Figura 5.25, se observa una nueva banda con respecto al IR del ligando dispersado en el mismo medio. La citada banda centrada a  $247\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a  $\nu(\text{Cd-Cl})$  que de acuerdo con bibliografía (134, 67) puede corresponder a cloro puentes.

El espectro de resonancia magnética de protón del  $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$ , presenta las siguientes señales a: 2,7 ppm (S-CH<sub>3</sub>); 3,5 ppm (H<sub>2</sub>O que acompaña el DMSO-d<sub>6</sub>); 5,3 ppm (C5-H) y a 6,2 ppm (NH<sub>2</sub>). El desplazamiento a menor campo de la señal correspondiente a los protones del grupo metilo nos sugiere que el azufre participa en la coordinación al cadmio.

Según cuanto acabamos de indicar, se puede proponer para el cadmio una estructura dimérica  $[\text{Cd}_2 (\text{DAMTP}^-)_2 \text{Cl}_2]$

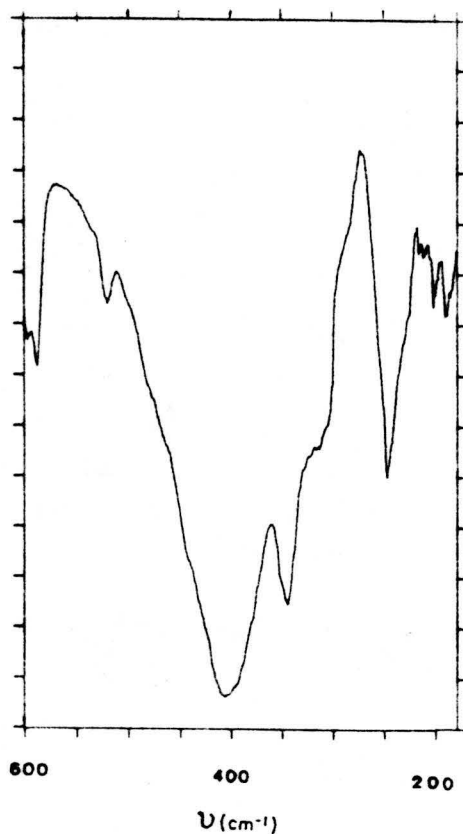


FIGURA 5.25.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Cd}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}$ .

con los cloros puentes y coordinación del ligando (S,N). La coordinación a través de azufre viene asimismo confirmada por la presencia de  $\text{CdS}$  observada en el residuo del análisis termogravimétrico del complejo realizado en atmósfera dinámica de nitrógeno.

#### 5.3.2.3.- $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2 \text{Cl}_6$ .

Este complejo se ha sintetizado tal y como se indicó en el apartado 3.3.1.2.C. Como se puede observar presenta

la misma fórmula empírica que el complejo  $\text{Hg}_3(\text{DATP})_2\text{Cl}_6$  aislado con la base 4,6-diamino-2-tiopirimidina.

El diagrama de TG del  $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_6$  (Figura 4.35), indica que dicho complejo es estable térmicamente por debajo de  $180^\circ\text{C}$ . Por encima de esta temperatura, el diagrama de TG presenta cinco efectos de pérdida de peso, y a temperatura superior a  $670^\circ\text{C}$  se produce la volatilización total de la muestra puesta inicialmente en el crisol.

En el diagrama de CDS, centrado a  $185,1^\circ\text{C}$ , se observa un efecto endotérmico que corresponde a la fusión de la muestra ( $T_{\text{capilar abierto}}=184^\circ\text{C}$ ). La entalpía de fusión es  $\Delta H_{\text{F}} = 56,9 \text{ KJ}$ . Prácticamente solapada con la fusión empieza la descomposición pirolítica (efecto exotérmico centrado a  $250^\circ\text{C}$ ). El efecto endotérmico centrado a  $350^\circ\text{C}$  debe corresponder a la vaporización del  $\text{HgCl}_2$ .

El espectro infrarrojo del complejo (Figura 4.35) es prácticamente idéntico al que presenta la 4,6-diamino-2-metiltiltiopirimidina, con la diferencia de que en el complejo aparecen dos nuevas bandas centradas a  $3.580$  y  $3.520 \text{ cm}^{-1}$  - las cuales no han podido ser asignadas, pero hay que hacer notar que se han observado también en complejos del tipo  $\text{Hg L Cl}_2$  (donde  $\text{L} =$  teofilina, teobromina y cafeína, y 4-amino-2-metiltiltio-5-nitroso-6-oxopirimidina) (180,130). En la zona baja del espectro IR del  $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_6$  realizado en polietileno, aunque es muy distinto al que presenta la DAMTP libre, no aparece ninguna nueva banda que pueda ver asignada a  $\nu(\text{Hg-L})$ .

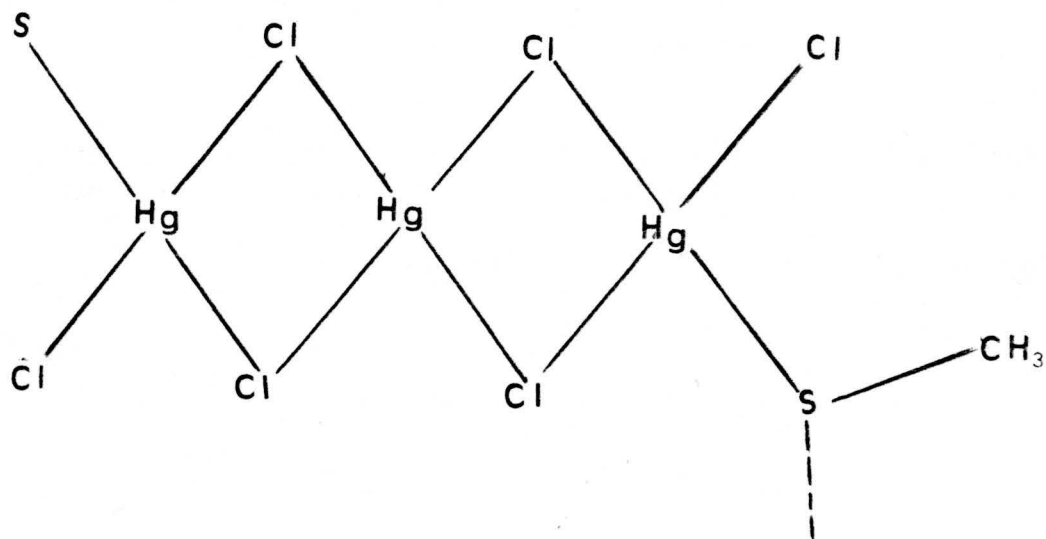
El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del complejo presenta las siguientes señales:

δ (ppm)		
$\text{S-CH}_3-$	$\text{C5-H}$	$\text{NH}_2-$
2,50 <sup>d</sup>	5,25	6,35 (4H)

d= doblete; la constante de acoplamiento  $J= 10$  Hz.

El hecho de que exista acoplamiento entre los espines nucleares del mercurio y los protones del grupo metilo nos sugiere que el átomo de azufre participa en la coordinación (85).

A la vista de cuanto acabamos de exponer se propone para el  $\text{Hg}_3 (\text{DAMTP})_2 \text{Cl}_6$  una estructura similar a la que presenta el complejo de  $\text{Hg(II)}$  con la base DATP, apartado 5.3.1.9 . Sin embargo no descartamos la posibilidad de que dicha estructura sea la que se esquematiza a continuación:



#### 5.3.2.4.- $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2(\text{NO}_3)_3$ .

Por reacción entre el  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  y la 4,6-diamino-2-metiltiopirimidina se obtuvo un sólido blanco (apartado 3.3.1.2.D.), cuyo análisis químico (%C=11,22; %H=1,51; %N=13,00) permitió proponer para el mismo la fórmula  $\text{Hg}_3(\text{DAMTP})_2(\text{NO}_3)_3$  (%C= 10,55; %H=1,45; %N=14,00). Este sólido es muy insoluble en todos los disolventes ensayados por lo que cabe pensar que presente una estructura polimérica en la que existan, como en todos los compuestos de Hg(I), iones lineales  $-\text{Hg}^+ - \text{Hg}^+ -$ .

Dada su gran insolubilidad no ha sido posible obtener su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN.

La presencia de nitratos en este compuesto se ha puesto claramente de manifiesto por la aparición de una intensa banda centrada  $1380\text{ cm}^{-1}$  en su espectro infrarrojo recogido en la Figura 4.36. La mala resolución del espectro (la cual no ha sido posible mejorar) no nos aporta información acerca de las posibles interacciones Hg(I) - DAMTP.

En el diagrama de TG se puede observar que este compuesto es estable térmicamente hasta aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ . A esta temperatura empieza la descomposición pirolítica del compuesto la cual finaliza a  $650^\circ\text{C}$ , con la volatilización total de la muestra.

#### 5.3.2.5.- $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$ .

Siguiendo el método de síntesis descrito en

el apartado 3.3.1.2.C, y una modificación de éste que consiste en utilizar KBr en lugar de NaCl, se aislaron dos sólidos de color naranja y amarillo cuyos datos de análisis químico, permitieron asignarles las fórmulas simplificadas  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$ , respectivamente. Los datos de análisis químico del clorocomplejo se encuentran recogidos en las Tablas 4.13 y 5.8. Para el bromocomplejo, el análisis encontrado es: C=21,25; H=2,79; N=19,36; Pd=17,0%, y análisis calculado para  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$  es: C=20,75; H=2,77; N=19,37 y Pd=18,4%.

Estos complejos son diamagnéticos, lo que estaría de acuerdo con una geometría plano-cuadrada y, por lo tanto, la unión del DAMTP al Pd(II) debería establecerse en forma monodentada. Este tipo de geometría es muy común en los complejos que forma el Pd(II) con diversos derivados pirimidínicos (130,181) y púricos (182).

El espectro infrarrojo del  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$  es idéntico al que presenta el complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})\text{Cl}_2$ , que se encuentra recogido en la Figura 4.37, y similar al espectro infrarrojo de la DAMTP libre por lo que no nos aporta información acerca de las posiciones de coordinación del ligando al Pd(II).

Por otra parte, y procediendo de igual manera que en casos anteriores, se han registrado los espectros de los complejos  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$ , dispersados en polietileno de pureza espectroscópica, obteniendo de esta forma, los espectros IR, reproducidos en la Figura 5.26.

La banda que aparece centrada a  $305\text{ cm}^{-1}$  en el complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$  se puede asignar a  $\nu(\text{Pd-Cl})$  mientras --



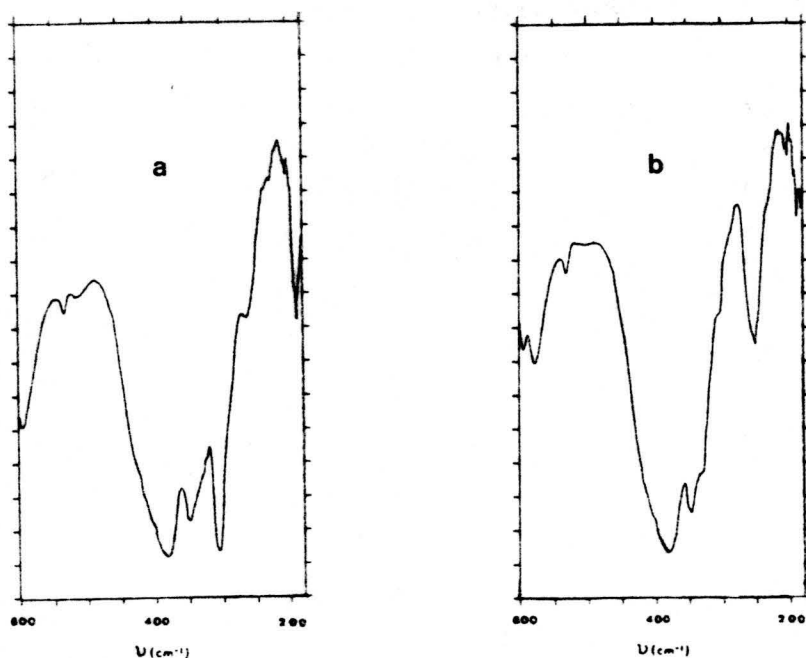


FIGURA 5.26.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$ ; b)  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$ .

que la banda centrada a  $250\text{ cm}^{-1}$ , en el complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$ , puede ser debida a  $\nu(\text{Pd}-\text{Br})$ . La relación de frecuencias,  $\nu(\text{Pd}-\text{Br}) : \nu(\text{Pd}-\text{Cl}) = 0,82$ , está en el rango de valores encontrados para otros compuestos análogos (134). El hecho de que el número de bandas  $\nu(\text{Pd}-\text{X})$  activas en el infrarrojo sea una en ambos casos nos sugiere que el isómero obtenido es el trans.

Los espectros  $^1\text{H}$  - RMN de ambos complejos presentan las siguientes señales:

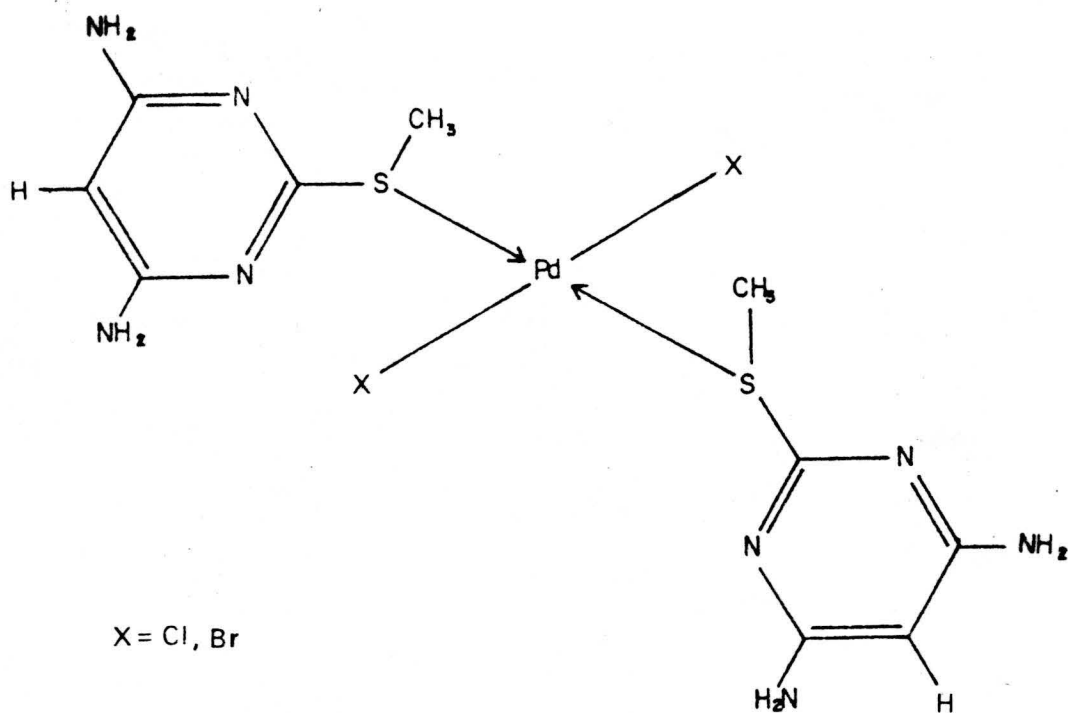
	$\delta$ (ppm)		
	<u>S-CH<sub>3</sub></u>	<u>C5-H</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>
$\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$	2,70	5,30	5,50; 6,20; 6,90; 7,40
$\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$	2,70	5,35	5,55; 6,20; 6,90; 7,30

El desplazamiento 0,2 ppm a menor campo de la señal correspondiente al grupo 2-metiltio, sugiere la participación de dicho grupo en la coordinación. La no equivalencia de los hidrógenos de los grupos amino puede indicar que dichos hidrógenos deben participar en la formación de enlaces de hidrógeno con los átomos de cloro dentro de la estructura cristalina.

Ambos complejos son estables térmicamente hasta aproximadamente 240°C, tal y como se puede apreciar en sus diagramas de TG (el del complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$  se ha representado en la Figura 4.37). A partir de esta temperatura empieza su descomposición térmica la cual ocurre en varias etapas, empezando por un proceso de descomposición rápida seguido de otro más lento y finalizando con un proceso de descomposición rápida. El proceso de descomposición pirolítica del complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$  finaliza a 600°C y el del complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2$  a 725°C siendo el residuo encontrado de 24,9% y 19,5% respectivamente. El valor teórico calculado para un residuo constituido por  $\text{PdO}$  es de 25,01% y 21,17% para ambos complejos. La naturaleza de este residuo se puso de manifiesto mediante espectroscopía infrarroja.

En el diagrama de CDS del complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$  se observa centrado a 250°C un efecto endotérmico solapado con otro exotérmico, el primero de estos efectos debe corresponder a la parcial deshalogenación de la muestra.

Según todo cuanto acabamos de exponer, cabría -- proponer para ambos complejos una estructura plano-cuadrada, en donde los ligandos ocuparían posiciones trans, tal y como se indica en el presente esquema:



5.3.2.6.-  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

Estos dos complejos isomorfos se han obtenido de acuerdo con el método descrito en el apartado 3.3.1.2.C., pero en el caso del complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  se usó KBr, en lugar de NaCl, en relación  $\text{PtCl}_2/\text{KBr} = 1/5$ . Los datos de análisis encontrados para el bromocomplejo son: %C=17,33; %H=2,41; %N=15,81; siendo los teóricos para la fórmula propuesta: %C=17,76; %H=2,52; %N=16,57.

Los resultados obtenidos en la caracterización del

complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  aparecen recogidos en la Figura 4.38.

La descomposición térmica de ambos complejos es muy similar, tal y como se puede observar al comparar sus diagramas de TG representados en las Figuras

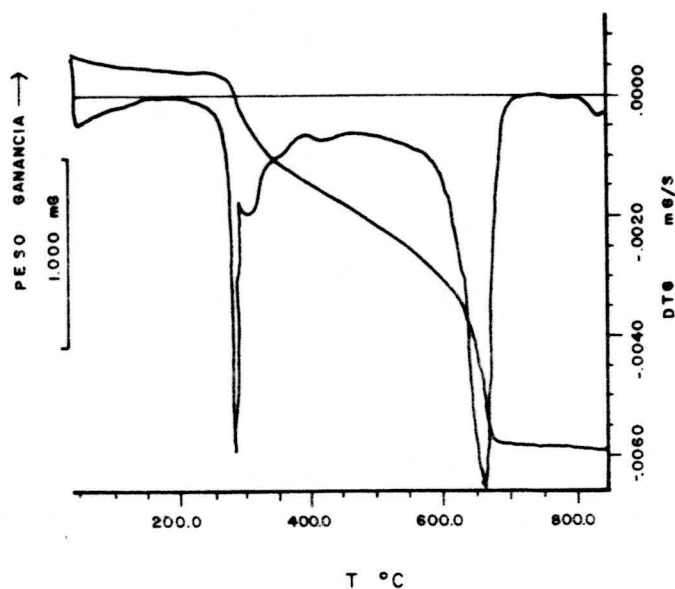


FIGURA 5.27.- Diagrama de T.G. de  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

4.38 y 5.27. A partir de los cuales se han obtenido los datos de la Tabla siguiente:

Compuesto	Proceso	T°C	$\Delta H(\text{KJ.mol}^{-1})$	% pérdida de peso acumulada		Residuo
				Esper.	Calc.	
$\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$-1/2\text{H}_2\text{O}$	83	26	1,7	1,53	
	Deshalogenación	170-290	41	13,7	13,62	
	Pirolisis	290-540	—	65,8	66,77	Pt
$\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$-1/2\text{H}_2\text{O}$	45-140	—	1,6	1,33	
	Deshalogenación	250-420	—	24,3	24,97	
	Pirolisis	420-700	—	71,1	71,14	Pt

La deshalogenación de ambos complejos está solapada con la pirolisis y tal como se puede observar en los diagramas de DTG, ésta parece ocurrir en dos etapas ya que se aprecia un cambio de velocidad de descomposición. En el caso del complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  el proceso de deshalogenación se ha comprobado al registrar el espectro de infrarrojo de una muestra del complejo calentada a  $275^\circ\text{C}$  en el cual desaparece la banda centrada a  $320\text{ cm}^{-1}$ , asignada a  $\nu(\text{Pt-Cl})$ .

Los espectros infrarrojos de los dos complejos son idénticos y muy parecidos al que presenta el ligando DAMTP libre. Cabe destacar en los complejos, el ensanchamiento de la banda centrada  $1630\text{ cm}^{-1}$ , este ensanchamiento puede ser debido a la formación de enlaces de hidrógeno ( $-\text{NH}---\text{Cl}$ ) (183). La posición del resto de las bandas no nos aporta información acerca de la unión M-L ya que los desplazamientos observados con respecto al ligando libre son muy pequeños.

En la región de  $600-180\text{ cm}^{-1}$  del espectro, realizado dispersando las muestras en polietileno, ambos complejos presentan los espectros que se han representado en la Figura 5.28.

Por comparación de ambos espectros la banda que presenta el complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  centrada a  $320\text{ cm}^{-1}$  se ha asignado a  $\nu(\text{Pt-Cl})$  y la que presenta el complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  centrada a  $235\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{Pt-Br})$ . La relación  $\nu(\text{Pt-Br}) : \nu(\text{Pt-Cl}) = 0,73$  está

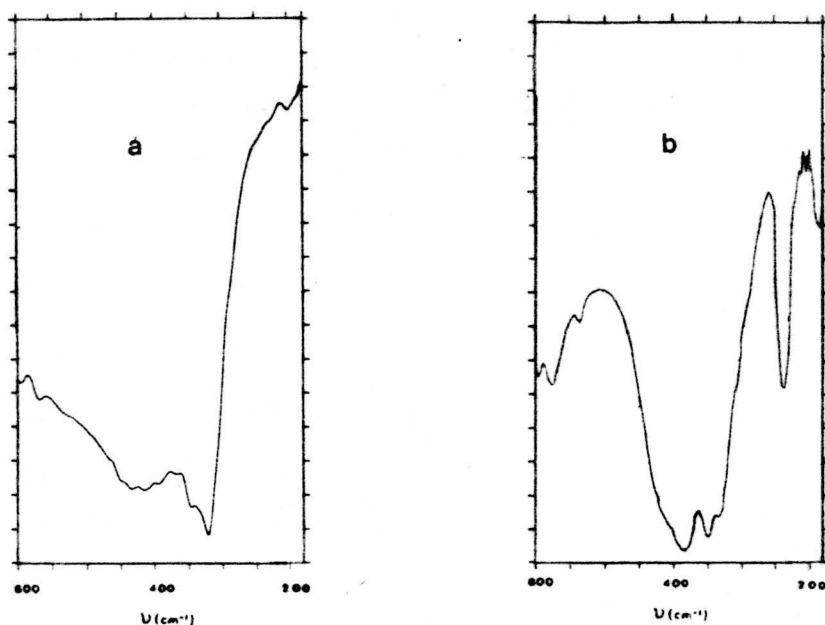


FIGURA 5.28.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Br}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

en el rango de valores encontrado para otros complejos de  $\text{Pt}(\text{II})$  (134). De acuerdo con estas asignaciones y puesto que ambos complejos son diamagnéticos, los dos presentarían la geometría trans-planocuadrada ya que para el isómero cis cabe esperar dos modos de vibración asignables a  $\nu(\text{Pt-X})$ . Ahora bien, el hombro que presenta el espectro del complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  centrado a  $350 \text{ cm}^{-1}$  también se podría asignar a  $\nu(\text{Pt-Cl})$  ya que también desaparece en el espectro IR de una muestra calentada a  $275^\circ\text{C}$ , aunque esta asignación hay que tomarla con reservas ya que, como se ha indicado antes, la deshalogenación se encuentra solapada con la pirolisis. De confirmarse esta asignación el complejo presentaría isomería cis.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los dos complejos de  $\text{Pt}(\text{II})$  presentan siete señales a los desplazamientos quími-

cos que se indican en la siguiente tabla,

<u>Compuesto</u>	<u>S-CH<sub>3</sub></u>	<u>H<sub>2</sub>O</u>	<u>C5-H</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>
Pt(DAMTP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	2,50	3,40	5,50 <sup>d</sup>	6,40 <sup>d</sup> ; 6,80 <sup>d</sup> ; 7,10 <sup>d</sup> ; 7,40 <sup>d</sup>
Pt(DAMTP) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	2,50	3,40	5,45 <sup>d</sup>	6,40; 6,80; 7,05; 7,30

d= doblete, la constante de acoplamiento  $J_{Pt-H5}=6Hz$ .

Los dobletes son debidos a que existe un acoplamiento entre el espín nuclear de 1/2 del isótopo <sup>195</sup>Pt (abundancia natural 33,8%) y el espín nuclear de los protones <sup>1</sup>H.

El hecho de que la resonancia de los protones S-CH<sub>3</sub> aparezca a igual desplazamiento químico que en el ligando, nos sugiere que el azufre no participa en la coordinación y que por tanto la coordinación, del ligando DAMTP, forzosamente tiene que ser a través de un nitrógeno anular.

Por otro lado la diferenciación entre los protones de los grupos amino puede justificarse si éstos participan en la formación de enlaces de hidrógeno con el oxígeno de las moléculas de agua o con los halógenos, esto último estaría de acuerdo con el ensanchamiento en el espectro IR de la banda asignada a δ(NH).

#### 5.3.2.7.- Ag(DAMTP)<sub>2</sub> NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Cuando se hace reaccionar AgNO<sub>3</sub> con la 4,6-diamino-2-metilpirimidina, en las condiciones descritas en el apartado 3.3.1.2.C, se obtiene un compuesto sólido de color

blanco, de cuyo análisis químico (ver Tabla 4.13) se puede deducir para el mismo la fórmula simplificada  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Battistuzzi y Peyronel han descrito un complejo de Ag de fórmula  $\text{Ag}(\text{LH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$  ( donde LH= 4,6-dimetil-2-tiopirimidina) (69). Los resultados obtenidos en la caracterización de este complejo aparecen recogidos en la -- Figura 4.39.

El espectro infrarrojo del  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  presenta a  $1380 \text{ cm}^{-1}$  una banda muy intensa fácilmente asignable a  $\nu(\text{NO}_3^-)$ . El resto del espectro es muy similar al que presenta el ligando libre. En la zona baja del espectro realizado en polietileno (Figura 5.29) se observa una

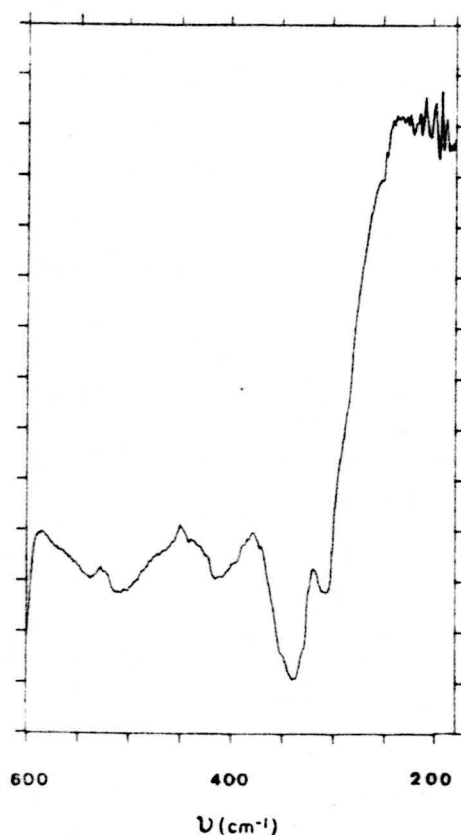


FIGURA 5.29.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



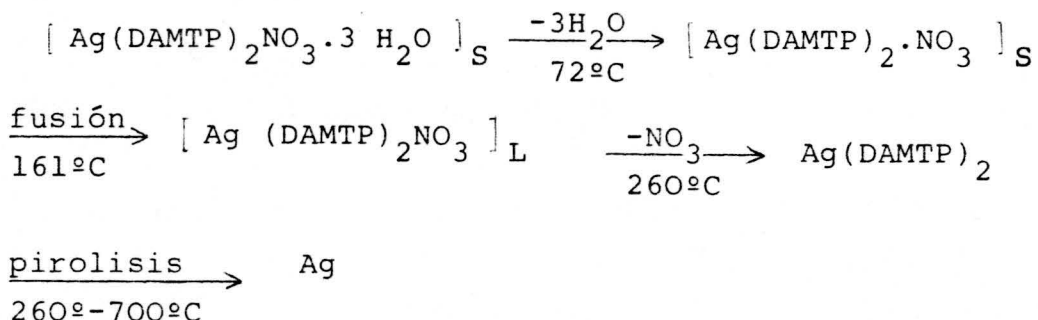
intensa banda centrada  $340\text{ cm}^{-1}$  la cual se podría asignar de acuerdo con bibliografía a  $\nu(\text{Ag-N})$  (69).

El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del complejo  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  disuelto en  $\text{DMSO-d}_6$  presenta las siguientes señales: 2,5 ppm ( $\text{S-CH}_3$ ), 3,5 ppm ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 5,4 ppm ( $\text{C5-H}$ ) y 6,7 ppm ( $4\text{H, NH}_2$ ). El desplazamiento hacia menor campo de la señal correspondiente a  $\text{C5-H}$  respecto a la posición que ocupaba en el ligando libre nos sugiere que la coordinación debe tener lugar a través de un nitrógeno anular, ya que si la coordinación tuviese lugar a través del átomo de azufre, esta señal no debería modificarse respecto al desplazamiento químico que aparece en el ligando libre, tal y como ocurre en el complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2\text{Cl}_2$ , descrito anteriormente.

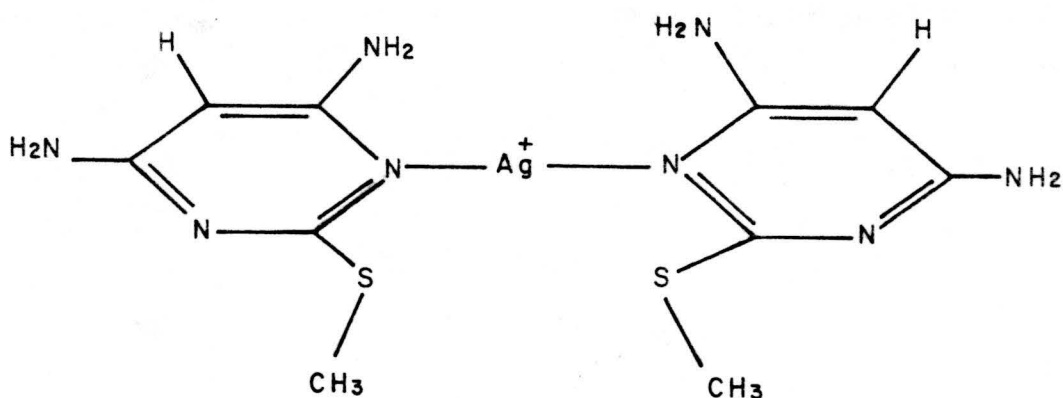
Finalmente, vamos a abordar el estudio térmico del complejo  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  basándonos en los diagramas de TG y CDS de la Figura 4.39. En el diagrama de TG y CDS de este compuesto se puede observar que la deshidratación comienza nada más iniciado el calentamiento. En el diagrama de TG - el efecto de pérdida de peso correspondiente finaliza a  $90^\circ\text{C}$  y en él se elimina el 9,6% del peso inicial. El cálculo teórico para la pérdida de las tres moléculas de agua es del 10,08%. La entalpía de deshidratación, calculada a partir del efecto endotérmico centrado a  $72^\circ\text{C}$ , fué de  $152\text{ KJ.mol}^{-1}$ .

El complejo anhidro es estable hasta  $220^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se inicia un intenso efecto de pérdida de peso que finaliza alrededor de  $270^\circ\text{C}$ . A partir de esta temperatura hay una paulatina pérdida de peso, la cual finaliza a  $700^\circ\text{C}$ . La pérdida acumulada de peso a esta última temperatura es del 77,8%. La pérdida de peso calculada suponiendo un residuo constituido por plata metálica es del 79,87%. En el diagrama de CDS centrado a  $161^\circ\text{C}$  se observa un efecto endotérmico debido a la fusión de la muestra siendo

$\Delta H_f = 39 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Centrado a  $260^\circ\text{C}$  se observa un primer efecto exotérmico que es debido a la pirolisis del grupo nitrato ya que la banda centrada a  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , en el espectro IR, desaparece en una muestra calentada a  $270^\circ\text{C}$ . Por tanto, para este compuesto proponemos el siguiente esquema de descomposición térmica:



A la vista de lo anteriormente expuesto proponemos para el ión  $\text{Ag}(\text{I})$  una geometría lineal con los ligandos coordinados a través de N anular tal y como se muestra en el siguiente esquema:



### 5.3.2.8.- Au(DAMTP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>.

Mediante el procedimiento de síntesis indicado en el apartado 3.3.1.2.C se aisló un sólido de color marrón rojizo, cuyos datos de análisis (Tabla 4.13) han permitido establecer para el mismo la fórmula Au(DAMTP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>.

El diagrama de TG (Figura 4.40) de este complejo pone de manifiesto que el Au(DAMTP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub> es estable térmicamente hasta 170°C, temperatura a la cual se inician dos efectos de pérdida de peso sucesivos que finalizan alrededor de los 700°C. A partir de dicha temperatura el peso del crisol permanece constante y la pérdida acumulada de peso experimental corresponde al 51,3%. Este valor está en buena concordancia con el calculado teóricamente, teniendo en cuenta que la composición del residuo es oro metálico (51,84%).

El espectro IR del Au(DAMTP<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>, presenta en la zona alta (3600-3100 cm<sup>-1</sup>) varias bandas de difícil asignación. Si comparamos el espectro IR del presente complejo con el del ligando libre, puede observarse el ensanchamiento de la banda a 1625 cm<sup>-1</sup>, asignada a δ(N-H), dicho ensanchamiento podría deberse a la existencia de enlaces de hidrógeno (NH...Cl). Asimismo cabe destacar los desplazamientos hacia mayor número de onda de las bandas centradas a 1580, 1545 y 1480 cm<sup>-1</sup>, que en el ligando aparecían a 1565, 1540 y 1465 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, y que fueron asignadas a ν(C=C) + ν(C=N). Este desplazamiento estaría de acuerdo con la localización de los dobles enlaces en la molécula de DAMTP que al estar en forma aniónica pierde aromaticidad.

En la zona baja del espectro realizado en polietil-

leno (Figura 5.30) se aprecia la existencia de una nueva banda centrada a  $350\text{ cm}^{-1}$ , que por la posición que ocupa, de acuerdo con bibliografía (134), se ha asignado a  $\nu(\text{Au-Cl})$ .

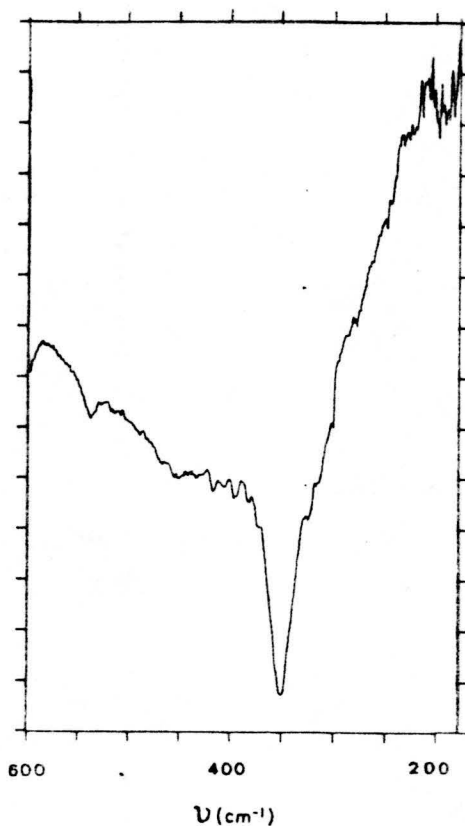
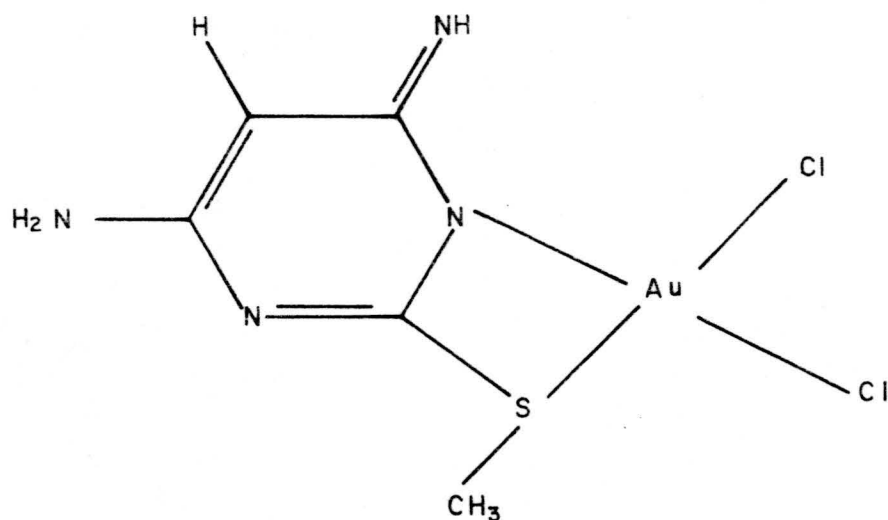


FIGURA 5.30.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Au}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}_2$ .

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo disuelto en  $\text{DMSO-d}_6$  (Figura 4.40) puede observarse que la señal correspondiente al grupo  $-\text{SCH}_3$ , centrada a 2,55 ppm, aparece desdoblada ( $J=6\text{Hz}$ ). Este desdoblamiento puede explicarse por la interacción espín-espín de los núcleos de los átomos de hidrógeno del citado grupo con el del átomo de oro y podría indicar la participación del átomo de azufre, de dicho grupo, en la coordinación a los iones  $\text{Au}^{3+}$ .

Las dos restantes señales, observadas en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de este complejo, aparecen a 5,45 ppm y a 7,10 ppm. La primera de ellas es una señal aguda bien definida y corresponde al átomo de hidrógeno sustituido sobre C5. La segunda es una señal ancha, asimétrica que probablemente engloba a las del hidrógeno del grupo imino sustituido en posición C4 y a la de los hidrógenos equivalentes, del grupo  $\text{NH}_2$  de C6. El hecho de que ambas señales no aparezcan bien diferenciadas en el espectro es, probablemente, debido a la baja resolución del espectro como consecuencia de la poca solubilidad del complejo.

Según todo lo anteriormente expuesto y dado que el  $\text{Au}(\text{DAMTP}^-)\text{Cl}_2$  presenta carácter diamagnético, se propone para el mismo una geometría plano-cuadrada en donde al ión  $\text{Au}(\text{III})$  estuviesen coordinado dos átomos de cloro y el ligando, que actuaría como quelato S,N, tal y como se indica en el siguiente esquema,



### 5.3.3.- Complejos de DAMTNP.

Siguiendo los procedimientos operativos descritos en el apartado 3.3.1.3 se han aislado un total de diez sólidos de los iones Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) y Au(III) con la 4,6-diamino-2-metiltio-5-nitrosopirimidina (DAMTNP), en los que este ligando se coordina en forma aniónica (en la mayoría de los casos) o molecular.

Los resultados obtenidos en los análisis químicos de estos complejos se han recogido en la Tabla 4.13. A partir de los mismos se han propuesto para dichos complejos, las fórmulas simplificadas que aparecen indicadas en la Tabla 5.9, cuyas composiciones teóricas coinciden, en buena medida, con las recogidas en la Tabla 4.13.

#### 5.3.3.1.- Co (DAMTNP<sup>-</sup>)<sub>3</sub>.

De acuerdo con el método operativo indicado en el apartado 3.3.1.3.A. se ha obtenido un sólido pulverulento de color anaranjado. A partir de los datos de análisis se ha propuesto la fórmula empírica Co(DAMTNP<sup>-</sup>)<sub>3</sub>, en la que el ión central presenta estado de oxidación +3.

En el diagrama de TG del complejo (Figura 4.41) se pone de manifiesto la presencia de 3,07% de agua de humedad cuya entalpía de deshidratación, calculada a partir del efecto endotérmico correspondiente que se encuentra centrado a 60°C en el diagrama de CDS, es despreciable. La muestra anhidra comienza su descomposición pirolítica a los 240°C. Esta se produce en tres etapas definidas por sendas pérdidas de peso que tienen lugar en los intervalos de temperatura 240-370°C (brusca), 370-650°C (suave) y

TABLA 5.9

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

Compuesto	C	H	N	S	Cl	M
$\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$	29,46	2,95	34,37	15,71	- -	9,64
$\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2$	28,12	2,81	32,81	15,00	- -	13,75
$\text{Cu}(\text{DAMTNP}^-)_2$	27,81	2,78	32,44	14,83	- -	14,73
$\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$	21,52	2,51	30,13	11,48	- -	11,40
$\text{Cd}(\text{DAMTNP})\text{Cl}_2$	16,29	1,90	19,00	8,69	19,27	30,51
$\text{Hg}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$	18,70	2,18	21,82	9,98	11,07	31,26
$\text{Pd}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$	18,41	1,84	21,48	9,82	10,89	32,65
$\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$	18,86	2,20	22,01	10,06	11,16	30,67
$\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-)\cdot\text{H}_2\text{O}$	19,36	2,58	22,59	10,32	- -	34,82
$\text{Au}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$	14,44	1,20	16,85	7,70	8,54	47,41

650-825°C. A esta última temperatura, el residuo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( comprobado espectroscópicamente ) es del 13,1%, en buen acuerdo con el calculado para la fórmula propuesta que es del 13,57%.

En cuanto al diagrama de CDS, aparte del efecto endotérmico correspondiente a la deshidratación de la muestra, se aprecia un solo efecto exotérmico que se inicia a unos 240°C, con un máximo centrado a 328°C. Este efecto solapa con otro efecto exotérmico ancho, no bien definido debido a las limitaciones técnicas del aparato que impidieron completar el citado diagrama de CDS para temperaturas superiores a los 450°C.

Los datos más significativos obtenidos a partir de los espectros IR del complejo objeto de estudio aparecen resumidos en la Tabla siguiente:

<u>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</u>	<u>Asignación</u>
3350	$\nu$ (N-H)
3280	
3200	
1615	$\delta$ (N-H)
1585	$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N)
1525	
1490	
1460 (hombro)	$\nu$ (N=O)
535	$\nu$ (Co-N)
323	$\nu$ (Co-S)

La disminución del número de bandas de vibración de



tensión  $\nu(\text{N-H})$  respecto de las que presenta el ligando libre, conjuntamente con el hecho de que los valores de los números de onda de las que aparecen sean semejantes a algunos de los que presenta el ligando libre, estaría de acuerdo con la ausencia de un átomo de hidrógeno en el ligando. Este último hecho podría, asimismo, explicar la disminución de la intensidad de la banda asignada a  $\delta(\text{N-H})$ . Por otra parte, la modificación en el número y el valor de la frecuencia de las bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces (C=C) y (C=N) podrían ser indicativos de la participación en la coordinación de los átomos de nitrógeno anulares lo que, a su vez, está de acuerdo con el hecho de que la vibración de tensión,  $\nu(\text{N=O})$  aparezca al mismo valor del número de onda que en el ligando libre.

En la región de baja frecuencia (Figura 5.31) se han detectado dos nuevas bandas a  $530 \text{ cm}^{-1}$  y  $323 \text{ cm}^{-1}$ , la primera de ellas asignable a  $\nu(\text{CO}^{3+}-\text{N})$  en complejos con simetría  $O_h$  y la segunda a  $\nu(\text{CO}^{3+}-\text{S})$  (134).

Aún cuando para el complejo aquí estudiado se podría proponer, tal y como ocurre en otros complejos con nitroso-pirimidinas (128, 130, 151), que la coordinación de los ligandos al ión central podría tener lugar en forma bidentada a través de los grupos  $-\text{N=O}$  y amino adyacente, debe considerarse que, en dicho compuesto, la forma tautomérica más probable para el ligando aniónico sería la oxímica, lo que implicaría la aparición en el espectro IR del complejo, de una banda de vibración  $\nu(=\text{N-O}^-)$  que no ha sido observada.

De acuerdo con los datos de análisis químico y es--

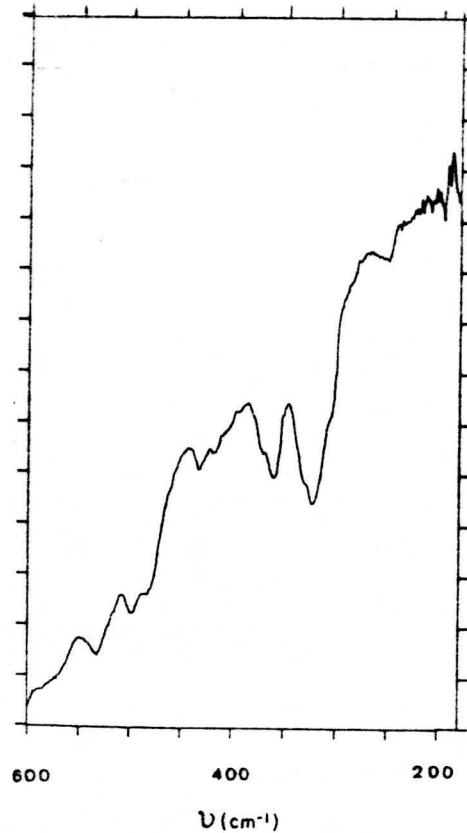


FIGURA 5.31.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$ .

pectroscopía IR podría proponerse para el complejo en estudio,  $\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$  una estructura octaédrica con tres ligandos bidentados, coordinados a través de los átomos S y  $\text{N}_{\text{anular}}$  al ión  $\text{Co}(\text{III})$ .

Las señales presentes en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 4.41) se encuentran centradas a 2,40 ppm ; 3,40 ppm ; 8,00 ppm ; 8,50 ppm y 8,90 ppm. La señal a 2,40 ppm --- corresponde al grupo metilo y la de 3,40 a agua de humedad de la muestra.

En cuanto a las tres restantes señales la de 8,00 ppm es un triplete , mientras que las de



algunos autores (184) (185) han demostrado que mientras en la configuración cis, los quelatos poseen entornos magnéticos idénticos, en la configuración trans aquellos son distintos. Esto significa que cada una de las señales, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo con configuración trans, deberían aparecer triples. El que solo una de las señales aparezca claramente como triplete, cabe atribuirlo a la proximidad entre las dos restantes que hace que se encuentren solapadas.

El que la señal del grupo metilo aparezca como singlete sería, por otra parte, indicativo de la casi equivalencia magnética de los tres grupos  $\text{S-CH}_3$  presentes en la molécula. Sin embargo para confirmar la hipótesis anterior sería necesario obtener el espectro en un equipo de mayor resolución.

En la región visible del espectro de una disolución del  $\text{Co}(\text{DAMTP}^-)_3$ , solo se ha podido detectar una banda que por su posición (500 nm) podría ser asignada a una de las dos transiciones esperadas en complejos octaédricos regulares de  $\text{Co}(\text{III})$  (137) y que posiblemente correspondería a la más energética de dichas transiciones, la  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ , que en el complejo  $\text{Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  anteriormente estudiado, aparecía a 470 nm.

De acuerdo con el conjunto de datos experimentales expuestos, cabría proponer para el complejo  $\text{Co}(\text{DAMTNP}^-)_3$  una estructura octaédrica en la que cada ión  $\text{DAMTNP}^-$  se coordina al ión central  $\text{Co}(\text{III})$  a través de uno de los átomos de nitrógeno anulares y del átomo de azufre del grupo metiltio.

### 5.3.3.2.- Ni(DAMTNP<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

La fórmula propuesta para este complejo implica la existencia de dos moléculas de ligando, en forma aniónica, por cada ión Ni(II) presente. Los datos de análisis elemental encontrados y los calculados para la citada fórmula, se encuentran en muy buen acuerdo como puede observarse en la Tabla 4.13 y 5.9.

Los diagramas de TG y CDS, para este complejo, aparecen en la Figura 4.42. El diagrama de TG evidencia el carácter anhidro de la muestra. Asimismo, en el citado diagrama de TG puede observarse que la temperatura de comienzo de la descomposición pirolítica es 250°C, análoga a la de comienzo de la pirolisis del ligando. Este proceso transcurre en tres pasos, el último de los cuales finaliza a 550°C. La naturaleza del residuo final remanente en el crisol se comprobó mediante espectroscopía IR(NiO).

El porcentaje de residuo de NiO encontrado fué del 17,6%, en buen acuerdo con el calculado para la fórmula propuesta, que es del 17,51%.

En el diagrama de CDS aparece un primer efecto exotérmico, nitidamente centrado a 300°C, correspondiente al comienzo de la pirolisis y cuya energía resultó ser de -241.34 KJ.mol<sup>-1</sup>. Asimismo se aprecia la existencia de dos efectos exotérmicos solapados, con máximos a 480°C y 500°C respectivamente, cuya energía no ha podido ser calculada dado que a la temperatura final de 540°C el segundo de los citados efectos aún no se había completado.

Los datos obtenidos a partir de los espectros

de infrarrojo en alta (Figura 4.42) y baja frecuencia (Figura 5.32) se resumen a continuación:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3420	ν(N-H)
3320	
3040	
1635	δ(N-H)
1575	ν(C=C) + ν(C=N)
1500 (hombro)	
1480	ν(N=O)
425	ν(Ni-S)
202 } 225 }	ν(Ni-N)

En la región de alta frecuencia, el espectro de -- Ni(DAMTNP<sup>-</sup>)<sub>2</sub> es muy similar al del Co(DAMTNP<sup>-</sup>)<sub>3</sub> estudiado en apartado anterior, en lo que concierne a la disminución del número de bandas de vibración atribuibles a ν(N-H) así como en la disminución de intensidad que presenta la banda asignada a δ(N-H) respecto de la que presenta en el ligando libre. Esta similitud se da también en lo que se refiere a la modificación en la intensidad y frecuencia de las vibraciones asignables a ν(C=C) y ν(C=N). Por otra parte, no se observa disminución de la frecuencia de vibración del enlace N=O, hecho que suele ser habitual en los complejos de derivados 5-nitrosopirimidínicos en los que el citado grupo se encuentra involucrado directamente en la coordinación (128, 130, 141).

Finalmente y en la zona de baja frecuencia se han detectado tres débiles bandas que no se encuentran

presentes en el espectro IR del ligando, centradas a  $202\text{ cm}^{-1}$ ,  $225\text{ cm}^{-1}$  y  $425\text{ cm}^{-1}$ . Las dos primeras de ellas se han asignado, según los datos existentes en la bibliografía (134), a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-N})$  mientras que la última de las citadas, por su posición e intensidad, análoga a la que presentan ciertos complejos S-coordinados de níquel (134), podría corresponder a una vibración -- de tensión (Ni-S).

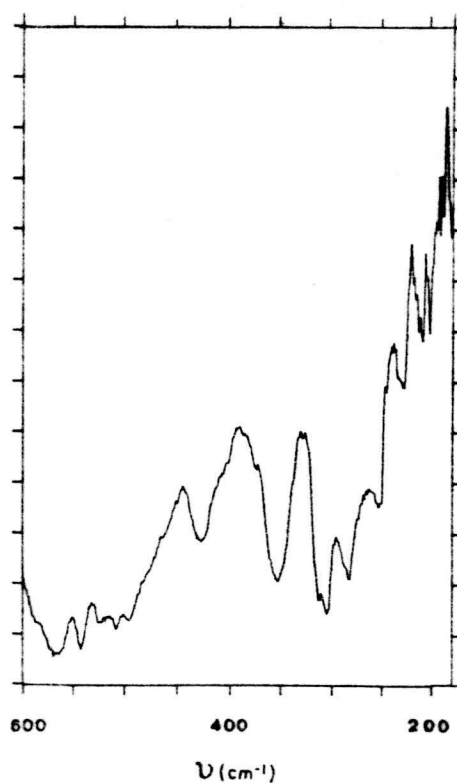


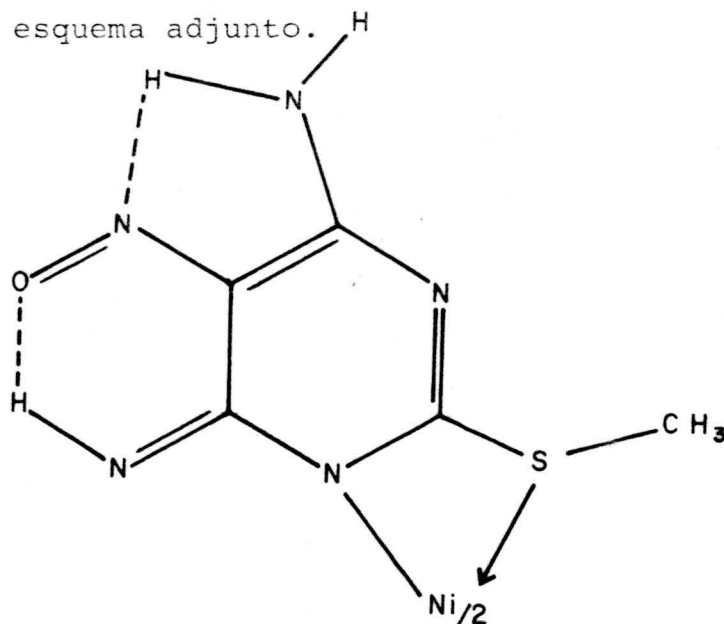
FIGURA 5.32.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2$ .

El conjunto de los datos de espectroscopía IR en alta y baja frecuencia sugieren que, en el complejo objeto de estudio, la coordinación de las dos moléculas de ligando al ión central, tiene lugar en forma aniónica quelante a través de uno de los átomos de nitrógeno anulares

y del átomo de azufre del grupo metiltio. Además, el hecho de que aparezcan dos bandas de vibración de tensión correspondientes a  $\nu(\text{Ni-N})$  es muy significativo, ya que podría indicar que los átomos de nitrógeno de las dos moléculas de ligando se encuentran en posición cis en una configuración plano-cuadrada definida por la disposición coplanaria de los cuatro enlaces metal-ligando. El hecho de que el complejo sea diamagnético ( $\chi[\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2] = -0,1616 \times 10^{-6}$  ucgs.g<sup>-1</sup>) prueba que tal disposición es efectivamente plano-cuadrada.

El espectro del complejo  $\text{Ni}(\text{DAMTNP}^-)_2$  en la región visible presenta una sola banda simétrica centrada a 510 nm (19.607 cm<sup>-1</sup>), que de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía (137) podría corresponder a la menos energética de las tres transiciones esperables en complejos de simetría plano cuadrada de Ni(II), es decir a la  $A_{1g}^1 \rightarrow A_{2g}^1$ .

De acuerdo con el conjunto de los datos anteriores podría proponerse como probable estructura para el complejo estudiado la resultante de la distribución plano-cuadrada de dos moléculas de ligando en forma aniónica las cuales se coordinarían al ión central en forma quelante a través de los átomos de nitrógeno anular y de azufre del grupo metiltio resultando una disposición cis de los dos átomos de nitrógeno coordinados. Esta probable estructura se muestra en el esquema adjunto.





### 5.3.3.3.- $\text{Cu}(\text{DAMTNP}^-)_2$ .

Los datos de análisis químico obtenidos para este complejo se encuentran en buen acuerdo con la fórmula propuesta.

Por otra parte los datos de análisis termogravimétrico (Figura 4.43) ponen de manifiesto la presencia de agua, en un porcentaje de 5,4. No obstante, la energía de deshidratación obtenida a partir del correspondiente efecto endotérmico, en el diagrama de CDS, es  $16,1 \text{ KJ. mol}^{-1}$  lo que evidencia que dicha agua se encuentra retenida en forma de humedad. El complejo anhidro, descompone en dos pasos caracterizados por pérdidas de peso abruptas que tienen lugar en los intervalos comprendidos entre  $225^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$  y entre  $300^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$  respectivamente. A esta última temperatura la composición del residuo remanente en el crisol consiste en una mezcla de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{CuO}$ , lo cual fué comprobado por espectroscopía infrarroja. La pérdida de peso observada en el diagrama de TG que se inicia a la temperatura aproximada de  $630^\circ\text{C}$  correspondería por tanto a la descomposición térmica del  $\text{CuSO}_4$  presente en el crisol. El residuo final resultante en el crisol debería ser  $\text{CuO}$ ; no obstante, las limitaciones del equipo utilizado nos han impedido determinar la temperatura a la cual finaliza el citado proceso de descomposición térmica.

En el diagrama de CDS pueden observarse dos efectos exotérmicos acompañando al proceso de descomposición pirolítica. El primero de ellos agudo centrado a  $260^\circ\text{C}$  corresponde al inicio de la descomposición pirolítica, mientras que el segundo es un efecto ancho, bien definido, con máximo centrado a  $460^\circ\text{C}$ .

Los datos de espectroscopía IR se resumen en la Tabla que se indica a continuación:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3340	$\nu$ (N-H)
3280	
1630 (hombro)	$\delta$ (N-H)
1600	
1580 (hombro)	$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N)
1550 (hombro)	

El conjunto de estos datos ponen de manifiesto aspectos muy similares en este espectro a los encontrados en los de los complejos de níquel y cobalto con el DAMTNP, anteriormente estudiados. Es decir, la disminución del número de bandas asignables a  $\nu$ (N-H) de acuerdo con la presencia del ligando en forma monoaniónica. Asimismo, la gran disminución en la intensidad relativa de la banda asignada a  $\nu$ (N-H) que es un hecho observado sistemáticamente en los complejos en los que este ligando se encuentra como anión. El número y posición de las bandas atribuibles a  $\nu$ (C=C) y  $\nu$ (C=N) que, según se ha indicado en el caso de los complejos anteriores, podría ser indicativo de la intervención en la coordinación de uno de los átomos de nitrógeno anulares. La no aparición de una banda atribuible a  $\nu$ (=N-O<sup>-</sup>) que evidenciaría la coordinación del ligando a través del citado grupo.

En la zona de baja frecuencia no se ha podido observar la aparición de nuevas bandas atribuibles a posibles vibraciones de tensión  $\nu$ (Cu-N) y  $\nu$ (Cu-S) debido,

probablemente, al hecho de que el ligando presenta intensas bandas de absorción a valores de la frecuencia en que son esperables dichas vibraciones..

El espectro del complejo en la región visible de la Figura 4.43, presenta una única banda, que aparece solapada con la que tiene el ligando libre, a 345 nm. Esta banda, tanto por su posición como por su intensidad relativa ( debido a la insolubilidad del complejo no ha podido determinarse su coeficiente de extinción ), podría ser de transferencia de carga y explicaría el color pardo del complejo sólido.

El momento magnético efectivo del ión  $\text{Cu}^{2+}$  en el complejo aquí estudiado es de 1,35 MB, que es menor que el esperado para un sistema  $d^9$  tanto si se supone coordinación tetraédrica como si es plano-cuadrada. La posible explicación para esta anomalía sería la que se propuso en el apartado 5.3.1.6, a propósito del valor anómalamente bajo del momento magnético efectivo (1,25 M.B) del ión  $\text{Cu}^{2+}$  en el complejo  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$ . Es decir, que podría proponerse para el complejo tanto una geometría tetraédrica con interacciones de super-cambio mediante un orbital  $\pi$  formado por los orbitales  $d$  del  $\text{Cu}(\text{II})$  y orbitales apropiados de los ligandos como una geometría plano-cuadrada que haría posibles las interacciones directas cobre-cobre.

#### 5.3.3.4.- $\text{Cu}(\text{DAMTNP})_2(\text{NO}_3)_2$ .

Los datos de análisis químico recogidos en la Tabla 4.13 se encuentran de acuerdo con la fórmula propuesta. Por otra parte, el compuesto es extraordinariamente

insoluble en todos los disolventes ensayados, no pudiéndose, por tanto, realizar medidas conductimétricas sobre dicho compuesto.

Los datos de análisis térmico diferencial y termogravimétrico (Figura 4.44) muestran un comportamiento bastante peculiar del compuesto en cuanto a que su descomposición térmica se inicia a una temperatura ampliamente inferior que la del ligando libre. En el diagrama de TG, puede observarse que la muestra comienza dicha descomposición pirolítica con una intensa pérdida de peso (60%) en el intervalo de temperaturas 170-180°C. Un hecho análogo, que podría atribuirse a la presencia en la muestra de los iones  $\text{NO}_3^-$ , se ha observado en la descomposición pirolítica del complejo  $\text{Co}(\text{DATP})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , descrita en el apartado 5.3.1.3. La descomposición prosigue con una pérdida suave de peso entre 180°C y 360°C, seguida de una nueva pérdida de peso brusca entre 360°-400°C. Finalmente, aparece una pérdida de peso suave entre -- 400 y 800°C. A esta última temperatura el porcentaje de  $\text{CuO}$  remanente en el crisol (14,40%) está en buen acuerdo con el calculado para la fórmula propuesta (14,27%).

El diagrama de CDS muestra dos únicos efectos exotérmicos, en el intervalo de temperaturas de 50°C-450°C. El primero de ellos es un efecto agudo, bien definido, que corresponde al comienzo de la pirolisis de la muestra, mientras que el segundo, cuyo máximo no aparece muy bien definido, debido a las limitaciones del equipo, parece corresponder a la segunda de las pérdidas bruscas de peso citada en el párrafo anterior.

Los datos de espectroscopía IR aparecen resumidos

en la Tabla siguiente:

<u>Posiciones (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
3400	$\nu$ (N-H)
3350	
3270	
3200	
1635	$\delta$ (N-H)
1600	
1545	$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N)
1455	$\nu$ (N=O)
1380	$\nu$ (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

A partir de estos datos puede obtenerse muy poca información sobre las posibles posiciones de coordinación de los ligandos al ión central. No obstante, si los iones nitrato se encuentran no coordinados en el complejo, como parece sugerirlo el hecho de que se haya detectado una sola banda de vibración de tensión a 1380 cm<sup>-1</sup>, característica de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libre, y no las dos esperables en iones nitrato coordinados (la correspondiente al desdoblamiento de  $\nu_3$  al descender la simetría del ión libre, D<sub>3h</sub>, a C<sub>2v</sub> en el ligando monodentado) lo más probable es que la coordinación transcurra en forma bidentada, a través de uno de los átomos de nitrógeno cíclicos y del átomo de azufre del grupo metiltio de forma análoga a los complejos de este ligando estudiados anteriormente. El que el residuo de la pirolisis de una muestra de este complejo calentada hasta la temperatura de 825°C, en atmósfera de nitrógeno, sea SCu, como ha podido comprobarse, podría estar de acuerdo con la intervención en la coordinación del átomo de azufre del grupo metiltio.

El momento magnético efectivo de los iones Cu(II) en el complejo es de 1.26 MB. Este valor resulta bajo respecto de los que son de esperar en complejos plano-cuadrados y tetraédricos de Cu(II) y puede ser explicado desde ambos supuestos, tal como se ha indicado en el apartado anterior.

El espectro visible del complejo muestra una banda débil, centrada a 635 nm y un hombro, relativamente intenso, a 450 nm. En el supuesto de que el complejo tuviese simetría plano-cuadrada, la primera de ellas podría asignarse a la transición  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$  aunque también podría deberse a la transición  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2$  (186). La segunda centrada a 450 nm debe corresponder a un proceso de transferencia de carga.

#### 5.3.3.5.- Cd(DAMTNP)Cl<sub>2</sub>.

Los datos de análisis químico del compuesto aparecen en la Tabla 4.13 y se encuentran en buen acuerdo con la fórmula propuesta (Tabla 5.9). El compuesto sólido es de color rosa, si bien sus disoluciones en los disolventes comunes (agua, etanol y dimetilsulfóxido), son de color azul idéntico al del ligando libre, lo que indica la gran labilidad de los enlaces entre el ión cadmio y el ligando orgánico en disolución. Este hecho ha dificultado sobremanera la caracterización del complejo.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto, es idéntico al del ligando libre, posiblemente debido a que éste se encuentra como tál. Presenta cinco señales a 2,50 ppm, 8,00 ppm, 8,40 ppm, 9,00 ppm y 10,2 ppm. La primera de ellas, intensa, es asignable al grupo S-CH<sub>3</sub>, mientras que las cuatro restantes corresponden a los grupos amino sustituidos en las posiciones 4 y 6 del anillo pirimidínico.

Los diagramas de TG y CDS de este sólido (Figura 4.45) confirman el carácter desolvatado del compuesto ya que no se observa en los citados diagramas, pérdida de peso alguna, ni efecto endotérmico, asignables a un proceso de desolvatación.

En el diagrama de TG se observa el comienzo de la descomposición pirolítica a la temperatura de 200° C. Dicha descomposición se completa en tres pasos, caracterizados por pérdidas relativamente intensas de peso, el último de los cuales finaliza a unos 700° C.

Para temperaturas superiores a 700° C, el residuo de la pirolisis del complejo está constituido por CdO y corresponde al 17,7% del peso inicial. El residuo, calculado teóricamente, debería ser del 33,49%. Esta discordancia entre el valor experimental y el calculado puede explicarse debido a que el cloruro de cadmio sublima en el intervalo de temperaturas comprendido entre 575° C y 725° C. Este hecho ha sido observado en complejos de cadmio con la 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metiltio-5-nitroso-6-oxopirimidina (187), así como en los complejos de cadmio con la DATP y DAMTP, descritos en la presente Memoria.

El diagrama de CDS del compuesto, registrado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50° C y 520° C, presenta tres efectos exotérmicos a 250° C, 290° C y 485° C. Los dos primeros corresponden al comienzo de la pirolisis y presentan, en conjunto, una energía de 84,9 KJ.mol<sup>-1</sup>, mientras que el último de ellos es un efecto intenso cuya energía total no ha podido ser calculada debido a las limitaciones técnicas del equipo utilizado.

El estudio del espectro infrarrojo de la Figura 4.45 ha permitido asignar las siguientes bandas de

absorción mas significativas:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
1645	$\delta$ (N-H)
1550	$\nu$ (C=C) + $\nu$ (C=N)
1540	
1465	$\nu$ (N=O)

En lo que respecta a la zona de baja frecuencia, (Figura 5.33) unicamente se ha observado una variación significativa con respecto al espectro del ligando libre; la aparición de una banda ancha e intensa, a partir de 210 cm<sup>-1</sup>, cuya posición no se ha podido definir dadas las

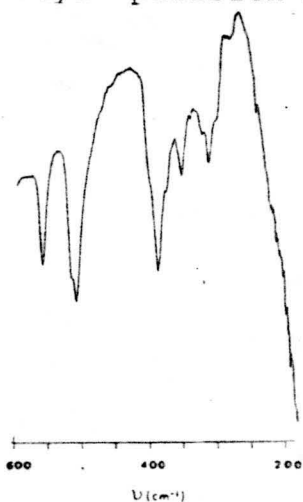


Figura 5.33.- Espectro I.R. en polietileno del complejo Cd(DAMTNP)Cl<sub>2</sub>

limitaciones técnicas del equipo IR utilizado, y que podría asignarse a vibraciones  $\nu$ (Cd-Cl). El rango de frecuencias a que aparece esta banda es similar al encontrado para las vibraciones  $\nu$ (Cd-Cl) en el complejo de cadmio descrito en el apartado 5.3.1.8, en el que existen átomos de cloro puentes.

En lo que respecta a la región de alta frecuencia, el espectro IR es muy similar, en cuanto al número y posición de las bandas, al del ligando libre. Ello sugiere la no intervención de los átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo nitroso. Teniendo en cuenta el carácter escasamente básico de los grupos amino como sustituyentes exocíclicos (7), cabría suponer que en la coordinación solo interviene el átomo de azufre del grupo metiltio,



base blanda, por el que, sería de esperar, que el cadmio, ácido blando, mostrase cierta preferencia. La actuación del DAMTNP neutro como ligando monodentado requeriría, para poder justificar adecuadamente la estequiometría de este complejo, de la existencia de tres iones cloruro coordinados a cada ión cadmio, dos de ellos actuando como ligandos puente con un segundo ión cadmio, tal y como ocurría en el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . No obstante, tampoco cabe descartar la posibilidad de que el ligando orgánico actuase como ligando bidentado a través de los átomos N anular y S del grupo metilo; en este caso la labilidad del posible enlace N-Cd explicaría la similitud en los espectros IR del ligando libre y el complejo.

Desde luego, el conjunto de los datos experimentales que se han logrado reunir resultan insuficientes para proponer ninguna estructura definitiva.

#### Hg (DAMTNP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:

Los datos de análisis de C, H y N del complejo se encuentran en muy buen acuerdo con la fórmula propuesta.

El diagrama de TG de la Figura 4.46 muestra el carácter anhidro de la muestra, cuya temperatura de descomposición pirolítica, 240°C, es similar a la del ligando. En el citado diagrama aparecen, claramente definidos, tres pasos de descomposición. El primero consiste en una abrupta pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 240-280°C; los dos restantes en suaves pérdidas de peso que tienen lugar en los intervalos comprendidos entre 280-360°C y 380-625°C. A esta última temperatura toda la muestra ha desaparecido del crisol,

debido a la sublimación de  $\text{HgCl}_2$ , que tiene lugar a temperaturas próximas a los  $300^\circ\text{C}$ .

El diagrama de CDS confirma el carácter anhidro del complejo, y muestra dos efectos exotérmicos centrados a  $280^\circ\text{C}$  y  $370^\circ\text{C}$  correspondientes al proceso de descomposición pirolítica de la muestra en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $50^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ .

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que podría haber resultado de gran utilidad no se ha podido obtener debido a la gran insolubilidad del compuesto. En cuanto al espectro IR, Figura 4.46, presenta como bandas más características las siguientes:

<u>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</u>	<u>Asignación</u>
3100-3500	$\nu(\text{N-H})$
1620 débil	$\delta(\text{N-H})$
1560 hombro	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$
1525	ancha
1500 hombro	
1470 hombro	$\nu(\text{N=O})$
345	$\nu(\text{Hg-Cl})$

La variación más significativa en el espectro respecto del ligando libre, es el desplazamiento hacia valores menores del número de onda de las bandas asignadas a  $\nu(\text{C=N})$  y  $\nu(\text{C=C})$  de anillo, que sugiere la posible existencia de una débil interacción Hg-nitrógeno. Por otra parte, la banda asignada a  $\nu(\text{N=O})$ , aparece prácticamente al mismo valor del número de onda que en el ligando libre.

Por último, en la zona baja del espectro IR,

Figura 5.34, el complejo muestra una banda a  $345\text{ cm}^{-1}$  que se puede asignar a la vibración de tensión  $\nu(\text{Hg-Cl})$ . La presencia de una sola banda debida a dicho modo de vibración, a un valor del número de onda similar al que presenta en el  $\text{HgCl}_2$  sólido (134), hace pensar en una unión Cl-Hg-Cl lineal.

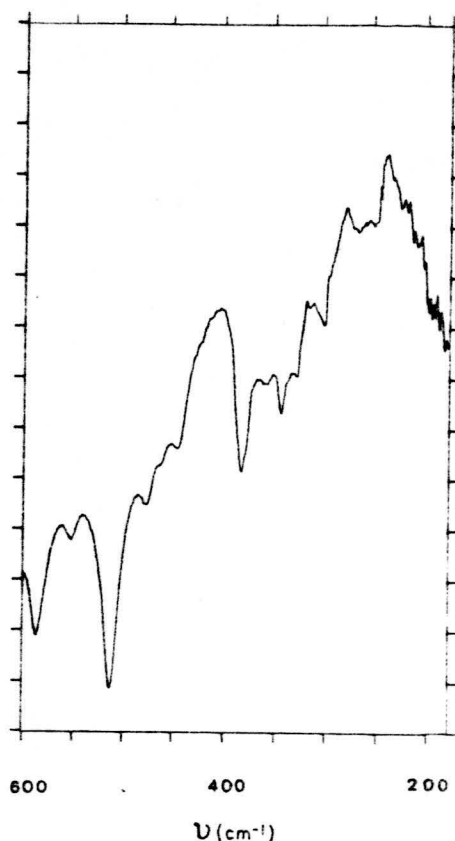


FIGURA 5.34.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Hg}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ .

A la vista de los datos obtenidos no está clara la forma de coordinación del DAMTNP al ión central ni, por tanto, la estereoquímica del compuesto. A pesar de ello, a título de hipótesis, se puede proponer para el complejo  $\text{Hg}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$  una estructura tetraédrica distorsio-

nada hacia geometría octaédrica, debido a la posibilidad de débiles interacciones del ligando a través de los átomos S,N anular con los iones Hg(II) y a la existencia de una unión lineal Cl-Hg-Cl.

Esta estructura, sería parecida a la encontrada por Goodgame, Battistuzzi y col. en complejos del tipo Hg Cl L (donde L = 1,2-dihidro-4,6-dimetil-2-tiopirimidina (64) (67); 1,2-dihidro-1-metil-2-tiopirimidina (63) y 1,2-dihidro-2-tio-1,4,6-trimetil-pirimidina (63)) y en el complejo Hg Cl<sub>2</sub> (LH)<sub>2</sub> donde LH= 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metiltio-5-nitroso-6-oxopirimidina (187).

#### 5.3.3.7.- Pd(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl.

Este complejo se obtuvo siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.3.1.3.D. El sólido obtenido es de color marrón oscuro y es muy poco soluble en agua y en los disolventes orgánicos comunes. Los datos de análisis químico que aparecen en la Tabla 4.13 están en buen acuerdo con los calculados para la fórmula -- Pd(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl (Tabla 5.9).

Los diagramas de TG y CDS del complejo (Figura 4.47) revelan su naturaleza anhidra. La descomposición pirolítica comienza a la temperatura de 250°C lo que sugiere que ello tiene lugar mediante la combustión del ligando. En el diagrama de TG, se aprecia que la citada descomposición ocurre en dos pasos definidos por dos abruptas pérdidas de peso, la segunda de las cuales finaliza a la temperatura de 420°C. A esta última temperatura, el residuo de PdO (comprobado mediante espectroscopía IR) es del 37,6%, en perfecto acuerdo con el calculado para la fórmula propuesta (37,56%).

En lo que respecta al diagrama de CDS, se pueden apreciar dos intensos efectos exotérmicos, centrados a 340°C y 422°C, el segundo de los cuales presenta un tercero asociado. La energía correspondiente al conjunto de estos tres dan, para la combustión total de la muestra, una energía de -3659,3 KJ. mol<sup>-1</sup>.

El estudio del espectro IR de este complejo, en la región de alta frecuencia, muestra, como datos más significativos, una fuerte disminución en la intensidad de la banda asignada a la vibración  $\delta(\text{N-H})$ , que aparece centrada a 1620 cm<sup>-1</sup>, respecto de la que presenta el ligando libre; ello podría estar relacionado con la presencia del ligando en forma aniónica, de acuerdo con su fórmula propuesta y ha sido observado sistemáticamente en el resto de los complejos metálicos en los que se encuentra como tal, pero no en aquellos en que la DAMTNP se coordina en forma molecular. Por otra parte, las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$  aparecen a 1570 cm<sup>-1</sup> y 1520 cm<sup>-1</sup>, y por tanto desplazadas (+ 25 cm<sup>-1</sup> y -10 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) respecto de los valores a que se presentan en el espectro del ligando libre. La banda de vibración de tensión del grupo N=O, se encuentra a mayor valor de número de onda (+ 20 cm<sup>-1</sup>) en relación con el ligando libre; este último hecho puede considerarse indicativo de la no intervención del grupo N=O en la coordinación del ligando a los iones Pd(II) en este complejo.

Análogamente a casos anteriores, se intentó obtener el complejo bromado isomorfo del Pd(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl, siguiéndose para ello el mismo método de síntesis, pero utilizando KBr como disolvente del PdCl<sub>2</sub>. Como resultado se

obtuvo un sólido marrón oscuro cuyos datos de análisis químico ( C= 19,08%; H = 1,93%; N = 22,53%) están en buen acuerdo con los calculados para la fórmula  $\text{Pd}(\text{DAMTNP})_2\text{Br}_2$  (C = 18,86%; H = 2,20; N = 22,01). El análisis termogravimétrico (Figura 5.35) pone de manifiesto la naturaleza anhidra del compuesto que descompone en dos pasos caracterizados por abruptas pérdidas de peso en el rango de temperaturas comprendido entre 220°C-550°C.

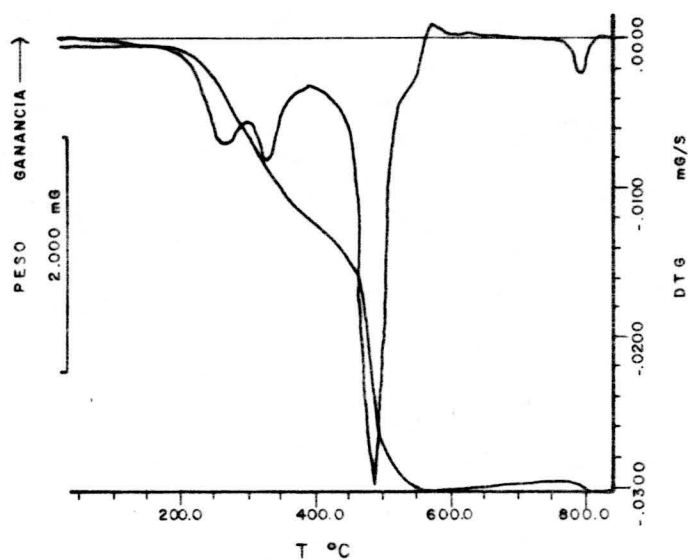


FIGURA 5.35.- Diagrama de T.G. de  $\text{Pd}(\text{DAMTNP})_2\text{Br}_2$ .

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 5.36) presenta cinco señales, centradas a 2,65; 8,70; 9,10; 9,30; 9,90 ppm, la primera de las cuales se asigna al grupo  $\text{S-CH}_3$  y los cuatro restantes a los cuatro hidrógenos de los grupos amino presentes en las posiciones cuatro y seis del anillo. La presencia de estas cuatro señales está de acuerdo con que el ligando se encuentra en forma molecular.

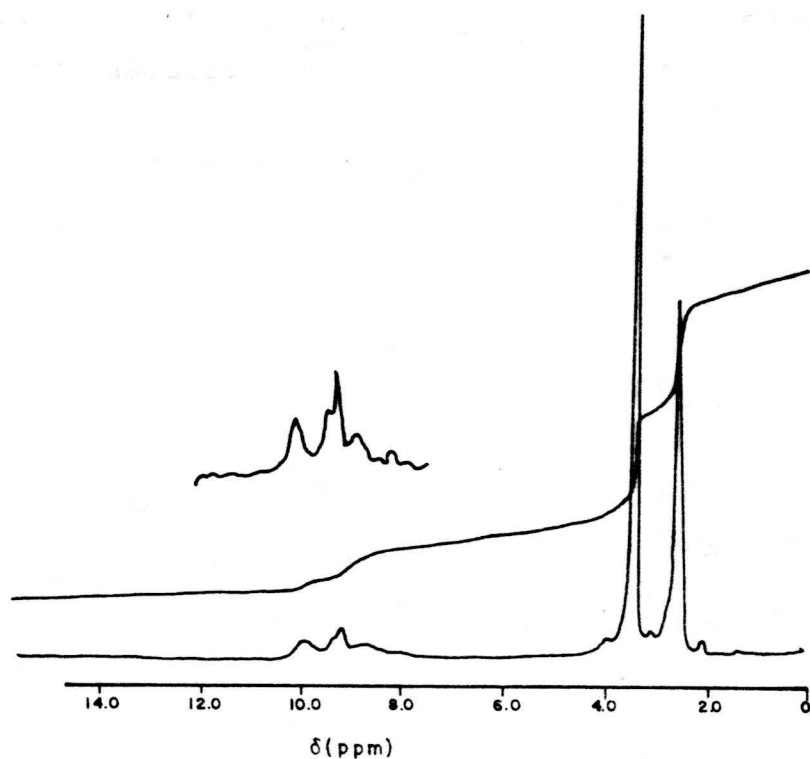


FIGURA 5.36.- Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $\text{Pd}(\text{DAMTNP})_2\text{Br}_2$ .

En cuanto al espectro IR del complejo es muy similar, en su conjunto, al del complejo clorado en estudio, indicando ello un modo de coordinación análogo del ligando DAMTNP al que presenta el anión  $\text{DAMTNP}^-$  en el complejo clorado en estudio, es decir, en forma de quelato S,N.

En la zona de baja frecuencia (Figura 5.37a) no

se observa la aparición de nuevas bandas de absorción, respecto de las que presenta el ligando en esta zona, que pudieran ser asignables a posibles vibraciones  $\nu(\text{Pd-Br})$ ; este hecho indica, probablemente, que los dos iones  $\text{Br}^-$  no se encuentran directamente coordinados al ión central  $\text{Pd(II)}$ , sino como iones libres.

En contraste con el complejo bromado, en la región de baja frecuencia del espectro IR del complejo  $\text{Pd(DATP}^-\text{)Cl}$  (Figura 5.37 b) se observa en primer lugar una intensa banda de absorción entre  $300\text{ cm}^{-1}$  y  $325\text{ cm}^{-1}$  sin máximos claramente definidos, debidos a que en dicha región el ligando presenta dos bandas de absorción agudas. Esta banda ancha e intensa, podría contener a las dos vibraciones de tensión  $\nu(\text{Pd-Cl})$  esperables en complejos de cis-paladio y el valor relativamente bajo de las mismas

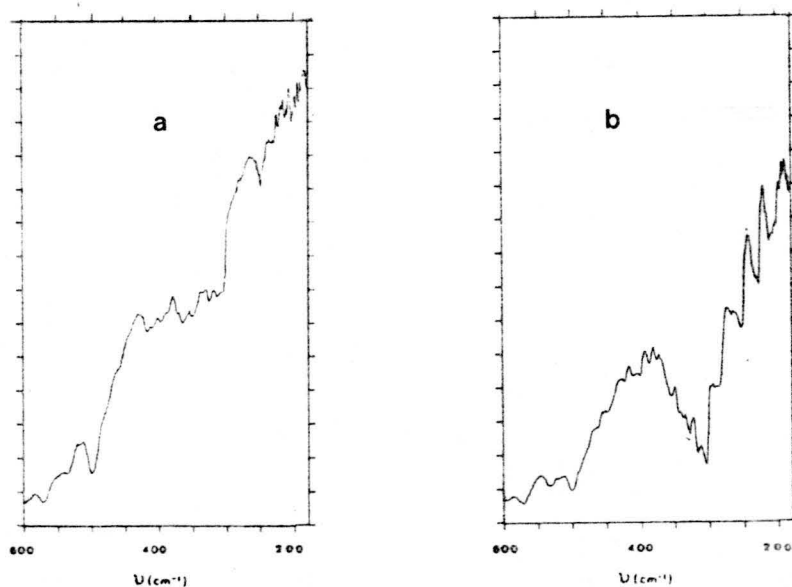


FIGURA 5.37.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Pd(DAMTNP)}_2\text{Br}_2$ ; b)  $\text{Pd(DAMTNP}^-\text{)Cl}$ .

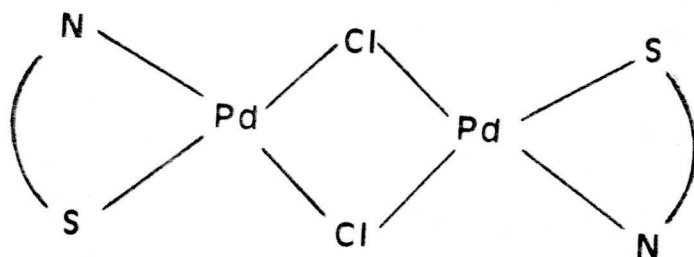
respecto del que da la bibliografía para complejos monómeros de cis- $\text{Pd(II)}$  estaría de acuerdo con la presencia de



los dos átomos de cloro en posición cis formando puente con un segundo ión de Pd(II) (134). Asimismo, se ha detectado una débil banda a  $211 \text{ cm}^{-1}$ , valor éste que es análogo al que presentan las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Pd-N})$  en el complejo cis  $(\text{py})_2 \text{PdCl}_2$  (donde py=piridina) (134); y que sería indicativo, conjuntamente con los datos referidos anteriormente a las bandas  $\nu(\text{C=C})$  y  $\nu(\text{C=N})$ , de la intervención de uno de los átomos de nitrógeno cíclicos, en la coordinación a los iones centrales Pd(II).

Finalmente, las medidas de magnetismo ponen de manifiesto la naturaleza diamagnética de este complejo.

El conjunto de los datos experimentales expuestos para el complejo  $\text{Pd}(\text{DAMTNP}^-)\text{Cl}$ , permiten proponer para el mismo una estructura plana dimérica con un entorno cuadrado-plano alrededor de cada ión Pd(II) constituido por dos ligandos cloruro puente y un anión DAMTNP<sup>-</sup> actuando como quelato S,N, tal y como se muestra en el siguiente esquema:



### 5.3.3.8.- $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ y $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Br}_2$ .

El complejo  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$  se obtuvo siguiendo el método indicado en el apartado 3.3.1.3.D. Los datos de análisis químico encontrados (Tabla 4.13) y los calculados para la fórmula anteriormente indicada Tabla 5.9 se encuentran en buen acuerdo.

Siguiendo un método de síntesis análogo al de este complejo, si bien utilizando KBr como disolvente del  $\text{PtCl}_2$ , se ha logrado sintetizar el complejo bromado isomorfo del anterior. Los datos de análisis químico encontrados para este complejo son: C = 15,63%, H = 1,95%, N = 18,53, que están en buen acuerdo con los calculados para la fórmula correspondiente, es decir: C = 16,55%, H = 1,93% y N = 19,31.

Los diagramas TG y CDS del complejo clorado aparecen en la Figura 4.48. Su descomposición comienza alrededor de los 220°C y transcurre en tres pasos correspondientes a tres procesos de pérdida de peso, en el intervalo de temperatura comprendido entre 220°C y 800°C, a la última de las cuales el residuo de Pt (espectroscopía IR) encontrado es de 31,3% en buen acuerdo con el calculado para la fórmula propuesta (30,67%). En el diagrama de CDS se aprecian dos efectos exotérmicos, acompañando al proceso de descomposición, centrados a 320°C y 480°C.

El comportamiento térmico del correspondiente complejo bromado es muy similar al del clorado si bien, en el caso de este complejo se observan solo dos procesos en el mecanismo de descomposición térmica, debido probablemente a que los dos últimos procesos solapan al completarse la descomposición a una temperatura inferior a la del complejo anterior (650°C). El residuo presente en el

crisol, a esta última temperatura es de Pt; y el porcentaje encontrado (29,4%) es ligeramente superior al calculado para la fórmula propuesta (26,91).

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los dos complejos isomorfos son muy similares. Cada uno de ellos presenta cinco señales que aparecen recogidas, junto con las correspondientes asignaciones, en la siguiente tabla:

<u>Compuesto</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>	
	<u>S-CH<sub>3</sub></u>	<u>NH<sub>2</sub></u>
Pt(DAMTNP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,50	8,00; 9,10; 10,00; 10,30
Pt(DAMTNP) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,60	8,10; 9,10; 9,90; 10,30

La señal centrada a campo más alto presenta un satélite, en cada caso, de intensidad mitad que la principal, desplazada de ella unos 6 Hz hacia campo más bajo. Este hecho podría ser debido a la interacción entre el campo magnético generado por el espín nuclear del Pt(II) y el correspondiente de los átomos de hidrógeno y podría ser indicativo de que en la coordinación interviene directamente el átomo de azufre del grupo S-CH<sub>3</sub>. Las restantes cuatro señales corresponden a los cuatro átomos hidrógeno de los dos grupos amino presentes en la molécula de ligando en forma molecular, de acuerdo con las fórmulas propuestas.

En lo que concierne a los espectros IR de ambos complejos las bandas más significativas aparecen asignada en la tabla adjunta:

<u>Compuesto</u>	<u>(cm<sup>-1</sup>)</u>			
	<u><math>\delta</math>(N-H)</u>	<u><math>\nu</math>(C=C)+<math>\nu</math>(C=N)</u>	<u><math>\nu</math>(N=O)</u>	<u><math>\nu</math>(M-X)</u>
Pt(DAMTNP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1615	1545	1470	330
Pt(DAMTNP) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1609	1547	1465	232

Los datos más significativos que proporcionan ambos espectros se pueden resumir en la no modificación de las frecuencias, respecto de sus valores en el ligando libre, del conjunto de las bandas que aparecen en la Tabla citada anteriormente y que incluyen a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C, C=N y N=O. Además de esto, la banda correspondiente a  $\delta(\text{N-H})$  presenta también intensidad relativa y frecuencia parecidas a las del ligando libre. Todos estos datos serían indicativos de la no intervención en la coordinación de los átomos de nitrógeno cíclicos ni del grupo nitroso de la posición cinco, y estaría, asimismo, de acuerdo con la presencia del ligando en forma molecular en ambos complejos; hecho, éste último, ya probado por los correspondientes espectros de  $^1\text{H-RMN}$ . Todo ello contrasta con la situación descrita a partir del espectro IR de los complejos estudiados en el apartado anterior 5.3.3.6, en los que el ligando actuaba como anión quelante a través de S,N.

En la región de baja frecuencia de ambos espectros (Figura 5.38) se han detectado bandas relativamente intensas, a frecuencias similares a las que presentan otros complejos clorados y bromados, estudiados anteriormente, con el ligando DAMTP y que se asignan a las correspondientes vibraciones de tensión  $\nu(\text{Pt-X})$ . La aparición de estas bandas prueba que los átomos de halógeno se encuentran directamente coordinados al ión central en ambos complejos. Además, el que aparezca una sola banda de vibración podría ser indicativo (134) de que la coordinación de los dos iones halógenos tiene lugar en posición trans. Este tipo de coordinación estaría favorecida por el hecho de que una disposición

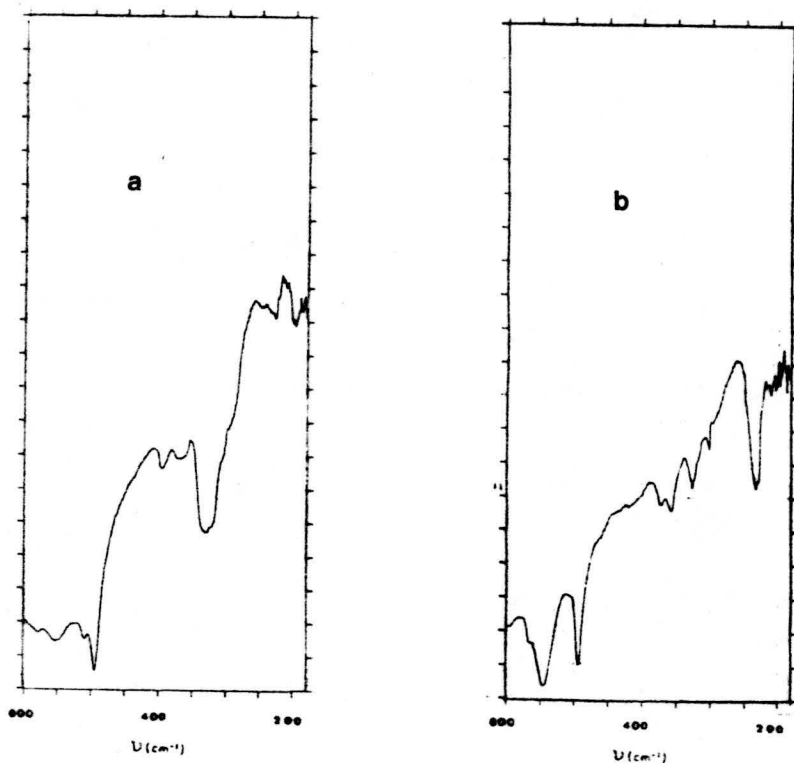
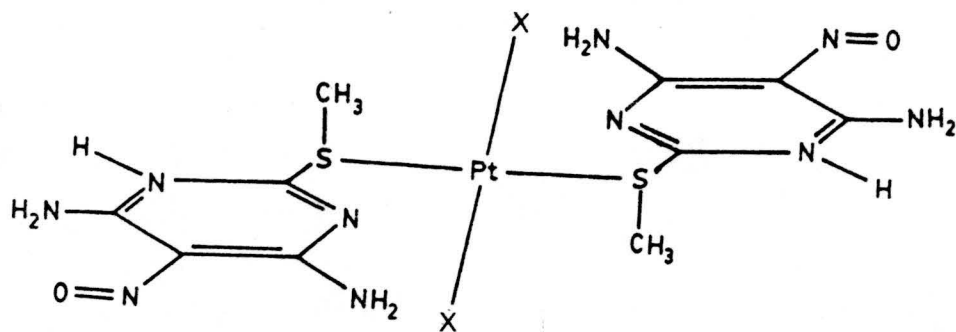


FIGURA 5.38.- Espectro I.R. en polietileno de: a)  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Cl}_2$ ; b)  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2\text{Br}_2$ .

cis de las dos moléculas de ligando orgánico implicarían, probablemente, fuertes impedimentos estéricos entre ellas y, en consecuencia, una configuración inestable para la molécula.

Teniendo en cuenta el diamagnetismo del cloro complejo, se propone como estructura más probable para estos complejos la plano-cuadrada con los dos ligandos orgánicos en forma molecular unidos monodentadamente, en posición trans, a través del átomo de azufre del grupo  $\text{S-CH}_3$ , tal como se indica en el esquema siguiente,



X = Cl, Br

#### 5.3.3.9.- $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Por reacción entre el  $\text{AgNO}_3$  y la base DAMTNP en medio básico, siguiendo el procedimiento operativo descrito en el apartado 3.3.1.3.C, se obtuvo un sólido de color verde oscuro, poco soluble en agua y en los disolventes orgánicos unas comunes. Los datos de análisis para dicho sólido, recogidos en la Tabla 4.13, están de acuerdo con la fórmula propuesta (Tabla 5.9).

Los datos de análisis térmico (TG y CDS) y espectroscópicos obtenidos para este complejo se recogen en la Figura 4.49.

El diagrama de TG del sólido muestra una

pérdida de peso de 6,1% entre 40°C y 150°C, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente (5,81%) para la pérdida de una molécula de agua por mol de complejo. Esta pérdida de peso se corresponde en el diagrama de CDS con un efecto endotérmico ancho, centrado a 88°C, a partir de cuya área se determinó la correspondiente entalpía de deshidratación que resultó ser de 23,2 KJ. mol<sup>-1</sup>. Este valor indica, probablemente, que la molécula de agua se encuentra débilmente retenida. El compuesto anhidro es estable hasta la temperatura de 200°C, a la cual experimenta un brusco proceso de descomposición térmica que se hace más lento entre 200°C y 620°C. Finalmente, la muestra experimenta una brusca pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendiendo entre 620°C y 720°C. A esta última temperatura la pérdida de peso experimental acumulada resultó ser de 66,0% que está en buen acuerdo con la calculada teóricamente (65,18%) para un residuo de plata metálica. El diagrama de CDS (registrado hasta 525°C), presenta un efecto exotérmico intenso centrado a 197°C, solapado con otro más débil, que se corresponde con el principio de la pirolisis (efecto de pérdida de peso en el diagrama de TG a 200°C).

El espectro IR del complejo presenta como más características, las siguientes bandas:

<u>Posición (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
1620 (débil)	δ(N-H)
1540	
1500	ν(C=C) + ν(C=N)
1470	ν(N=O)
345	√(Ag - N)

Al comparar el espectro IR del Ag(DAMTNP<sup>-</sup>).H<sub>2</sub>O con

el del ligando libre se aprecia, como ocurría en todos los casos en que la DAMTNP se encuentra en forma aniónica, la disminución de la intensidad de la banda centrada a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\delta(\text{N-H})$ .

Por otro lado, cabe destacar que la banda asignada a  $\nu(\text{N=O})$  aparece a  $1470 \text{ cm}^{-1}$  ( $1465 \text{ cm}^{-1}$  en el ligando libre), lo que estaría de acuerdo con la no participación del grupo nitroso en la unión al ión  $\text{Ag(I)}$ .

En la zona baja del espectro IR realizado en polietileno (Figura 5.39) aparece una nueva banda a  $345 \text{ cm}^{-1}$  que por su posición y de acuerdo con la bibliografía (69) puede asignarse a  $\nu(\text{Ag-N})$ .

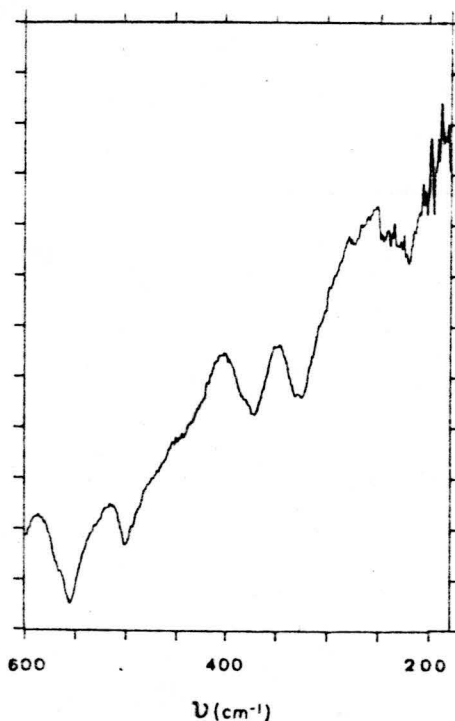
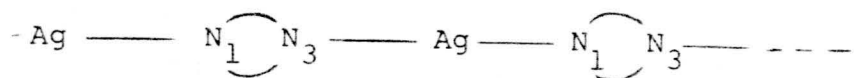


FIGURA 5.39.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo presenta cinco - señales a los siguientes valores del desplazamiento químico: 2,5 ppm ( $\text{S-CH}_3$ ); 3,3 ppm, correspondiente a la resonancia de los protonos del agua, 7,9; 8,4 y 8,8 ppm asignadas a los protones de los grupos amino e imino. Si comparamos con el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el ligando libre, observamos que  $\text{S-CH}_3$  aparece al mismo valor del desplazamiento químico lo que permite suponer que el átomo de azufre no se encuentra directamente unido al ión  $\text{Ag(I)}$ . Por otra parte, la desaparición de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno más desapantallado en el ligando libre (10,2 ppm), que lógicamente es el que presenta el carácter más ácido, estaría de acuerdo con el hecho de que la DAMTNP esté en forma aniónica en concordancia con la fórmula propuesta.

Del conjunto de datos experimentales expuestos podría proponerse para el compuesto en estudio una probable estructura catenaria, en la que cada átomo de plata podría encontrarse coordinado a los átomos de nitrógeno cíclico de dos moléculas del ligando actuando éstas, a su vez, como puente a través del segundo átomo de nitrógeno con otro ión plata de la forma que se indica en el esquema :



estructura ésta que está de acuerdo con la gran insolubilidad del compuesto. No obstante, la posibilidad de que se trate de una sal insoluble tampoco puede ser descartada, dado que los datos experimentales de que se dispone no permiten decidir con seguridad de cual de ellas se trata.

### 5.3.3.10.- Au(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl.

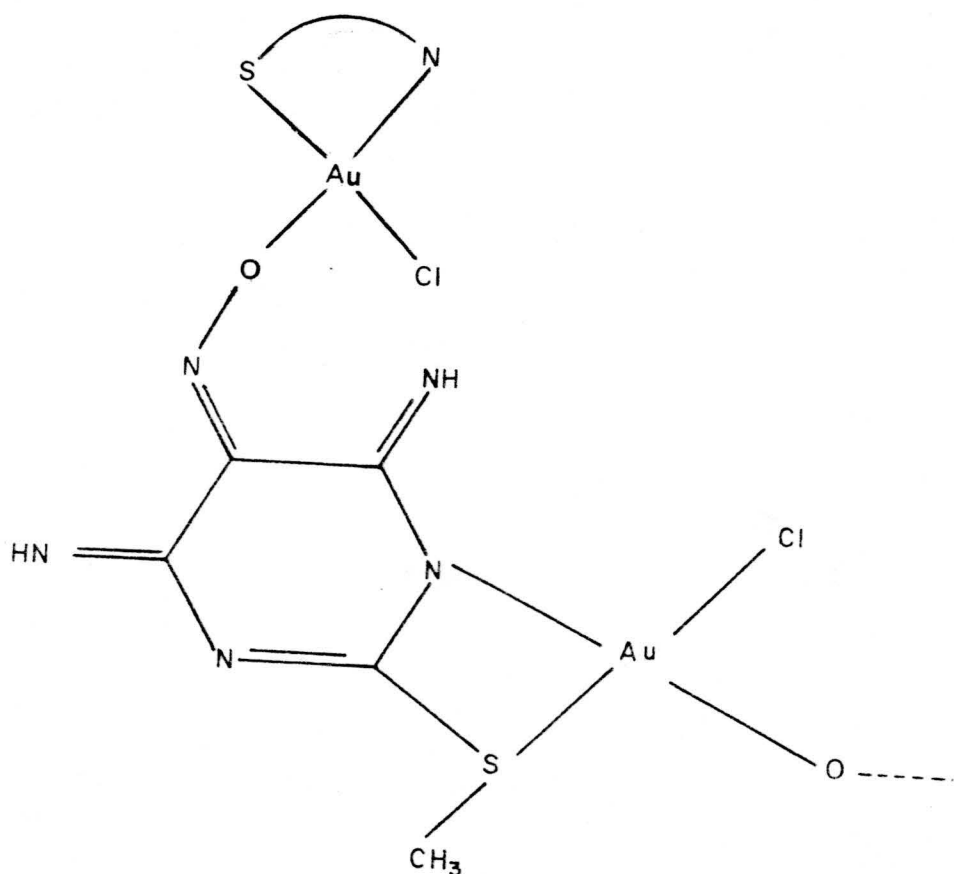
Según se ha descrito en el apartado 3.3.1.3.E., la reacción entre el H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> y la 4,6-diamino-2-metil-5-nitrosopirimidina, conduce a un sólido de color marrón y aspecto pulverulento, a partir de cuyo análisis químico (véase Tabla 4.13) se ha podido proponer para el mismo, la fórmula simplificada Au(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl.

Los diagramas de TG y CDS para el presente complejo se han recogido en la Figura 4.50. El diagrama de TG, presenta un fuerte efecto de pérdida de peso alrededor de los 220°C, seguido de una pérdida de peso más suave que finaliza a 650°C. A dicha temperatura, el residuo sólido que queda en el crisol (48,7%) está constituido por oro metálico y su peso porcentual concuerda bien con el valor determinado teóricamente (47,41%).

El diagrama de CDS se ha registrado en el intervalo temperatura comprendido entre 50°C y 420°C. En dicho diagrama se puede observar un ligero efecto endotérmico, centrado a 85°C, de energía despreciable, que corresponde a la pérdida del agua de humedad presente en la muestra (2,6%). El proceso de descomposición pirolítica, hasta la temperatura de 420°C muestra tres efectos exotérmicos, centrados a 220°C, 240°C y 280°C; los dos primeros agudos y relativamente intensos y el último de ellos débil.

Por otro lado, las medidas de susceptibilidad magnética pusieron de manifiesto el carácter diamagnético del complejo, lo que estaría de acuerdo con una geometría planocuadrada. Según esto y en base a los datos de análisis químico, que sugieren para el complejo la fórmula Au(DAMTNP<sup>-</sup>)Cl

en la que el ligando orgánico se encontraría como bianión, la única posible configuración estructural sería polimérica, en donde el ligando actuase como tridentado. De acuerdo con esto las cuatro posiciones de coordinación del Au(III) podrían estar ocupadas por un ión cloruro los átomos de azufre y nitrógeno anular, este último cargado negativamente, de una molécula de ligando, y el átomo de oxígeno, cargado negativamente, del grupo oxima sustituido en posición 5, correspondiente a una segunda molécula del ligando orgánico, como se muestra en el siguiente esquema,



Los datos proporcionados por los espectros de IR de la Figura 4.50, en las zonas de alta y baja frecuencia se pueden resumir en los siguientes; 1º) La práctica desaparición de la banda que aparecía en el ligando libre a  $1635\text{ cm}^{-1}$ , asignable a  $\delta(\text{N-H})$ , 2º) La modificación en el valor del número de onda correspondiente a las bandas asignadas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C=C})$  y  $\nu(\text{C=N})$  que aparecen en este complejo a  $1565\text{ cm}^{-1}$  y  $1515\text{ cm}^{-1}$ . Este hecho podría confirmar la participación en la coordinación de los átomos de nitrógeno anulares, 3º) La aparición de una banda intensa, centrada a  $1280\text{ cm}^{-1}$ , no presente en el ligando libre, que, de acuerdo con la bibliografía (125, 188), podría ser indicativa de la presencia del grupo oxima en posición cinco de la molécula participando en la coordinación a los iones centrales  $\text{Au(III)}$ , 4º) En la zona de baja frecuencia (Figura 5.40) se ha detectado la aparición de tres nuevas bandas centrales a  $212\text{ cm}^{-1}$ ,  $227\text{ cm}^{-1}$  y  $327\text{ cm}^{-1}$ . Las dos primeras, débiles, podrían corresponden de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía para complejos de  $\text{Au(III)}$  (134) a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Au-N})$  y  $\nu(\text{Au-S})$ . La banda centrada a  $327\text{ cm}^{-1}$ , es una banda intensa que por su posición puede ser asignable a la vibración de tensión del enlace  $\nu(\text{Au-Cl})$ .

El conjunto de los datos indicados anteriormente estarían de acuerdo con la hipótesis de una estructura polimérica como la indicada más arriba para el compuesto de fórmula  $\text{Au(DAMTNP}^{\ominus})\text{Cl}$ .

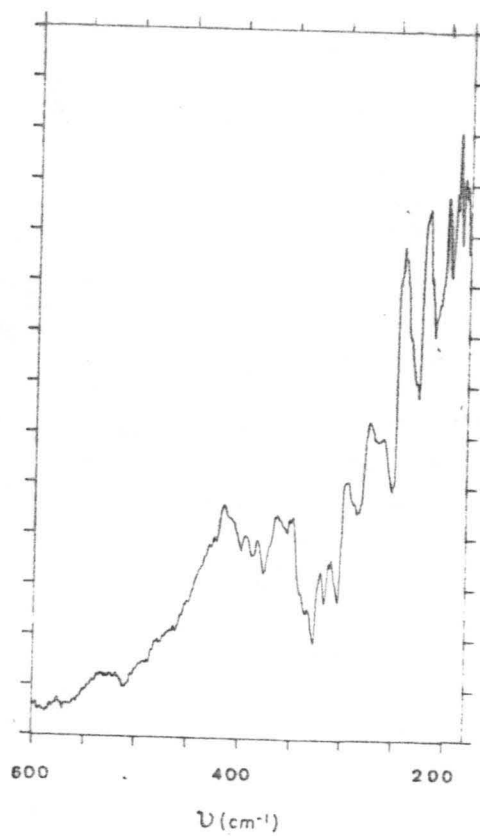


FIGURA 5.40.- Espectro I.R. en polietileno del complejo  $\text{Au}(\text{DAMTNP}^{\ominus})\text{Cl}$ .

## VI.- CONCLUSIONES

## VI.- CONCLUSIONES.

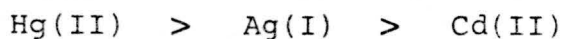
A la vista de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo y los datos recopilados en la bibliografía consultada, se han podido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- Se han sintetizado y caracterizado tres derivados tiopirimidínicos, la 4,6-diamino-1,2 - dihidro-2-tiopirimidina (DATP), la 4,6-diamino 2-metiltiopirimidina (DAMTP) y la 4,6-diamino-2-metiltio-5-nitrosopirimidina (DAMTNP). En disolución acuosa los tres derivados pirimidínicos se comportan como ácidos muy débiles. Los valores del  $pK_1$ , para la DATP oscilan entre 10,1 (20°C) y 9,2 (50°C). Los valores encontrados para las funciones termodinámicas  $\Delta H$  y  $\Delta S$  en este proceso de disociación indican que este transcurre en régimen endotérmico y endoentrópico.

En estado sólido la DATP se encuentra en forma tautómera 2-tio mientras en disolución existe un equilibrio tautomérico entre las formas tio y mercapto.

2ª.- Utilizando el método potenciométrico de Bjerrum se han determinado los valores de las constantes de estabilidad de los complejos que forma la DATP con los iones metálicos Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II) y Ag(I), en medio acuoso, las cuales aparecen indicadas en la Tabla 5.5. Las constantes de estabilidad para los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) siguen el orden establecido por Irving-Williams, mientras que para el

resto de los complejos se ordenan según el carácter ácido blando de los iones, es decir,



3ª.- De acuerdo con lo indicado en el apartado 5.3 de la presente Memoria, se han aislado un total de 32 complejos en fase sólida, en donde las bases tiopirimidínicas actúan como ligando en forma molecular, protonada o aniónica. De los 32 complejos, catorce corresponden al derivado DATP, ocho al DAMTP y diez al DAMTNP. Estos complejos han sido estudiados por diferentes técnicas espectroscópicas, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, medidas magnéticas y para el complejo  $\text{Cd}(\text{DATP})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , difracción por Rayos-X.

Asimismo, para una mejor caracterización estructural de aquellos complejos que contienen cloro en su composición, se han intentado obtener sus correspondientes bromocomplejos isomorfos, aislandose ocho complejos, de los cuales, tres, corresponden al derivado DATP, tres al DAMTP y dos al DAMTNP.

4ª.- De los 17 complejos de los sistemas  $\text{M}^{n+}/\text{DATP}$ , en cuatro casos, la coordinación se establece en forma aniónica, en doce el ligando DATP actúa en forma molecular y en un caso en el complejo  $\text{Pd}(\text{DATP})(\text{DATP}^-)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  el ligando se encuentra en las formas molecular y aniónica.

En los complejos en los que el DATP actúa en forma aniónica  $\text{-Co}(\text{DATP}^-)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{DATP}^-)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{DATP}^-)_2$  y  $\text{Au}(\text{DATP}^-)\text{Cl}_2$ - el derivado pirimidínico actúa en todos los



casos como quelante S,N, en su forma mercapto.

Cuando se coordina en forma molecular el ligando DATP en general se comporta como ligando bidentado, utilizando como átomos donores, los de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres respectivamente. En el complejo  $Pt(DATP)_4Cl_2 \cdot 2H_2O$  el ligando DATP actúa como monodentado estableciéndose la coordinación a través de un átomo de nitrógeno anular.

5ª.- El análisis estructural por R-X del complejo  $Cd(DATP)Cl_2 \cdot H_2O$  nos pone de manifiesto que el complejo no -- existe como moléculas discretas sino que un átomo de cloro actúa como puente entre dos cadmios. El cadmio se encuentra pentacoordinado, enlazado a tres átomos de cloro y a los átomos de N y S del ligando DATP, pudiendo describirse el poliedro de coordinación como una pirámide de base cuadrada deformada.

6ª.- La interacción en distintos medios entre la 4,6-diamino-2-metiltiopirimidina (DAMTP) con los iones  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Hg(I)$ ,  $Pd(II)$ ,  $Pt(II)$ ,  $Ag(I)$  y  $Au(III)$  ha permitido aislar en fase sólida, un total de once complejos, en los que el DAMTP actúa en forma protonada (1), molecular (7) aniónica (2) y a la vez protonada y molecular (1).

En los complejos en los que el DAMTP actúa en forma aniónica, utiliza para su coordinación los átomos de azufre y nitrógeno de las posiciones dos y tres, respectivamente.

Cuando se coordina en forma molecular el ligando DAMTP, su comportamiento es muy variado, pudiendo actuar como ligando monodentado, uniéndose a través de S ( $\text{Pd}(\text{DAMTP})_2 \text{X}_2$ ) o a través de N anular ( $\text{Pt}(\text{DAMTP})_2 \text{X}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{DAMTP})_2 \text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

7ª.- Doce complejos que contienen como ligando la DAMTNP en sus formas molecular (6) o aniónica (6), se han aislado en fase sólida. En todos los casos el ligando actúa en forma bidentada con coordinación S,N excepto para los complejos  $\text{Ag}(\text{DAMTNP}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pt}(\text{DAMTNP})_2 \text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) en los que el ligando DAMTNP actúa en forma mo nodentada estableciéndose la coordinación a través de nitrógeno anular para el complejo de plata y a través de azufre en el caso de los dos complejos de platino.

VII.- BIBLIOGRAFIA

VII.- BIBLIOGRAFIA

- (1).- EICHHORN, G.L.; Inorg. Biochem., 2, 1191 (1973).
- (2).- MARZILLI, L.G., KISTENMACHER, T.J.; EICHHORN, G.L.; "Metal Ions in Biology"; Spiro, T.G., Ed.; Wiley; New York, vol. 1, pp. 179-250 (1980).
- (3).- MARZILLI, L.G.; Prog. Inorg. Chem., 23, 255 (1977).
- (4).- MARTIN, R.B.; MARIAM, Y.H.; Met. Ions Biol. Syst., 8, 57-124 (1979).
- (5).- HODGSON, D.J.; Prog. Inorg. Chem., 23, 211 (1977).
- (6).- SWAMINATHAN, V.; SUNDARALINGAM, M.; CRC Crit. Rev. Biochem., 6, 245 (1979).
- (7).- GELLERT, R.W.; BAU, R.; Met. Ions Biol. Syst., 8, 1-55 (1979).
- (8).- ROSENBERG, B.; VAN CAMP, L. y KRIGAS, T.; Nature, 205, 698 (1965).
- (9).- MACQUET, J. P. y THEOPHANIDES, T.; Biopolymers, 14, 781 (1975) y referencias contenidas en ella.
- (10).- ROSENBERG, B.; Cancer Chemother., Report., 59, 589 (1975).
- (11).- DAS, M. y LIVINGSTONE, S.E.; Br. J. Cancer, 38, 325 (1978).

- (12).- KIRSCHNER, S.; WEI, Y.K.; FRANCIS, D. y BERGMAN, J.G.; J. Med. Chem., 9, 369 (1966).
- (13).- KIRSCHNER, S.; MAURER, A.; y DRAGULESCU, C.; Third International Symposium on Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy, Oct. 18-20, 1976, Dallas, Tex. J. Clin. Hematol. Ontol., 7, 190 (1977).
- (14).- MICHAEL, J. y CLARKE, M.S.; Metal Chemoter. Agents, 335 (1983).
- (15).- MICHAEL, J. y CLARKE, M.J.; J. Am. Chem. Soc., 100, 5068 (1978).
- (16).- CLARKE, M.J.; Inorg. Chem., 19, 1103 (1980).
- (17).- CLARKE, M.J., BITLER, S.; RENNERT, D.; BUCHBINDER, M. y KELMAN, A.D.; J. Inorg. Biochem., 1, 17 (1981).
- (18).- CLARKE, M.J. in "Inorganic Chemistry in Biology and Medicine", Martell A.E., Ed. Am. Chem. Soc., Washington, p. 157 (1980).
- (19).- GIRALDI, T.; SAVA, G.; BERTOLI, G.; MESTRONI, G. y ZASSINOVICH, G.; Cancer Res., 37, 2662 (1977).
- (20).- MONTI-BRAGADIN, C.; RAMANI, L.; SAMER, L.; MOSTRONI, G. y ZASSINOVICH, G.; Antimicrob. Agents and Chemotherapy, 7, 825 (1975).
- (21).- FARRELL, N. y OLIVEIRA, N.G.; Inorg. Chim. Acta, 66, L61 (1982).

- (22).- ACHESON, R.M. "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds", Wiley, New York, (1967).
- (23).- HANDSCHUMACHER, R.E. y WELCH, A.D.; "The Nucleic Acids", vol. III, p. 453. Academic Press, New York (1960).
- (24).- MARTIN, G.T., Biological Antagonism. Blakiston, New York (1951).
- (25).- KATYAL, M.; MCBRYDE, W.A.E. y SINGH, A.K. "Pyrimidines Analytical Aspects"; South Asian Publishers, New Delhi (1981) y referencias contenidas en él.
- (26).- AARON, J.J.; FISHER, R. y WINEFORDNER, J.D.; Talanta, 21, 1129 (1974).
- (27).- BROWN, D.J.; "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Ed. A. Weissberger, Wiley, New York, (1962).
- (28).- BERDICH, A.; "The Nucleic Acids", Ed. C. Chargaff and J.N. Davidson, Academic Press, New York, (1955).
- (29).- ASTWOOD, E.B.; BISSELL, A. y HUGHES, A.M., Endocrinology, 37, 456 (1945).
- (30).- ROBINS, R.K.; J. Med. Chem., 7, 186 (1964).
- (31).- HAMERS, R. y HAMER-CASTERMAN, C.; J. Mol. Biol. 3, 166 (1972).
- (32).- TROTTER, W.R.; Nature, Lond, 164, 63 (1949).

- (33).- LOZZIO, C.B. y WIGLER, P.W.; J. Cell. Physiol., 78, 25 (1971).
- (34).- TIMSON, J. y PRICE, D.J.; Chromosomes Today, 3, 118 (1972).
- (35).- HOLY, A.; VOTRUBA, I. y JOST, K.; Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 634 (1974).
- (36).- KRISHNA MURTHY, V.N.; NAGESWARA RAO, K.V.; NARASIMHA RAO, P.L. y PRAPHULLA, B.; Br. J. Pharmacol. Chemother., 31, 1 (1967).
- (37).- TRUHAUT, R. y DECLERCQ, M.; Rev. Ranc. Etudes Clin. Biol., 7, 68 (1962).
- (38).- LINDSAY, R.H.; NAKAGAWA, H. y PHILIPCOHEN, P.; Endocrinology, 76, 728 (1965).
- (39).- CHAN, P.L.; Talanta, 11, 1019 (1964).
- (40).- JAIN, P.; KATYAL, M. y SINGH, R.P.; Acta Ciencia Indica, 3, 218 (1977).
- (41).- SINGH, A.K.; KATYAL, M.; BHATTI, A.M. y RALHAN, N.K.; Talanta, 23, 337 (1976).
- (42).- SINGH, A.K.; SINGH, R.P. y KATYAL, M; J. Indian Chem. Soc., 53, 650 (1976).
- (43).- SINGH, A.K.; SINGH, R.P. y KATYAL, M.; Indian J. Chem., 15A, 257 (1977).
- (44).- WASEY, A.; KUMAR BANSAL, R y KRISHAN PURI, B.; Analyst, 108, 515-520 (1983).

- (45).- SINGH, A.K.; KUMAR, D. y RAWLLEY, K.; Bunseki Kagaku, 33, E499-E502 (1984).
- (46).- SINGH, A.K.; KATYAL, M.; SINGH, R.P. y RALHAN, N.K.; Talanta, 23, 851 (1976).
- (47).- SINGH, A.K.; Ph. D. Thesis, University of Delhi, Delhi (India), (1976).
- (48).- SINGH, A.K.; KATYAL, M. y SINGH, R.P.; Rev. Roum. Chim., 23, 1153 (1978).
- (49).- SINGH, A.K.; KATYAL, M. y SINGH, R.P.; Indian J. Chem., 19A, 712 (1980).
- (50).- DELANNOY, N.; DEGORRE, J.M.; DELANNOY, A. y NICOLE, J.; Talanta, 28, 451 (1981).
- (51).- SINGH, A.K.; KATYAL, M. y SINGH, R.P.; Curr. Sci., 45, nº 11, 405 (1976).
- (52).- CHAWLA, R.S. y SINGH, R.P.; Microchem. J., 18, 646 (1973).
- (53).- MORELLI, B.; Analyst, 109, 47 (1984).
- (54).- RAPER, E.S.; Coord. Chem. Reviews, 61, 115 (1985).
- (55).- ABBOTT, J.; GOODGAME, D.M.L. y JEEVES, I.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 880 (1978).
- (56).- COTTON, F.A. y ILSLEY, W.M.; Inorg. Chem., 20, 614 (1981).
- (57).- BRET, J.M.; CASTAN, P. y LAURENT, J.P.; Inorg. Chim. Acta, 51, 103 (1981).



- (58).- GOODGAME, M.L.; ROLLINS, R.W. y SKAPSKI, A.C.;  
Inorg. Chim. Acta, 83, L11 (1984).
- (59).- CHIEH, C.; Can. J. Chem., 56, 560 (1978).
- (60).- GOODGAME, D.M.L. y LEACH, C.A.; J. Chem. Soc.,  
Dalton Trans., 1705 (1978).
- (61).- SKAPSKI, A.C. y WOODE, K.A.; Acta Crystallogr., B35,  
59 (1979).
- (62).- GOODGAME, D.M.L.; LEACH, G.A.; SKAPSKI, A.C. y  
WOODE, K.A.; Inorg. Chim. Acta, 31, L375 (1978).
- (63).- GOODGAME, D.M.L. y LEACH, G.A.; Inorg. Chim. Acta,  
32, 69 (1979).
- (64).- GOODGAME, D.M.L.; JEEVES, I. y LEACH, G.A.; Inorg.  
Chim. Acta, 39, 247 (1980).
- (65).- CARTWRIGHT, B.A.; GOODGAME, D.M.L.; JEEVES, I.;  
LANGGUTH, P.O. Jr. y SKAPSKI, A.C.; Inorg. Chim.  
Acta, 24, L45 (1977).
- (66).- CARTWRIGHT, B.A.; LANGGUTH, P.O. Jr. y SKAPSKI,  
A.C.; Acta Crystallogr., B35, 63 (1979).
- (67).- BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; Spectrochim. Acta,  
36A, 113 (1980).
- (68).- BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; Transition Met.  
Chem., 3, 345 (1978).
- (69).- BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; Can. J. Chem., 59,  
591 (1981).

- (70).- COTTON, F.A.; NISWANDER, R.H. y SEKUTOWSKI, J.C.; Inorg. Chem., 18, 1149 (1979).
- (71).- GOODGAME, D.M.L. y LEACH, G.A.; Inorg. Chim. Acta, 25, L127 (1977).
- (72).- DIAS, H.W. y TRUTER, M.R.; Acta Crystallogr., 17, 937 (1964).
- (73).- MANOGARAN, S. y SATHYANARAYANA, D.N.; Bull. Soc. Chim. Bel., 90, 427 (1981).
- (74).- CASTAN, P.; Transition Met. Chem., 6, 14 (1981).
- (75).- CASTAN, P. y LAURENT; J.P.; Transition Met. Chem., 5, 154 (1980).
- (76).- BRET, J.M.; CASTAN, P.; JUGIE, G.; DUBOURG, A. y ROQUES, R.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 301 (1983)
- (77).- SHUNMUGAN, R. y SATHYANARAYANA, D.N.; Indian J. Chem., 23A, 742 (1984).
- (78).- JAIN, N.B.; LEE, B.; MERTIS, K.B. y PITMAN, I.H.; Acta Crystallogr. B34, 927 (1978).
- (79).- DELUCAS, L.J.; HEARN, R.A. y BUGG, C.E.; Acta Crystallogr., B33, 2611 (1977).
- (80).- GOODGAME, D.M.L. y LEACH, G.A.; Inorg. Chim. Acta, 37, L505 (1979).
- (81).- HUNT, G.W. y AMMA, E.L.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 869 (1973).

- (82). KHULLAR, I.P. y AGARWALA, U.; Aust. J. Chem., 27, 1877 (1974).
- (83).- KHULLAR, I.P. y AGARWALA, U.; Aust. J. Chem., 28, 1529 (1975).
- (84).- KHULLAR, I.P. y AGARWALA, U.; Indian J. Chem., 12, 1096 (1974).
- (85).- STOCCO, G.C.; Inorg. Chim. Acta, 78, 57 (1983).
- (86).- GUPTA, M. y SRIVASTAVA, M.N.; Polyhedron, 4, 475 (1985).
- (87).- LUSTY, J.R.; PEELING, J. y ABDEL-AAL, M.A.; Inorg. Chim. Acta, 56, 21 (1981).
- (88).- VILLA, J.F. y NELSON, H.C.; J. Indian J. Chem. Soc., LV, 631 (1978).
- (89).- DWIVEDI, J.S. y AGARWALA, U.; Indian J. Chem., 10, 652 (1972).
- (90).- DWIVEDI, J.S. y AGARWALA, U.; Indian J. Chem., 10, 657 (1972).
- (91).- DWIVEDI, J.S. y AGARWALA, U.; Z. Anorg. Allg. Chem., 397, 74 (1973).
- (92).- NELSON, H.C. y VILLA, J.F.; Inorg. Chim. Acta, 34, L235 (1979).
- (93).- STUART, D.A.; NASSIMBENI, L.R.; HUTTON, A.T. y KOCH, K.R., Act. Crystallogr., B36, 2227 (1980).

- (94).- WEISS, R. y VENNERS, H.; Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 317, 83 (1959).
- (95).- IDEM.; 350, 1188 (1969).
- (96).- TRAUBE, W.; Ann., 331, 64 (1904).
- (97).- BENDICH, A.; TINKER, J.F. y BROWN, G.B.; J. Am. Chem. Soc., 70, 3109 (1948).
- (98).- RODRIGUEZ MELGAREJO, C.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1979).
- (99).- WHEELER, H.L. y JAMIESON, T.B.; J. Am. Chem. Soc., 32, 342 (1904)
- (100).- TAYLOR, E.C. y CAIN, C.K.; J. Am. Chem. Soc., 74, 1644 (1952).
- (101).- BADDILEY, J.; LITHGOE, B.; MCNEIL, D. y TODD, A.R.; J. Chem. Soc., 383 (1943).
- (102).- BJERRUM, J.; "Metal ammine formation in aqueous solutions", Haase and son, Copenhagen, (1942).
- (103).- CHABEREK, S. y MARTELL, A.E.; "Organic Sequestering Agents", Wiley, New York, (1959).
- (104).- PEASE, B.F. y WILLIAMS, M.B.; Anal. Chem., 31, 1044 (1959).
- (105).- RINGBOM, A.; Z. Anal. Chem., 115, 332 (1939).
- (106).- PERKIN ELMER; "Analytical methods for atomic absorption spectrofotometric". Edit. The Perkin Elmer Corp. U.S.A. (1971).

- (107).- KHOLTOFF, I.M. y SANDELL, E.B.; "Análisis químico cuantitativo". Ed. Nigar, J.R.L., Buenos Aires (1972).
- (108).- BERMEJO MARTINEZ, F.; "Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental". Vol. 1, Ed. Dpto. de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Santiago de Compostela, (1974).
- (109).- BURGER, K.; "Coordination Chemistry Experimental Methods", Ed. Butterworths, Budapest, (1973).
- (110).- O'CONNOR, C.J. in "Progress Inorganic Chemistry", 29, 203-284, Ed. Wiley (1982).
- (111).- ALBERT, A.; J. Chem. Soc., 3129 (1962).
- (112).- LARDENOIS, P.; SELIM, M. y SELIM, M.; Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1958 (1971).
- (113).- KISTER, J.; BOURN-ROUDAUD, D.; BOUCASSE y METZGER; Spectroscopic letters, 13(1), 1 (1980).
- (114).- BOURN-ROUDAUD, D.; KISTER, J.; BOUCASSE y METZGER; Spectroscopic letters, 14(6), 431 (1981).
- (115).- PASTO, D.J. y JOHNSON; "Determinación de estructuras orgánicas", p. 109, Ed. Reverté (1974).
- (116).- CLARK, L.B. y TINOCO, Jr; J. Am. Chem. Soc., 87, 11 (1965).
- (117).- MASON, S.F.; J. Chem. Soc., 2071 (1954).
- (118).- SPINNER, E.; J. Chem. Soc., 1237 (1960).

- (119).- SHUNMUGAM, R. y SATHYANARAYANA, D.N.; Bull. Soc. Chim. Belg.; 92, 11 (1983).
- (120).- LAUTIE, A.; HERVIEU, J. y BELLOC, J.; "Spectrochimica Acta, 39A, 367 (1983).
- (121).- SHUNMUGAM, R. y SATHYANARAYANA, D.N.; Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984).
- (122).- ARUNA, S. y SHANMUGAM, G.; Spectrochimica Acta, 41A, 531 (1985).
- (123).- LUSTY, J.R.; CHAN, H.S.O. y PEELING, J.; Trans. Met. Chem., 8, 343 (1983).
- (124).- SINGH, B. y THAKUR, K.P.; J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1735 (1974).
- (125).- RAO, C.N.R.; "Chemical Applications of Infrared Spectroscopic", Academic Press, Londres (1963).
- (126).- SINDHU, R.S.; SHARMA, A.K. y SINGH, R.P.; Thermo- chimica Acta, 84, 377 (1985).
- (127).- SALAS PEREGRIN, J.M.; MORENO CARRETERO, M.; NOGUERAS MONTIEL, M. y SANCHEZ RODRIGO, A.; An. Quim., 79B, 547 (1983).
- (128).- MORENO CARRETERO, M.N.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1983).
- (129).- SALAS-PEREGRIN, J.M.; MORENO-CARRETERO, M.N.; ROMERO-MOLINA, M.A. y COLACIO-RODRIGUEZ, E.; Rev. Chim. minerale, 21, 233 (1984).

- (130).- SANCHEZ SANCHEZ, M.P.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1984).
- (131).- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; SALAS PEREGRIN, J.M.; GARCIA MINO, J. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quim., 76B 256 (1980).
- (132).- PURCELL, K.F. y KOTZ, J.C.; "Química Inorgánica", Reverté, Barcelona (1979).
- (133).- SANCHEZ-SANCHEZ, M.P.; SALAS-PEREGRIN, J.M. ROMERO-MOLINA, M.A. y COLACIO-RODRIGUEZ, E.; Thermochemica Acta, 89, 165 (1985).
- (134).- FERRARO, J.R.; "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, Nueva York (1971).
- (135).- BATTISTUZZI, R.; Polyhedron, 4, 933 (1985).
- (136).- NICHOLLS, D.; en "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol III, p. 1090, Pergamon Press, Oxford (1973).
- (137).- SUTTON, D.; "Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición", Reverté, Barcelona (1975).
- (138).- FARMER, V.C.; "The infrared spectra of minerals", Mineralogical Society Monograph, 4, 189 (1974).
- (139).- MORELLI, B.; Analyst, 109, 47 (1984).
- (140).- NICHOLLS, D.; en "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. III, p. 1141-1159, Pergamon Press, Oxford (1973).

- (141).- SALAS PEREGRIN, J.M.; ROMERO MOLINA, M.A.; FERRO GARCIA, M.A. y MATA ARJONA, A.; An. Quim. 80B, 432 (1984).
- (142).- ROMERO MOLINA, M.A.; SALAS PEREGRIN, J.M. LOPEZ GONZALEZ, J.D. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quim. 79B, 383 (1983).
- (143).- ROMERO-MOLINA, M.A.; COLACIO-RODRIGUEZ, E.; RUIZ-SANCHEZ, J. y SALAS PEREGRIN, J.M.; Inorg. Chim. Acta, 123, 133 (1986).
- (144).- KATO, M.; JONASSEN, H.B. y FANNING, J.C.; Chem. Rev., 99 (1964).
- (145).- FERRARO, J.R.; WOZNIAK, W. y ROCH, G.; Ric. Sci., 38, 433 (1968).
- (146).- SAYTO, Y.; CORDES, M. y NAKAMOTO, K.; Spectrochim. Acta, 28A, 1459 (1972).
- (147).- STEFFEN, W.L. y PALENIK, G.J.; Inorg. Chem., 16, 1119 (1977).
- (148).- FAVAS, M.C. y KEPERT, D.L.; Progr. Inorg. Chem., 27, 325 (1980).
- (149).- MUETTERTIES, E.L. y GUGGENBERGER, L.J.; J. Am. Chem. Soc., 96:6, 1748 (1974).
- (150).- MULTIKAINEN, I. y LUMME, P.; Acta Cryst., B36, 2237 (1980).
- (151).- ROMERO, M.A.; MORENO, M.N.; RUIZ, J.; SANCHEZ, M.P. y NIETO, F.; Inorg. Chem., en prensa.



- (152).- GAGNON, C.; BEAUCHAMP, A.L. y TRANQUI, D.; Can. J. Chem., 57, 1372 (1979).
- (153).- WEI, C.H. y JACOBSON, K.B.; Inorg. Chem., 20, 356 (1981).
- (154).- GRIFFITH, E.A.H. y AMMA, E.L.; J.C.S. Chem. Comm., 1013 (1979).
- (155).- PURNELL, L.G.; ESTES, E.D. y HODGSON, D.J.; J. Am. Chem. Soc. 93:3, 740 (1976).
- (156).- SHIBA, J.K. y BAU, R.; Inorg. Chem., 17, 3484 (1978).
- (157).- CLARK, G.R. y ORBELL, J.D.; J.C.S. Chem. Comm., 697 (1975) Acta Cryst., B34, 1815 (1978).
- (158).- GOODGAME, D.M.L.; JEEVES, I.; REYNOLD, C.D. y SKAPSKI, A.C.; Biochem. J., 151, 467 (1975).
- (159).- AOKI, K. y SAENGER, W.; J. Inorg. Biochem., 20, 225 (1984).
- (160).- AOKI, K. y SAENGER, W.; J.C.S. Dalton Trans., 140 (1984).
- (161).- AOKI, K.; J.C.S. Chem. Comm., 589 (1979).
- (162).- AOKI, K.; Acta Cryst., B32, 1454 (1976).
- (163).- GOODGAME, D.M.L.; JEEVES, I.; REYNOLDS, C.D. y SKAPSKI, A.C.; Nucleic Acids Res., 2, 1375 (1975).

- (164).- WELLS, A.F.; "Structural Inorganic Chemistry", 4ª Edición, Oxford University Press, Londres (1975).
- (165).- RICHARSON, M.F.; FRANKLIN, K. y THOMPSON, D.M.; J. Am. Chem. Soc., 97, 3204 (1975).
- (166).- CAMERON, A.F.; FORREST, K.P. y FERGURSON, G.; J. Chem. Soc. A, 1286 (1971).
- (167).- VEAL, J.T. y HODGSON, D.J.; Inorg. Chem., 11, 597 (1972).
- (168).- HUHEEY, J.E.; "Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity", SI Unit Edition, Harper and Row, Londres (1975).
- (169).- PIMENTEL, G.C. y MCCLELLAN, A.L.; "The Hidrogen Bond", W.H. Freeman and Company, San Francisco (1960).
- (170).- RAPER, E.S.; OUGHTRED, R.E. y NOWELL, I.W.; Acta Cryst., C41, 758 (1985).
- (171).- BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; Polyhedron, 2, 471 (1983).
- (172).- AYLETT, B.J.; en "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. III, p. 187-328, Pergamon Press, Oxford (1973).
- (173).- GREENWOOD, N.N. y EARNSHAW; "Chemistry of the Elements", Pergamon, Oxford (1984).
- (174).- ELDER, R.C.; HALPERN, J. y POND, J.S.; J. Am. Chem. Soc., 89:26, 6877 (1967).

- (175).- BRODERSEN, K.; LIEHR, G.; PROCHASKA, D. y SCHOTTNER, G.; Z. anorg. allg. Chem., 521, 215 (1985).
- (176).- GUAY, F. y BEAUCHAMP, A.L.; J. Am. Chem. Soc., 101, 6260 (1979).
- (177).- DOADRIO LOPEZ, A.; "Química Bioinorgánica", Ed. Laef, Madrid, (1984).
- (178).- BATTISTUZZI, R. y PEYRONEL, G.; Spectrochim. Acta, 36A, 511 (1980).
- (179).- GOODGAME, D.M.L. y JEEVES; I.; Inorg. Chim. Acta, 32, 157 (1979).
- (180).- COLACIO RODRIGUEZ, E.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, (1983).
- (181).- MARTINEZ GARZON, A.; Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada (1984).
- (182).- SALAS PEREGRIN, J.M.; COLACIO RODRIGUEZ, E.; ROMERO MOLINA, M.A.; SANCHEZ SANCHEZ, M.P.; Thermochemica Acta, 69, 313 (1981).
- (183).- ADEYEMO, A.; TURNER, A. y SHAMIM, A.; Inorg. Chim. Acta, 67, 67 (1982).
- (184).- CHAKRAVORTY, A. y HOLM, R.H.; Inorg. Chem., 3, 1521 (1964).
- (185).- NATARAJAN, C. y HUSSAIN, A.N.; Transition Met. Chem., 9, 18 (1984).
- (186).- COTTON, F.A. y WILKINSON, G.; "Advanced Inorganic

Chemistry", 4ª Edición, Wiley and Sons, Nueva York (1980).

- (187).- MORENO-CARRETERO, M.N.; MARTINEZ-GARZON, A.M.; LOPEZ-GARZON, R. y SALAS-PEREGRIN, J.M.; Rev. Chim. Miner., 22, 369 (1985).
- (188).- BELLAMY, L.J.; "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Vol II, 2ª Edición, Ed. Chapman and Hall, Nueva York (1980).

A P E N D I C E

FACTORES DE ESTRUCTURA OBSERVADOS (F<sub>o</sub>) Y CALCULADOS (F<sub>c</sub>)

<u>H,K,L</u>	<u>F<sub>o</sub></u>	<u>F<sub>c</sub></u>	<u>H,K,L</u>	<u>F<sub>o</sub></u>	<u>F<sub>c</sub></u>	<u>H,K,L</u>	<u>F<sub>o</sub></u>	<u>F<sub>c</sub></u>
<u>H,0,0</u>			<u>H,1,0</u>			<u>H,3,0</u>		
4	791	773	23	367	287	9	3506	3549
6	3223	3314	25	675	695	11	3112	3050
8	1662	1622	27	395	443	13	158*	84
10	4401	4429	29	1353	1298	15	2733	2782
12	404	357	31	203*	314	17	2510	2473
14	569	459	33	583	543	19	1091	1086
16	3649	3576	<u>H,2,0</u>			21	247*	196
18	889	922	2	3862	4154	23	423	451
20	1134	1158	4	3024	2965	25	1271	1253
22	458	533	6	1250	1338	27	762	821
24	951	1000	8	802	834	29	30*	100
26	657	655	10	304	229	31	496	472
28	142*	217	12	3371	3365	33	312*	246
30	159*	89	14	1518	1626	<u>H,4,0</u>		
32	1161	1083	16	2528	2493	4	2566	2471
34	486	460	18	490	440	6	690	742
<u>H,1,0</u>			20	197*	130*	8	2768	2669
3	3666	3858	22	1603	1583	10	613	556
5	1297	1392	24	26*	131	12	3899	3836
7	811	929	26	173*	182	14	1101	1069
9	374	481	28	768	740	16	471	428
11	1010	1105	30	613	640	18	1889	1819
13	3582	3653	32	691	707	20	2230	2198
15	176*	120	34	331*	343	22	629	609
17	778	752	<u>H,3,0</u>			24	630	586
19	1927	1935	5	1627	1588	26	277*	357
21	928	901	7	140*	48	28	1009	1023

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
<u>H,4,0</u>			<u>H,6,0</u>			<u>H,8,0</u>		
30	1245	1166	28	576	586	30	490	464
32	464	403	30	956	886	32	139*	206
<u>H,5,0</u>			32	563	467	<u>H,9,0</u>		
7	1923	1908	<u>H,7,0</u>			11	131*	33
9	828	849	9	352	274	13	2076	2047
11	1380	1349	11	1661	1712	15	1949	922
13	2907	2923	13	842	722	17	1055	1036
15	221*	226	15	1709	1708	19	1290	1292
17	1155	1178	17	1019	964	21	267*	289
19	343	341	19	474	424	23	544	571
21	442	452	21	386	338	25	727	717
23	300*	309	23	284*	38	27	737	784
25	27*	56	25	473	406	29	911	889
27	253*	297	27	1250	1256	31	337*	349
29	327*	386	29	1345	1230	<u>H,10,0</u>		
31	32*	128	31	459	398	10	3408	3364
33	33*	70	33	183*	261	12	1913	1937
<u>H,6,0</u>			<u>H,8,0</u>			14	380	424
6	1684	1471	8	331	229	16	2206	2182
8	92*	78	10	279	290	18	367	368
10	1764	1864	12	1016	969	20	230*	227
12	960	985	14	137*	123	22	281*	157
14	2247	2201	16	1197	1193	24	1017	948
16	1881	1910	18	1373	1300	26	1168	1121
18	1725	1755	20	334	313	28	863	858
20	198*	118	22	1228	1290	30	511	543
22	898	855	24	332	291	32	967	923
24	1015	971	26	353	269	<u>H,11,0</u>		
26	1211	1256	28	243*	171	13	1649	1690

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
H,11,0			H,13,0			H,17,0		
15	778	813	31	530	494	19	364	289
17	408	475	H,14,0			21	218*	132
19	1191	1181	14	1413	1307	23	556	544
21	1245	1214	16	24*	1310	25	315*	237
23	552	578	18	1044	1128	27	392	351
25	366	370	20	858	873	29	464	467
27	30*	13	22	1579	1502	H,18,0		
29	541	582	24	320*	229	18	77*	206
31	481	497	26	727	638	20	28*	96
H,12,0			28	453	508	22	516	512
12	931	848	30	467	566	24	476	457
14	2323	2352	H,15,0			26	250*	110
16	23*	253	17	25*	189	28	580	677
18	1216	1169	19	1259	1234	H,19,0		
20	947	873	21	277*	257	21	442	449
22	726	742	23	1021	1057	23	222*	152
24	28*	42	25	226*	135	25	1159	1168
26	317*	378	27	359	180	27	380*	503
28	701	697	29	637	595	H,20,0		
30	385	374	H,16,0			20	562	585
H,13,0			16	3056	3103	22	30*	225
15	2683	2708	18	26*	156	24	265*	206
17	795	739	20	704	678	26	193*	250
19	936	947	22	698	672	H,21,0		
21	292*	308	24	385	354	23	320*	553
23	538	495	26	1225	1195	25	223*	201
25	1232	1302	28	168*	146	H,22,0		
27	539	560	30	34*	41	22	430	436
29	282*	261				24	32*	333



<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H, 22, 0			H, 1, 1			H, 3, 1		
26	657	606	12	903	847	4	2123	2107
H, 23, 0			14	1267	1272	6	3526	3445
25	342*	679	16	167*	317	8	1586	1627
H, 24, 0			18	1181	1213	10	1510	1442
24	33*	54	20	1604	1593	12	1957	1939
H, 0, 1			22	990	956	14	1226	1212
1	131*	0	24	506	548	16	466	470
3	99*	0	26	645	593	18	1109	1102
5	12*	0	28	134*	172	20	1285	1303
7	126*	0	30	516	478	22	212*	155
9	72*	0	32	637	575	24	986	1035
11	126*	0	H, 2, 1			26	181*	329
13	18*	0	3	2195	2231	28	29*	145
15	20*	0	5	2785	2779	30	408	455
17	21*	0	7	2623	2591	32	217*	229
19	23*	0	9	3483	3494	H, 4, 1		
21	24*	0	11	1991	1969	5	1882	1881
23	230*	0	13	682	736	7	2058	2111
25	27*	0	15	810	801	9	2802	2779
27	215*	0	17	720	713	11	2364	2357
29	30*	0	19	1467	1476	13	1762	1759
31	204*	0	21	1823	1798	15	637	796
33	33*	0	23	885	807	17	1048	1035
H, 1, 1			25	390	423	19	1592	1607
2	1568	1620	27	710	695	21	1616	1616
4	2683	2681	29	430	401	23	953	985
6	1031	1150	31	666	637	25	573	490
8	2934	2907	33	638	661	27	928	840
10	1545	1597				29	117*	249

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,4,1			H,6,1			H,8,1		
31	621	607	29	211 *	140	31	595	569
33	360 *	390	31	302 *	383	33	734	725
H,5,1			33	532	420	H,9,1		
6	2931	2863	H,7,1			10	915	973
8	3631	3690	8	4152	4036	12	612	643
10	3251	3287	10	549	584	14	1538	1474
12	1020	1032	12	2002	1967	16	644	625
14	2024	2037	14	2386	2384	18	712	685
16	999	1085	16	566	597	20	1376	1244
18	2153	2178	18	1281	1235	22	517	544
20	1133	1155	20	1783	1805	24	792	754
22	1569	1528	22	1215	1237	26	439	402
24	1635	1643	24	1153	1081	28	234 *	186
26	758	743	26	510	530	30	631	651
28	512	472	28	651	618	32	404	286
30	769	757	30	487	478	H,10,1		
32	710	628	32	80 *	251	11	1205	1689
H,6,1			H,8,1			13	727	743
7	2223	2202	9	2838	2854	15	724	648
9	2025	2064	11	3358	3276	17	1398	1334
11	2479	2459	13	702	801	19	939	1000
13	1478	1503	15	830	766	21	320	362
15	1607	1536	17	1949	1958	23	1156	1076
17	1136	1101	19	933	974	25	479	493
19	1511	1547	21	1712	1674	27	554	547
21	1610	1596	23	853	911	29	385	407
23	1114	1052	25	423	461	31	226 *	347
25	883	920	27	1046	967	H,11,1		
27	857	832	29	503	513	12	21 *	1157

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,11,1			H,13,1			H,17,1		
14	842	879	28	478	466	18	853	1003
16	1239	1253	30	33 *	142	20	773	805
18	1483	1489	H,14,1			22	759	805
20	1052	1029	15	1434	1483	24	1333	1295
22	737	701	17	660	621	26	426	448
24	915	876	19	994	975	28	359*	351
26	311 *	380	21	610	549	H,18,1		
28	497	449	23	1016	1011	19	724	846
30	531	579	25	846	828	21	900	1028
32	456	384	27	246 *	249	23	812	887
H,12,1			29	210 *	300	25	503	523
13	22 *	52	H,15,1			27	510	431
15	1260	1260	16	25 *	490	H,19,1		
17	1371	1325	18	1010	1030	20	29 *	250
19	899	932	20	983	958	22	30 *	134
21	1363	1350	22	1213	1153	24	631	731
23	581	566	24	638	688	26	280 *	291
25	195 *	304	26	420	496	28	193 *	225
27	429	429	28	235 *	254	H,20,1		
29	291 *	282	30	33 *	149	21	826	775
31	215 *	311	H,16,1			23	474	549
H,13,1			17	1263	1189	25	569	607
14	594	623	19	355	410	27	777	682
16	662	686	21	639	623	H,21,1		
18	1044	1112	23	435	425	22	520	615
20	64 *	271	25	540	497	24	32 *	687
22	390	460	27	339 *	367	26	467	397
24	613	594	29	33 *	202	H,22,1		
26	589	608				23	517	499

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,22,1			H,1,2			H,3,2		
25	33 *	457	17	1085	1066	9	1958	1901
H,23,1			19	976	982	11	1757	1774
24	643	651	21	330	198	13	3042	3026
H,0,2			23	473	452	15	371	427
2	2748	2806	25	1305	1316	17	1225	1249
4	4211	4046	27	779	738	19	2200	2172
6	3092	3144	29	241*	96	21	612	612
8	2852	2811	31	872	872	23	2202	2149
10	126 *	144	33	348*	279	25	299*	394
12	3176	3219	H,2,2			27	444	449
14	2524	2533	4	1710	1742	29	1349	1329
16	563	565	6	3282	3288	31	360*	343
18	2048	2048	8	650	561	33	153*	98
20	1450	1387	10	3079	3020	H,4,2		
22	2029	2070	12	1042	1050	6	2429	2412
24	590	585	14	608	591	8	686	729
26	263 *	178	16	1902	1901	10	3288	3257
28	1778	1785	18	829	834	12	858	870
30	671	701	20	541	555	14	431	438
32	358 *	283	22	1525	1468	16	1895	1955
H,1,2			24	132 *	160	18	419	436
1	3577	3623	26	1068	1097	20	1093	1058
3	3881	3806	28	30 *	139	22	659	668
5	1530	1537	30	540	515	24	367	436
7	3425	3391	32	350 *	374	26	1085	1056
9	3078	3069	H,3,2			28	673	660
11	2728	2736	3	4114	4131	30	551	533
13	622	616	5	834	799	32	426	344
15	1479	1457	7	1141	1179			

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
<u>H,5,2</u>			<u>H,7,2</u>			<u>H,9,2</u>		
5	2279	2280	7	1662	1736	13	1051	1066
7	1260	1301	9	510	493	15	2098	2113
9	745	756	11	3207	3149	17	1592	1635
11	893	926	13	2085	2088	19	399	347
13	632	639	15	476	447	21	513	405
15	1038	1016	17	901	887	23	67*	191
17	488	478	19	1313	1312	25	1182	1160
19	682	663	21	446	397	27	538	561
21	43 *	173	23	628	644	29	323*	200
23	886	955	25	28 *	179	31	485	371
25	369	501	27	502	528	<u>H,10,2</u>		
27	467	476	29	826	724	12	2416	2407
29	199 *	277	31	489	388	14	1686	1616
31	32 *	138	<u>H,8,2</u>			16	573	640
33	297 *	236	10	302	304	18	960	957
<u>H,6,2</u>			12	1169	1193	20	459	459
8	743	734	14	475	373	22	663	621
10	1358	1349	16	392	486	24	241*	329
12	1382	1379	18	439	491	26	185*	150
14	1944	1930	20	258 *	356	28	1200	1157
16	1243	1252	22	112 *	155	30	437	399
18	1245	1222	24	301 *	293	<u>H,11,2</u>		
20	522	519	26	29 *	239	11	1213	1196
22	743	787	28	281 *	306	13	1053	1073
24	183 *	311	30	324 *	331	15	224*	314
26	694	677	32	323 *	276	17	1264	1253
28	576	566	<u>H,9,2</u>			19	463	394
30	372	333	9	2500	2378	21	271*	298
32	33 *	92	11	1013	985	23	368	411

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
H,11,2			H,14,2			H,18,2		
25	497	468	24	30 *	147	22	385	356
27	305 *	192	26	1086	998	24	241*	327
29	495	403	28	32 *	189	26	574	513
31	515	562	30	142 *	211	28	174*	202
H,12,2			H,15,2			H,19,2		
14	1353	1339	15	1966	1940	19	595	603
16	2025	1995	17	777	1127	21	30*	128
18	310 *	352	19	1563	1579	23	509	465
20	516	470	21	368	291	25	378	467
22	508	566	23	475	464	27	451	471
24	856	825	25	1329	1284	H,20,2		
26	1370	1378	27	841	814	22	31*	133
28	512	437	29	494	374	24	288*	280
30	303 *	284	H,16,2			26	600	606
H,13,2			18	27 *	509	H,21,2		
13	3210	3171	20	626	710	21	326 *	325
15	862	850	22	915	816	23	32 *	135
17	25 *	233	24	753	757	25	33 *	74
19	1547	1533	26	164 *	376	H,22,2		
21	420	429	28	916	925	24	510	555
23	1156	1126	H,17,2			H,23,3		
25	30 *	68	17	1061	1063	23	109 *	225
27	79	713	19	28 *	557	H,C,3		
29	1259	1225	21	447	455	1	16 *	0
H,14,2			23	30 *	200	3	16 *	0
16	1619	1589	25	799	759	5	149 *	0
18	258 *	316	27	594	503	7	72 *	0
20	675	685	H,18,2			9	172 *	0
22	804	820	20	29 *	166	11	20 *	0

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,0,3			H,2,3			H,3,3		
13	36 *	0	5	2588	2594	32	252*	199
15	22 *	0	7	2429	2387	H,4,3		
17	23 *	0	9	2742	2770	5	2220	2220
19	24 *	0	11	1179	1160	7	2243	2235
21	154 *	0	13	296	308	9	862	857
23	93 *	0	15	1134	1168	11	1064	1012
25	196 *	0	17	359	420	13	649	710
27	30 *	0	19	1373	1385	15	2154	2204
29	194 *	0	21	1031	1045	17	2039	2037
31	80 *	0	23	282 *	261	19	935	919
H,1,3			25	509	493	21	1205	1147
2	1775	1830	27	394	404	23	658	630
4	2240	2210	29	312 *	263	25	337	374
6	2640	2655	31	584	530	27	513	528
8	2286	2298	H,3,3			29	299 *	240
10	2229	2242	4	1913	1901	31	629	602
12	1063	1007	6	263	105	H,5,3		
14	674	673	8	558	566	6	1062	1066
16	569	542	10	1338	1363	8	3184	3158
18	577	632	12	1339	1319	10	2327	2305
20	1351	1407	14	882	837	12	1362	1384
22	881	888	16	876	824	14	1865	1830
24	151 *	235	18	1160	1124	16	427	386
26	236 *	123	20	576	597	18	2115	2095
28	30 *	29	22	506	445	20	1969	1928
30	332 *	344	24	456	439	22	762	745
32	384	430	26	369	283	24	1056	991
H,2,3			28	422	399	26	485	398
3	2314	2377	30	624	534	28	579	507

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
H,5,3			H,8,3			H,10,3		
30	860	769	9	1720	1679	19	671	660
32	526	508	11	1827	1874	21	498	531
H,6,3			13	478	468	23	812	741
7	1645	1662	15	1676	1664	25	192*	135
9	843	831	17	1672	1629	27	578	531
11	1836	1802	19	1053	1014	29	323*	292
13	471	433	21	1207	1215	H,11,3		
15	1960	1973	23	1255	1223	12	712	755
17	2236	2249	25	825	866	14	1273	1248
19	425	418	27	604	548	16	572	544
21	1476	1393	29	261*	307	18	1005	1042
23	601	624	31	786	756	20	866	855
25	444	482	H,9,3			22	1013	1041
27	865	869	10	588	527	24	1109	1137
29	256*	140	12	1178	1171	26	649	698
31	751	684	14	1311	1287	28	369	362
H,7,3			16	395	283	30	583	510
8	1743	1737	18	995	1003	H,12,3		
10	554	570	20	1322	1423	13	1617	1595
12	900	909	22	1083	1101	15	638	698
14	1967	1963	24	545	541	17	608	579
16	1006	1037	26	721	655	19	1128	1122
18	1489	1472	28	351*	425	21	841	832
20	1227	1207	30	790	674	23	304*	307
22	783	833	H,10,3			25	288*	242
24	615	657	11	1680	1651	27	489	463
26	390	441	13	885	849	29	127*	152
28	557	570	15	846	828	H,13,3		
30	601	548	17	798	847	14	1029	1018



<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,13,3			H,16,3			H,0,4		
16	165 *	243	25	524	523	0	4245	4327
18	477	421	27	170 *	236	2	2382	2386
20	284 *	354	H,17,3			4	1994	2038
22	459	430	18	1099	1065	6	3598	3646
24	506	467	20	927	889	8	332	460
26	153 *	175	22	518	579	10	2247	2320
28	310 *	143	24	666	585	12	803	822
H,14,3			26	187 *	260	14	689	661
15	525	420	H,18,3			16	2391	2396
17	854	876	19	773	805	18	1502	1480
19	674	629	21	1058	1072	20	102 *	190
21	521	579	23	677	636	22	418	426
23	547	547	25	443	303	24	906	857
25	487	524	27	473	411	26	1311	1370
27	255 *	127	H,19,3			28	224 *	204
29	381	380	20	538	500	30	739	780
H,15,3			22	253 *	178	H,1,4		
16	588	460	24	479	421	3	2461	2546
18	700	727	26	370	311	5	1788	1756
20	1322	1286	H,20,3			7	1400	1451
22	234 *	205	21	829	833	9	1146	1188
24	282 *	215	23	583	524	11	985	961
26	32 *	92	25	33 *	177	13	2137	2111
28	298 *	319	H,21,3			15	293 *	349
H,16,3			22	681	677	17	25 *	154
17	1033	1022	24	970	890	19	1264	1300
19	439	438	H,22,3			21	524	524
21	353 *	491	23	559	539	23	799	818
23	399	489				25	831	727

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
H,1,4			H,3,4			H,5,4		
27	629	546	23	304*	302	23	137*	224
29	901	930	25	1126	1159	25	30*	101
31	338*	335	27	721	656	27	638	596
H,2,4			29	364*	329	29	624	572
2	1682	1707	31	661	621	H,6,4		
4	2253	2272	H,4,4			6	932	908
6	1763	1712	4	1702	1800	8	1059	1035
8	819	833	6	701	668	10	1341	1315
10	1713	1653	8	231*	204	12	1489	1452
12	1880	1873	10	694	678	14	867	907
14	687	694	12	2781	2759	16	1165	1207
16	514	454	14	988	1009	18	721	801
18	728	674	16	385	424	20	355	376
20	1286	1271	18	957	958	22	732	706
22	764	744	20	460	481	24	763	677
24	352	372	22	1107	1116	26	690	658
26	403	435	24	443	439	28	413	516
28	1209	1156	26	410	413	30	124*	158
30	563	556	28	743	696	H,7,4		
H,3,4			30	511	541	9	1940	2012
5	723	732	H,5,4			11	1373	1389
7	1416	1469	7	812	804	13	1849	1794
9	2013	2058	9	421	412	15	776	724
11	1264	1211	11	431	394	17	448	517
13	133*	283	13	1151	1163	19	304*	255
15	2275	2238	15	158*	215	21	557	546
17	1884	1897	17	308	252	23	291*	264
19	445	492	19	802	869	25	504	441
21	27*	216	21	27*	126	27	693	685

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,7,4			H,10,4			H,13,4		
29	269 *	387	16	1416	1455	17	1182	1136
H,8,4			18	522	473	19	703	647
8	946	955	20	383	342	21	196 *	279
10	395	955	22	292 *	174	23	382	442
12	915	982	24	553	589	25	1214	1156
14	408	416	26	1012	965	27	696	697
16	696	697	28	33 *	133	H,14,4		
18	598	651	H,11,4			14	448	507
20	593	552	13	613	638	16	858	860
22	541	512	15	504	503	18	1063	1028
24	183 *	281	17	332	342	20	1050	1054
26	569	506	19	663	652	22	850	836
28	436	307	21	227 *	177	24	185 *	232
30	230 *	178	23	835	787	26	500	495
H,9,4			25	692	676	H,15,4		
11	1608	1607	27	477	427	17	28 *	166
13	1899	1897	29	728	770	19	990	951
15	859	843	H,12,4			21	30 *	84
17	348	291	12	1420	1427	23	680	692
19	27 *	191	14	1430	1427	25	72 *	108
21	173 *	217	16	182	138	27	337 *	182
23	1072	1019	18	498	386	H,16,4		
25	195 *	212	20	544	545	16	2072	1999
27	495	486	22	811	805	18	483	427
29	595	531	24	394	468	20	301 *	328
H,10,4			26	377 *	435	22	810	782
10	2352	2323	28	836	771	24	420	443
12	876	867	H,13,4			26	1032	958
14	1132	1129	15	1676	1665			

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fe</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fe</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fe</u>
H,17,4			H,0,5			H,2,5		
19	779	739	19	27*	0	17	472	540
21	277*	100	21	28*	0	19	1353	1363
23	435	333	23	30*	0	21	1336	1343
25	177*	47	25	138*	0	23	668	643
H,18,4			27	132*	0	25	323*	333
18	447	384	29	133*	0	27	508	389
20	336*	324	H,1,5			29	75*	44
22	343*	345	2	1121	1129	H,3,5		
24	33*	88	4	1083	1136	4	957	932
H,19,4			6	1644	1686	6	488	487
21	318*	277	8	880	929	8	1399	1408
23	73*	275	10	944	977	10	438	446
H,20,4			12	382	403	12	1160	1156
20	195*	125	14	394	387	14	346	340
22	33*	65	16	623	664	16	58*	173
H,21,4			18	913	926	18	789	781
23	215*	188	20	949	939	20	473	483
H,22,4			22	579	552	22	392	422
22	493	358	24	249*	229	24	412	375
H,0,5			26	215*	245	26	566	526
1	82*	0	28	122*	147	28	264*	234
3	90*	0	H,2,5			H,4,5		
5	143*	0	3	1163	1200	25	31*	459
7	22*	0	5	1070	1046	27	32*	310
9	23*	0	7	1167	1206	29	33*	303
11	23*	0	9	1726	1776	H,5,5		
13	124*	0	11	445	419	6	1038	1054
15	25*	0	13	324	345	8	2447	2468
17	178*	0	15	967	985	10	1172	1150

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
H,5,5			H,7,5			H,10,5		
12	886	919	22	435	472	15	89 *	111
14	1310	1348	24	795	828	17	1114	1111
16	481	558	26	362	226	19	588	545
18	1162	1192	28	573	528	21	693	648
20	1284	1333	H,8,5			23	523	498
22	583	518	9	1928	1949	25	323 *	383
24	1262	1129	11	1447	1442	27	411	441
26	45 *	43	13	1024	1030	H,11,5		
28	481	482	15	623	618	12	349	389
H,6,5			17	720	687	14	722	715
7	1231	1212	19	724	690	16	677	624
9	1060	1114	21	870	915	18	717	684
11	1580	1597	23	1091	1026	20	699	625
13	698	729	25	566	612	22	845	837
15	809	778	27	314 *	332	24	836	858
17	1230	1222	H,9,5			26	225 *	207
19	394	402	10	735	726	H,12,5		
21	1208	1281	12	1498	1532	13	431	484
23	170 *	181	14	537	497	15	464	386
25	284 *	248	16	27	180	17	190 *	78
27	669	615	18	624	608	19	883	858
H,7,5			20	800	819	21	808	780
8	1776	1771	22	345	284	23	448	408
10	940	917	24	251 *	342	25	431	366
12	999	957	26	376	239	H,13,5		
14	1111	1098	28	439	301	14	367	331
16	26 *	193	H,10,5			16	660	643
18	957	1025	11	922	900	18	367	304
20	984	1018	13	295 *	311	20	647	661

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,13,5			H,18,5			H,1,6		
22	407	465	23	659	622	17	930	868
24	506	407	H,19,5			19	634	589
26	277*	97	20	307*	303	21	401	297
H,14,5			22	160*	311	23	478	421
15	346*	400	H,20,5			25	653	667
17	1250	1176	21	242*	281	27	551	594
19	657	636	H,0,6			H,2,6		
21	869	851	2	2488	2487	4	258*	257
23	638	579	4	1318	1363	6	855	891
25	431	527	6	914	898	8	721	733
H,15,5			8	806	787	10	1484	1575
16	805	797	10	521	563	12	58*	210
18	736	707	12	1855	1891	14	27*	100
20	1003	978	14	1511	1558	16	1249	1284
22	308*	279	16	387	487	18	534	482
24	483	531	18	862	800	20	670	731
H,16,5			20	180*	323	22	650	540
17	425	397	22	1121	1111	24	420	416
19	203*	99	24	437	510	26	464	517
21	390	342	26	33*	63	H,3,6		
23	146*	191	H,1,6			3	2028	2097
H,17,5			1	2029	2043	5	118*	131
18	890	927	3	1196	1203	7	888	896
20	89*	337	5	709	683	9	452	481
22	663	634	7	1200	1231	11	1203	1196
24	734	620	9	1557	1591	13	1720	1771
H,18,5			11	951	962	15	584	653
19	583	556	13	399	430	17	269*	348
21	635	573	15	865	788	19	1032	1079

<u>H,K,L</u>	<u>Fc</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fc</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fc</u>	<u>Fc</u>
H,3,6			H,6,6			H,8,6		
21	561	464	8	534	526	24	32*	135
23	956	869	10	340	355	H,9,6		
25	227*	187	12	1264	1293	9	353	291
27	157*	174	14	1012	1017	11	498	523
H,4,6			16	608	630	13	113*	68
6	920	938	18	554	635	15	1165	1169
8	224*	179	20	351	346	17	841	878
10	1460	1462	22	371	276	19	269*	289
12	467	506	24	376	300	21	417	404
14	553	498	26	398	394	23	198*	143
16	1405	1371	H,7,6			25	585	613
18	353	412	7	602	557	H,10,6		
20	30*	258	9	126*	199	12	1121	1164
22	438	424	11	654	629	14	919	898
24	299*	344	13	971	935	16	29*	81
26	747	638	15	450	383	18	647	664
H,5,6			17	754	719	20	291*	297
5	869	920	19	723	734	22	577	568
7	908	999	21	404	225	24	239*	190
9	780	776	23	355	368	H,11,6		
11	315	240	25	349*	249	11	1108	1088
13	27*	79	H,8,6			13	610	560
15	438	504	10	395	318	15	527	516
17	259*	192	12	326*	396	17	620	587
19	505	524	14	420	421	19	461	509
21	476	410	16	107*	216	21	367	224
23	339*	327	18	277*	209	23	558	481
25	373	374	20	318*	277	H,12,6		
			22	201*	130	14	394	376

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,12,6			H,18,6			H,2,7		
16	1240	1189	20	243 *	220	3	546	606
18	247 *	178	H,19,6			5	1192	1211
20	404	314	19	311*	275	7	950	909
22	558	581	H,0,7			9	1132	1119
24	402	456	1	26 *	0	11	910	942
H,13,6			3	108 *	0	13	311*	319
13	1908	1873	5	26 *	0	15	231*	271
15	377	359	7	27 *	0	17	30*	120
17	235 *	203	9	168 *	0	19	455	498
19	898	923	11	214 *	0	21	428	447
21	426	330	13	28 *	0	23	209*	205
23	731	670	15	207 *	0	H,3,7		
H,14,6			17	30 *	0	4	345	379
16	1091	1091	19	31 *	0	6	677	670
18	424	343	21	32 *	0	8	831	837
20	511	477	23	168 *	0	10	649	701
22	353 *	409	H,1,7			12	243*	267
H,15,6			2	648	635	14	525	459
15	1301	1242	4	575	533	16	30*	122
17	711	642	6	610	617	18	203*	271
19	530	554	8	929	964	20	114*	142
21	185 *	232	10	910	943	22	33*	132
H,16,6			12	392	414	24	501	517
18	402	363	14	210 *	240	H,4,7		
20	335 *	292	16	298 *	61	5	909	940
H,17,6			18	252 *	307	7	510	494
17	296 *	394	20	551	585	9	430	435
19	252 *	279	22	631	550	11	1164	1134
21	180 *	89	24	345 *	299	13	532	498



H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
H,4,7			H,7,7			H,11,7		
15	348	441	14	885	854	12	368	240
17	621	581	16	453	525	14	719	663
19	606	571	18	602	581	16	407	374
21	678	722	20	446	428	18	904	832
23	695	677	22	643	518	20	459	516
H,5,7			H,8,7			H,12,7		
6	929	933	9	846	895	13	86*	151
8	1247	1284	11	910	949	15	605	623
10	1117	1137	13	341*	388	17	513	535
12	189*	288	15	815	789	19	238*	306
14	976	954	17	811	794	H,13,7		
16	30*	264	19	1006	973	14	411	345
18	756	832	21	746	663	16	462	386
20	858	866	H,9,7			18	184*	209
22	672	721	10	581	530	20	33*	164
H,6,7			12	304*	288	H,14,7		
7	843	859	14	814	750	15	326*	311
9	459	472	16	451	466	17	404	356
11	1162	1102	18	606	652	19	221*	236
13	792	853	20	444	521	H,15,7		
15	723	633	22	394	363	16	165*	175
17	667	639	H,10,7			18	33*	208
19	459	367	11	800	733	H,16,7		
21	802	772	13	211*	135	17	248*	287
23	302*	314	15	760	755	H,0,8		
H,7,7			17	479	395	0	2270	2292
8	1009	1010	19	293*	218	2	492	445
10	596	610	21	417	255	4	615	541
12	446	467				6	1032	985

H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc	H,K,L	Fo	Fc
<u>H,0,8</u>			<u>H,3,8</u>			<u>H,6,8</u>		
8	366	356	5	676	634	12	526	482
10	1418	1390	7	472	513	14	373	435
12	487	472	9	914	904	16	560	507
14	468	391	11	1061	1065	18	109*	319
16	1023	1010	13	31*	141	H,7,8		
18	33*	61	15	982	964	9	43*	183
20	282*	281	17	529	574	11	270*	386
H,1,8			19	416	356	13	371	434
3	1102	1111	H,4,8			15	476	454
5	397	479	4	637	662	17	566	550
7	800	755	6	471	479	H,8,8		
9	30*	162	8	255*	284	8	203*	303
11	30*	83	10	193*	228	10	244*	63
13	1169	1174	12	385	435	12	446	397
15	31*	59	14	468	499	14	123*	268
17	449	339	16	132*	90	16	422	324
19	617	630	18	543	529	18	160*	224
H,2,8			H,5,8			H,9,8		
2	790	841	7	490	476	11	607	606
4	661	692	9	427	416	13	863	821
6	711	766	11	397	387	15	420	356
8	326*	294	13	663	621	17	366	220
10	310*	272	15	32*	109	H,10,8		
12	781	739	17	256*	293	10	785	752
14	495	503	19	249*	221	12	368	353
16	469	480	H,6,8			14	237*	252
18	474	558	6	596	568	16	952	932
20	257*	271	8	123*	144	H,11,8		
			10	296*	235	13	613	519

<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>	<u>H,K,L</u>	<u>Fo</u>	<u>Fc</u>
H,11,8			H,1,9			H,4,9		
15	271 *	189	10	254 *	273	13	314*	307
H,12,8			12	265 *	108	H,5,9		
12	644	621	14	33 *	178	6	726	752
14	761	718	H,2,9			8	627	611
16	362 *	168	3	462	398	10	390	426
H,13,8			5	467	555	12	412	393
15	794	756	7	445	470	H,6,9		
H,14,8			9	376	379	7	298*	275
14	472	463	11	425	403	9	586	511
H,0,9			13	291*	206	11	437	397
1	251 *	0	H,3,9			13	244 *	160
3	140 *	0	4	567	486	H,7,9		
5	31 *	0	6	278 *	226	8	1026	986
7	32 *	0	8	413	439	10	271*	340
9	182 *	0	10	155 *	71	12	350*	468
11	33 *	0	12	406	303	H,8,9		
13	33 *	0	14	392	380	9	787	750
H,1,9			H,4,9			11	587	529
2	184 *	343	5	604	578	H,9,9		
4	264 *	363	7	576	573	10	207*	296
6	353	412	9	596	647			
8	546	539	11	647	601			

(\*) NO OBSERVADA



Biblioteca Universitaria de Granada



**01066304**