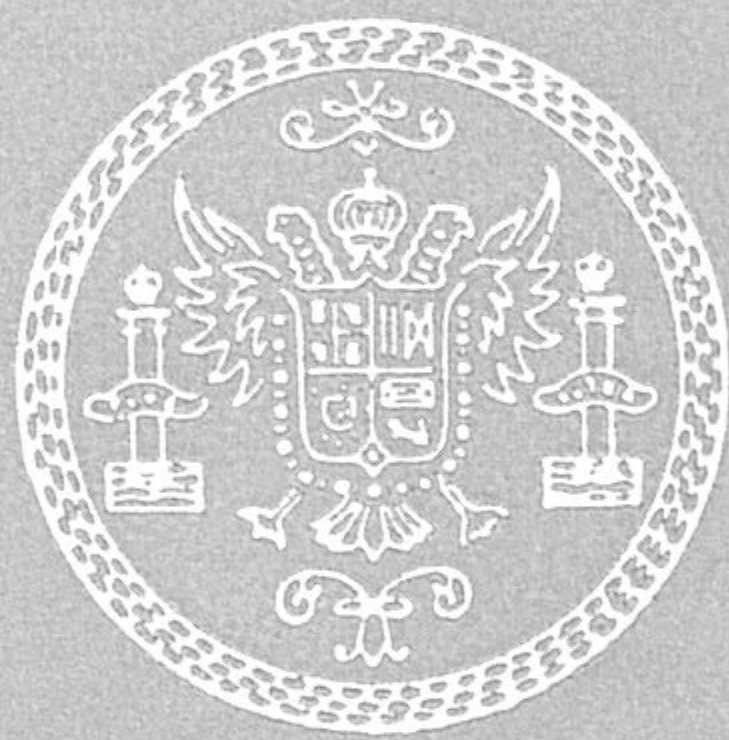


21/59

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Depto. de Química Inorgánica

**COMPLEJOS DE LOS IONES $Ag(I)$, $Zn(II)$, Y $Hg(II)$
CON EL 6-AMINO-5-NITROSO-URACILO Y SUS
DERIVADOS METILADOS**

MIGUEL MORENO CARRETERO



Biblioteca Universitaria de Granada



01533567

TESIS DOCTORAL

COMPLEJOS DE LOS IONES Ag(I), Zn(II), Cd(II) Y Hg(II) CON EL
6-AMINO-5-NITROSO-URACILO Y SUS DERIVADOS METILADOS

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

por

MIGUEL N. MORENO CARRETERO

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica, Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y del Prof. Adjunto Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 14 de Octubre de 1983, en dicha Facultad, por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Juan de Dios LOPEZ GONZALEZ.
Catedrático de Química Inorgánica. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid.

VOCALES: Prof. Dr. D. Fermín CAPITAN GARCIA.
Catedrático de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

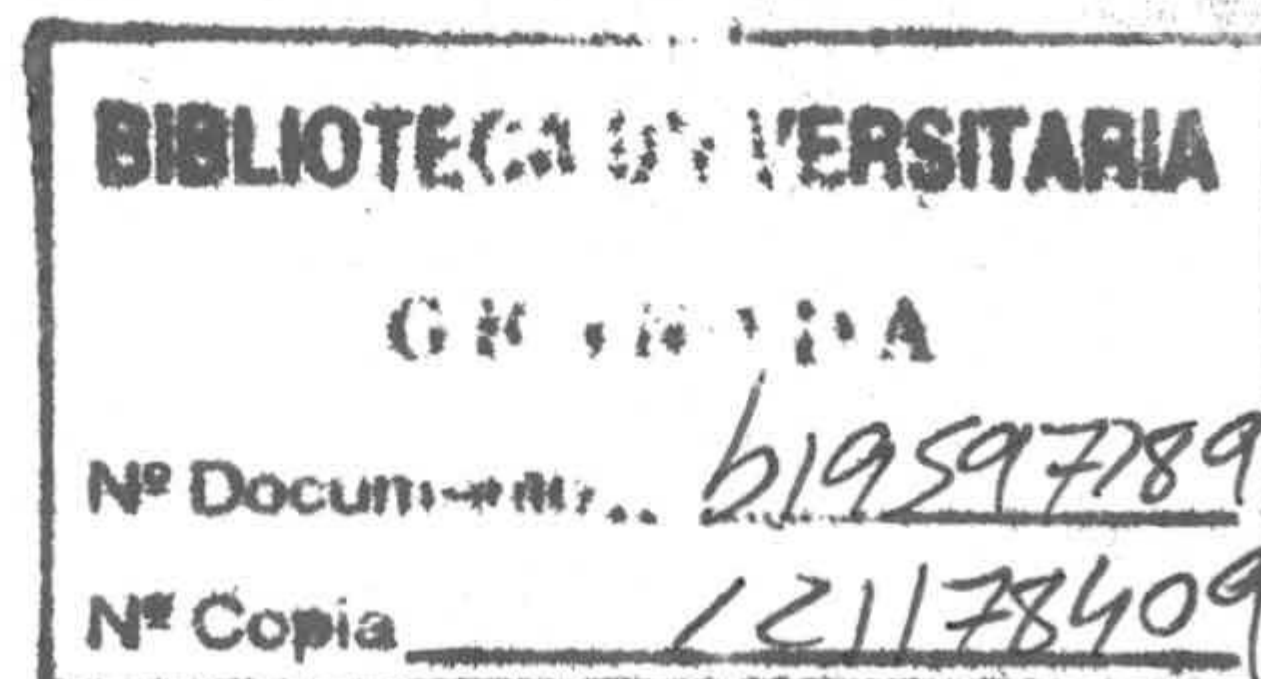
Prof. Dr. D. Andrés MATA ARJONA,
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Cristóbal VALENZUELA CALAHORRO,
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura.

SECRETARIO: Prof. Dr. D. Juan Manuel SALAS PEREGRIN.
Profesor Adjunto de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Calificación obtenida:

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"



COMPLEJOS DE LOS IONES Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II)
CON EL 6-AMINO-5-NITROSO URACILO Y SUS DERIVADOS
METILADOS

Por

Miguel N. Moreno Carretero

Memoria presentada para aspirar al
Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas
Granada, 27 de Junio de 1983

Fdo. Miguel N. Moreno Carretero
Lcdo. en Ciencias, Sección de Químicas

Los Directores de la Tesis

Fdo. Prof. Dr. D. Juan de Dios
López González. Catedrático-Di
rector del Departamento de Quí
mica Inorgánica de la Universi
dad Nacional de Educación a
Distancia.

Fdo. Prof. Dr. D. Juan Manuel
Salas Peregrín. Prof. Adjunto
Interino del Departamento de
Química Inorgánica de la Facul
tad de Ciencias de la Universi
dad de Granada.

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

INFORMA: Que habiendo examinado con todo detenimiento la Tesis Doctoral realizada por D. MIGUEL N. MORENO CARRETERO sobre el tema "Complejos de Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con el 6-amino-5-nitroso uracilo y sus derivados metilados" dirigida por el Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y por el Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín, y estimando que reúne los requisitos exigidos por la legislación vigente para la obtención del Grado de Doctor, no tiene inconveniente en ser Ponente de la misma.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y al Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrín, Directores de esta Tesis, cuyo estímulo y constante guía han sido decisivos en la realización de este trabajo.

A mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica y en especial a M^a Angustias Romero, Puri Sánchez y Enrique Colacio por su amistad e inapreciable cooperación.

A los Dres. Sánchez Rodrigo y Nogueras Montiel, del Colegio Universitario de Jaén, por su decisiva colaboración en el registro de los espectros de R.M.N..

A mis padres y hermanos

A M^a Amalia

INDICE

INDICE

I.- INTRODUCCION.....	1
1.1.- Factores que influyen en la unión metalpesado-nucle ósido.....	3
1.2.- Los derivados pirimidínicos y sus complejos metáli- cos como agentes citostáticos.....	4
1.2.1.- Complejos de coordinación con platino.....	5
1.2.2.- Otros efectos biológicos de los derivados pirimidínicos y sus complejos metálicos....	6
1.3.- Los ligandos.....	8
1.4.- Iones metálicos utilizados.....	10
1.5.- Objeto del trabajo.....	11
II.- MATERIALES UTILIZADOS.....	13
2.1.- Valoraciones potenciométricas.....	13
2.2.- Control de la temperatura.....	13
2.3.- Espectroscopía visible y ultravioleta.....	13
2.4.- Análisis químico.....	14
2.5.- Espectrofotometría de absorción atómica.....	14
2.6.- Espectroscopía de reflectancia difusa.....	14
2.7.- Espectroscopía infrarroja.....	14
2.8.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	15
2.9.- Estudios ópticos.....	15
2.10.- Estudio térmico.....	15
2.11.- Reactivos utilizados.....	15
2.12.- Otros materiales.....	17

III.- METODOS EXPERIMENTALES.....	19
3.1.- Estudio cinético de la reacción de hidrólisis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso- 6-oxo pirimidina.....	19
3.2.- Síntesis y caracterización de los derivados pirimi- dínicos.....	20
3.2.1.- Análisis químico.....	20
3.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta.....	21
3.2.3.- Espectroscopía infrarroja.....	21
3.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nu- clear.....	21
3.2.5.- Estudio térmico.....	22
3.2.6.- Determinación de la constante de disocia- ción ácida.....	22
3.3.- Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+} /ligan- do, en disolución acuosa.....	23
3.4.- Síntesis de los diferentes complejos obtenidos por reacción entre los derivados pirimidínicos y los cationes Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).....	23
3.4.1.- Sistemas Ag(I)/ligando.....	24
3.4.1.1.- Sistemas Ag(I)/AH, Ag(I)/BH y Ag(I)/EH.....	24
3.4.1.2.- Sistema Ag(I)/CH.....	24
3.4.1.3.- Sistema Ag(I)/DH.....	24
3.4.2.- Sistemas Zn(II)/ligando.....	25
3.4.2.1.- Sistema Zn(II)/AH.....	25
3.4.2.2.- Sistema Zn(II)/BH.....	25

3.4.2.3.- Sistema Zn(II)/CH.....	26
3.4.2.4.- Sistema Zn(II)/DH.....	26
3.4.2.5.- Sistema Zn(II)/EH.....	26
3.4.3.- Sistemas Cd(II)/ligando.....	27
3.4.3.1.- Sistema Cd(II)/AH.....	27
3.4.3.2.- Sistema Cd(II)/BH.....	27
3.4.3.3.- Sistema Cd(II)/CH.....	27
3.4.3.4.- Sistema Cd(II)/DH.....	28
3.4.3.5.- Sistema Cd(II)/EH.....	28
3.4.4.- Sistemas Hg(II)/ligando.....	28
3.4.4.1.- Sistema Hg(II)/AH.....	28
3.4.4.2.- Sistema Hg(II)/BH.....	28
3.4.4.3.- Sistema Hg(II)/CH.....	29
3.4.4.4.- Sistema Hg(II)/DH.....	29
3.4.4.5.- Sistema Hg(II)/EH.....	29
3.5.- Caracterización de las distintas fases sólidas obtenidas.....	30
3.5.1.- Análisis químico.....	30
3.5.2.- Espectroscopía de reflectancia difusa.....	30
3.5.3.- Espectroscopía ultravioleta-visible.....	30
3.5.4.- Espectroscopía infrarroja.....	31
3.5.5.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	31
3.5.6.- Estudio térmico.....	32
IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	35
4.1.- Estudio cinético de la reacción de hidrólisis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-	

6-oxo pirimidina.....	35
4.2.- Caracterización del producto de hidrólisis del EH..	35
4.2.1.- Análisis químico.....	36
4.2.2.- Estudio espectroscópico y térmico.....	36
4.2.3.- Determinación de la constante de disocia- ción ácida.....	36
4.3.- Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+} /ligan <u>do</u> do, en disolución acuosa.....	37
4.4.- Caracterización de las distintas fases sólidas ob- tenidas.....	38
V.- DISCUSION DE RESULTADOS.....	107
5.1.- Estudio cinético de la reacción de hidrólisis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso- 6-oxo pirimidina.....	107
5.2.- Caracterización del producto de hidrólisis del EH..	112
5.3.- Efecto de la fuerza iónica sobre la estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+} /ligan <u>do</u> do, en disolución acuosa.....	119
5.4.- Caracterización de las distintas fases sólidas ob- tenidas.....	125
5.4.1.- Complejos de Ag(I) con 5-nitroso pirimidi- nas.....	127
5.4.2.- Complejos de Zn(II) con 5-nitroso pirimidi- nas.....	149
5.4.3.- Complejos de Cd(II) con 5-nitroso pirimidi- nas.....	173

5.4.4.- Complejos de Hg(II) con 5-nitroso pirimidinas.....	193
VI.- CONCLUSIONES.....	215
VII.- BIBLIOGRAFIA.....	225

I.- INTRODUCCION



I.- INTRODUCCION

Los trabajos de Rosenberg y el descubrimiento de las acciones antitumorales producidas por ciertos complejos de platino (II) (1)(2) han estimulado de una manera extraordinaria las investigaciones sobre las interacciones de los iones metálicos pesados con los ácidos nucleicos y sus componentes, nucleósidos y nucleótidos.

El primer paso en el estudio de las interacciones ión metálico-base consiste en establecer qué posiciones utiliza el nucleósido en su unión al ión metálico; para ello el método más utilizado por la mayoría de los investigadores es el estudio de los equilibrios de disociación de estos constituyentes de los ácidos nucleicos. El estudio de estos equilibrios no ha resultado fácil debido, por una parte, al gran número de posiciones potencialmente activas que presentan estos compuestos y, por otra, el hecho de que al operar en diferentes condiciones experimentales tales como el disolvente y la fuerza iónica, se han obtenido resultados contradictorios que impiden asignar, sin riesgo de equivocación, las posiciones de protonación y desprotonación en estos compuestos. Sin embargo, en la actualidad y gracias al uso de técnicas tales como la resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C o ^{15}N (3)(4), la espectroscopía electrónica y Raman (5), así como las determinaciones de estructuras cristalinas por difracción de rayos X (6), han contribuido a clarificar, en muchos casos, esta cuestión.

En el caso del uracilo, los estudios realizados con el fin de determinar sus posiciones de protonación, han indicado que dicha base, en disolución acuosa, se encuentra preferentemente en su forma tautómera dicetónica. Asimismo, se ha podido comprobar que en medio básico se produce la desprotonación del uracilo, pero en este caso, dicha desprotonación no es selectiva sino que conduce a una mezcla equimolecular de formas desprotonadas en N-1 y N-3 (7).

En uno de los primeros trabajos realizados para establecer las posiciones por las que los diferentes nucleósidos se unían al ión mercúrico (8), Simpson estudió la variación de la curva espectral de dichos nucleósidos en función del pH y de la concentración de ión metálico. Los resultados obtenidos indicaron una parcial mercuriación en una o más posiciones del nucleósido, que coinciden con las posiciones de desprotonación. Posteriormente, estos estudios se ampliaron utilizando distintos derivados alquílicos de nucleósidos, obteniendo resultados análogos (9).

En la actualidad, son las técnicas de resonancia magnética nuclear las que más se utilizan a la hora de establecer las posiciones de metalación de la base, ya que como consecuencia de dicha metalación se producen desplazamientos químicos y ensanchamiento de líneas ("broadening") en los espectros de resonancia magnética nuclear. Así, mediante esta técnica se ha podido observar que en el caso de las pirimidinas, la unión metal-ligando a través del N-3 produce un des-

plazamiento acusado en la resonancia del átomo de carbono si tuado en posición dos (10).

1.1.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA UNION METAL PESADO-NUCLEOSIDO

Como hemos indicado anteriormente, las bases pirimidínicas que se encuentran en nuestro organismo, presentan un gran número de posiciones por las que pueden interaccionar con un ión metálico, siendo sus átomos de nitrógeno heterocíclicos y amídicos los más aptos, en principio, para formar en laces covalentes con los iones metálicos pesados (ácidos blan dos de Pearson).

Los factores principales que van a influir en la unión de los iones metálicos a las bases son, en orden de importancia, la relativa blandura o polarizabilidad de la base, el pH y la naturaleza del disolvente.

Muchas veces, y con objeto de alcanzar una mayor especificidad en las reacciones de los iones metálicos con las bases, se suelen utilizar bases con diferentes sustituyen tes exocíclicos. Este es el caso de las bases tiosustituídas, en las que el átomo de azufre (blando) actúa como centro alta mente reactivo y preferencial en la coordinación de la base al ión metálico pesado.

Los átomos de oxígeno y nitrógeno exocíclicos de algunas pirimidinas también participan en reacciones selecti-

vas con metales, tal y como queda reflejado en los complejos denominados pirimidinas azules de platino (platinum pyrimidine blues) (11)(12)(13) y en el dímero cis-diammín platino(II)-citosinato; en este último, la coordinación tiene lugar a través del átomo de nitrógeno heterocíclico N-3 y del átomo de nitrógeno exocíclico de la amina desprotonada (N-4).

Por otra parte, los grupos exocíclicos de las bases pirimidínicas, además de jugar un papel importante en la formación de los enlaces metal-pirimidina, pueden actuar como aceptores o dadores de enlaces de hidrógeno, los cuales ayudan a estabilizar la estructura cristalina de los complejos formados.

1.2.- LOS DERIVADOS PIRIMIDINICOS Y SUS COMPLEJOS METALICOS COMO AGENTES CITOSTATICOS

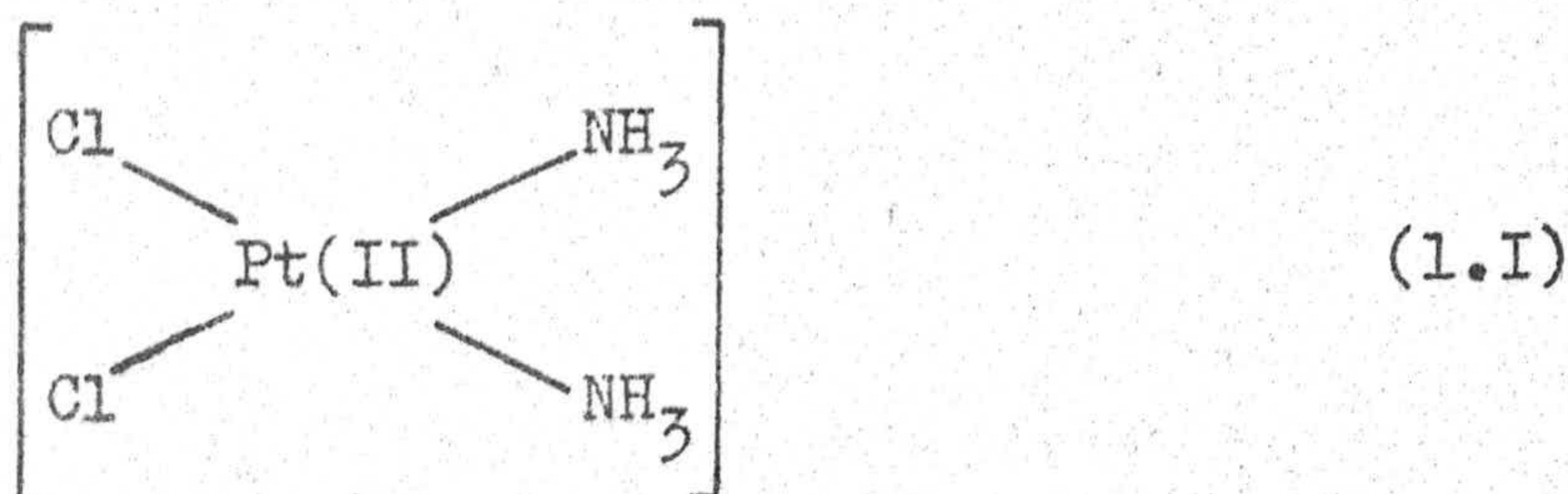
Una de las aplicaciones más interesantes de los complejos que contienen como ligandos bases pirimidínicas es su utilización como agentes citostáticos. En general, su acción citostática se debe a la capacidad que tienen algunos de los complejos de pirimidinas de obstaculizar la biosíntesis de nucleótidos de pirimidina o de imitar a estos metabolitos naturales en tal grado, que interfieren en actividades celulares vitales como la síntesis y el funcionamiento de los ácidos nucleicos.

1.2.1.- Complejos de coordinación con platino

Los complejos de coordinación con platino son una nueva clase de agentes citotóxicos, más o menos específicos, identificados por primera vez por Rosenberg y col. en 1965, quienes lograron la inhibición en el crecimiento de *E. coli* cuando se hacía pasar por un cultivo de esta bacteria una corriente eléctrica entre electrodos de platino. Rosenberg y col. observaron que en estas condiciones experimentales se producía un efecto inhibitor en la replicación bacteriana; dicho efecto, como se demostró más tarde, se debía a la formación de un complejo de platino (II) que además contenía moléculas de amoniaco e iones cloruro (14)(15), el cis-dicloro-diammín platino (II).

El cis-dicloro-diammín platino (II) (cisplatino) resultó ser una sustancia que posee actividad antitumoral en un ancho espectro de tejidos cancerosos y actualmente se utiliza ampliamente para tal fin. Posteriormente a este descubrimiento se han sintetizado y probado otros complejos que contienen platino y diferentes ligandos, obteniéndose resultados promisorios contra tumores en animales (16)(17). Pese a su pronunciada nefrotoxicidad y ototoxicidad, el cisplatino es muy útil en la quimioterapia combinada del carcinoma testicular y ovárico metastático y se han observado también efectos alentadores en el tratamiento de tumores de vejiga, cabeza y cuello (18)(19).

El cisplatino (1.I) parece entrar en las células por difusión; posteriormente, los iones cloruro se eliminan



por hidrólisis, quedando dos posiciones de coordinación activas en el Pt(II). A través de esas posiciones parece ser que se producen enlaces cruzados inter e intracordones del DNA, en forma semejante a la producida por los agentes alquilantes bifuncionales (20)(21)(22). La unión de estos complejos de platino al DNA provoca, al parecer, ruptura y enderezamiento de la doble hélice.

Posteriormente a estos trabajos, gran número de investigadores, entre los que cabe citar a Stetsenko (23), Pi-Chang Kong y Rochon (24), han dirigido sus esfuerzos hacia la síntesis de compuestos análogos al cisplatino, pero en los cuales actúen como ligandos algunos derivados pirimidínicos. En muchos de estos compuestos se ha podido observar, igualmente, actividad antitumoral.

1.2.2.- Otros efectos biológicos de los derivados pirimidínicos y sus complejos metálicos

Aparte de la actividad antitumoral, ya mencionada, de los derivados pirimidínicos y sus complejos metálicos, hay

que destacar el papel que éstos juegan en numerosos procesos biológicos. Así, algunos derivados que contienen azufre en su molécula, como el 2-tiouracilo o el 4-tiouracilo, son los constituyentes normales del t-RNA (25)(26) y de ellos se sabe que, bajo ciertas condiciones, pueden inhibir la síntesis del RNA y presentar, en determinadas circunstancias, actividad antitiroidea (27)(28). Ahora bien, aunque el mecanismo de acción biológica de los derivados pirimidínicos no es, en general, conocido, se sospecha que, en muchos casos, dicho mecanismo de acción entraña la formación de especies complejas, en las que dichas sustancias actúan como ligandos coordinándose a iones metálicos.

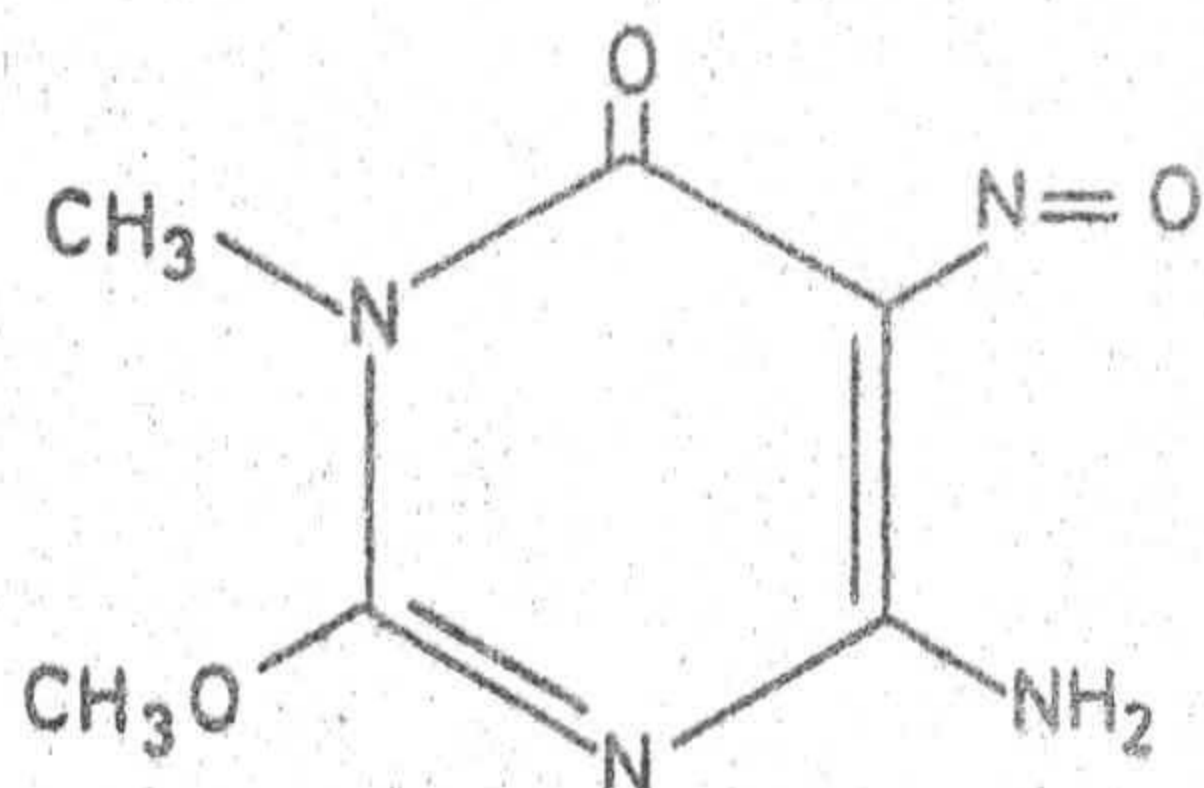
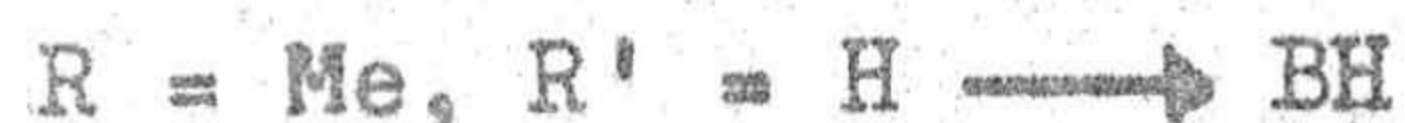
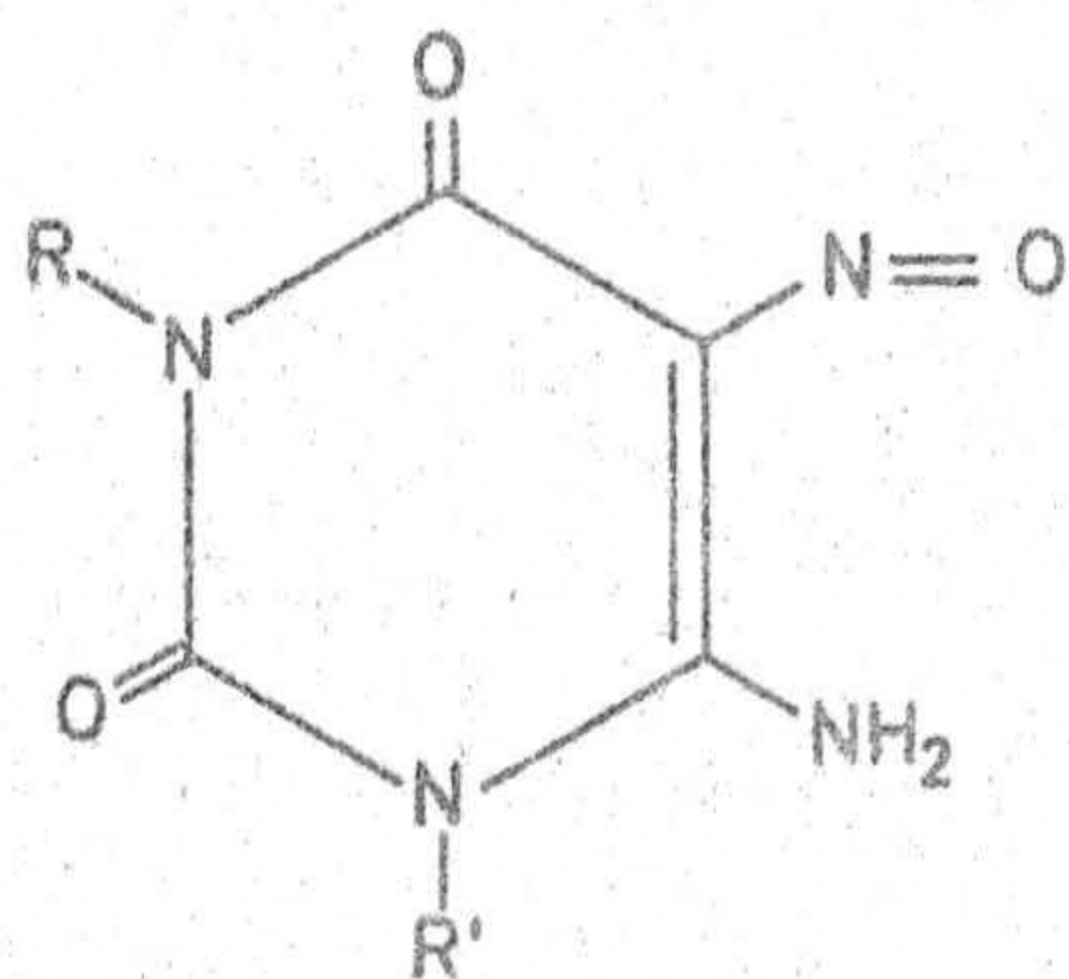
Por esta razón, el estudio de los compuestos de coordinación de ciertos iones metálicos con pirimidinas sustituidas ha despertado en los últimos años, el interés de muy diversos grupos de investigación (29-33), los cuales han orientado sus esfuerzos, tanto a obtener información de tipo teórico sobre dichos compuestos, como a aislar compuestos que pueden tener una potencial acción biológica y, por tanto, ser susceptibles de ser aplicados tanto en el campo de la Bioquímica como en el de la Farmacología.

Siguiendo una de las líneas de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y como una contribución al estudio de las pirimidinas como ligandos y a la obtención y estudio de compuestos de coordinación que pudieran tener un poten

cial interés bioquímico y farmacológico, se ha planteado el trabajo desarrollado en la presente Memoria, para el cual hemos seleccionado como ligandos el 6-amino-5-nitroso uracilo (AH), el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH), el 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH), el 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo (DH) y la 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH). Como iones metálicos hemos utilizado Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

1.3.- LOS LIGANDOS

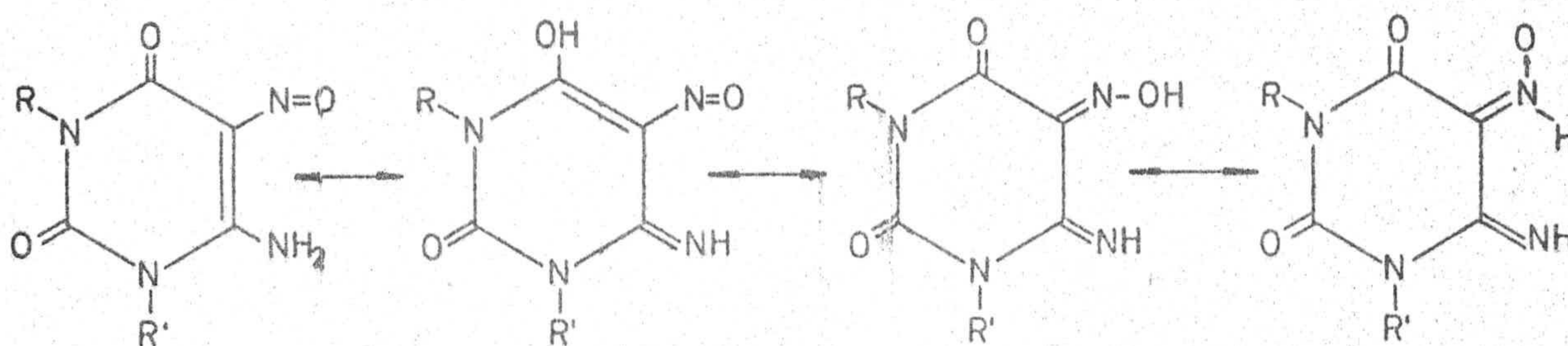
De los cinco derivados pirimidínicos que se han utilizado en este trabajo, cuatro de ellos ya han sido objeto de estudio por otros investigadores de nuestro Departamento (34-38). El quinto derivado, el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH) se ha sintetizado por una vía no descrita en la bibliografía (hidrólisis de EH) y caracterizado en el presente trabajo.



EH

Se han elegido 4-amino-5-nitroso pirimidinas por dos razones fundamentales. La primera, ya mencionada anteriormente, es el interés bioquímico y farmacológico que pueden tener estos compuestos y sus complejos con iones pesados. La segunda, de gran interés biológico, es que la presencia de un grupo nitroso en la posición cinco de una 4-amino pirimidina puede conducir, por reducción de aquél y posterior condensación, a un derivado de la purina.

En la actualidad, teniendo en cuenta los resultados publicados en la bibliografía con relación a este tipo de compuestos (34)(35)(36)(37)(39) y dada la estructura de los mismos, podemos afirmar que su existencia se puede dar bajo numerosas formas tautómeras, tal y como se indica en el siguiente esquema general:



El derivado EH presentaría las mismas formas tautómeras y el número de éstas se vería incrementado si los radicales R y R' son hidrógeno (derivados AH, BH y CH), debido a que los protones unidos a los átomos de nitrógeno del núcleo se podrían disociar, dejando una carga negativa susceptible de cambiar su posición.

Es obvio señalar que la forma, o formas, tautómeras presentes dependerán de las condiciones en que se ensaye la reactividad del correspondiente derivado pirimidínico. Cualquiera de las formas puede sugerir que estos compuestos, ya sea en forma no disociada o como anión, pueden actuar como ligandos mono o bidentados, ya que poseen pares de electrones susceptibles de ser donados en diversos átomos de su molécula.

De estos compuestos podemos decir, en virtud de estudios anteriores (35)(40)(41)(42), que poseen carácter de ácido débil, ya que en las formas tautómeras descritas anteriormente hay algún protón capaz de desligarse del resto de la molécula.

Por otra parte, ya fue ensayada la capacidad de coordinación de estos cinco derivados pirimidínicos, habiéndose obtenido buenos resultados con la mayoría de los iones de transición (31)(35)(43)(44).

1.4.- IONES METALICOS UTILIZADOS

Como se ha indicado anteriormente, para la realización del trabajo que se describe en la presente Memoria se han elegido los iones Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) y Hg(II) . Estos iones se caracterizan por poseer todos ellos una configuración electrónica de pseudogas noble y se comportan como ácidos blandos de Pearson (45), razón por la que podrían formar

complejos de una fortaleza adecuada con los ligandos seleccionados.

1.5.- OBJETO DEL TRABAJO

Con el trabajo propuesto, se pretende completar la información bibliográfica existente sobre las 4-amino-5-nitroso pirimidinas y, por otra parte, sintetizar y caracterizar las fases sólidas, producto de la reacción entre los derivados pirimidínicos en estudio y los cationes Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

El trabajo lo podemos dividir en cuatro fases claramente diferenciadas:

a) Estudio cinético de la reacción de hidrólisis de la 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH).

b) Caracterización del producto de la reacción anterior (BH).

c) Estudio de la influencia que la fuerza iónica puede ejercer, en medio acuoso, sobre la estabilidad de las diversas especies complejas detectadas en los sistemas ión metálico/ligando.

d) Síntesis y estudio, por medios analíticos y es

pectroscópicos, de los productos sólidos obtenidos por reacción entre los cinco derivados pirimidínicos y los cationes Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

Con todo ello, además de obtener y estudiar estos nuevos complejos formados por metal-pirimidinas, esperamos aportar alguna contribución para un mejor conocimiento general acerca de los compuestos de coordinación.

II.- MATERIALES UTILIZADOS

II.- MATERIALES UTILIZADOS

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

2.1.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Las valoraciones potenciométricas han sido realizadas en un equipo Radiometer T.T.T. 60, provisto de autobureta y registro gráfico.

2.2.- CONTROL DE TEMPERATURA

Para el mantenimiento y control de la temperatura, en aquellas experiencias en las que ello fue necesario, se ha utilizado un termostato "Hermita" provisto de sistema circulatorio, capaz de mantener la temperatura entre 0 y $100 \pm 0.1^\circ\text{C}$, en todos los casos.

2.3.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

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

Como células espectrofotométricas de medida se

han utilizado cubetas de 1'0 cm de paso de luz, construídas en cuarzo.

2.4.- ANALISIS QUIMICO

El análisis elemental orgánico (C, H y N) de las fases sólidas obtenidas se ha llevado a cabo en la Sección de Microanálisis del Instituto Nacional de Química Orgánica y en el Departamento de Química Orgánica de esta Facultad, utilizando un microanalizador Carlo Erba mod. 1106.

2.5.- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación de cinc, cadmio y mercurio, en los diferentes compuestos aislados, se ha efectuado por absorción atómica, usando un equipo Perkin Elmer, mod. 290.

2.6.- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Los espectros de reflectancia difusa se han registrado en un equipo Beckman Acta Century III, provisto de los accesorios adecuados.

2.7.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de absorción, en la zona del infrarrojo, de las fases sólidas aisladas han sido registrados en un equipo Beckman 4250.

2.8.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los espectros de R.M.N. de protón de los compuestos aislados han sido obtenidos en un equipo Hitachi Perkin Elmer, mod. R 600 FT NMR.

2.9.- ESTUDIOS OPTICOS

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

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

2.10.- ESTUDIO TERMICO

Los diagramas de A.T.G., D.T.G. y C.D.S. de los compuestos aislados han sido llevados a cabo en un equipo Mettler T.A. 3000, provisto de una termobalanza TG-50 y un calorímetro diferencial DSC-20.

2.11.- REACTIVOS UTILIZADOS

En las diferentes etapas de este trabajo se han

empleado los siguientes reactivos:

AgNO_3	Merck R.A.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.P.
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	Probus R.A.
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Panreac R.P.
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba R.P.
HgCl_2	Probus Q.P.
KNO_3	Panreac R.P.
KCl	Carlo Erba R.A.
NaOH	Carlo Erba R.A.
$\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-COOK}$	Carlo Erba R.A.
Ascarita	Carlo Erba R.A.
KBr	Merck R.A.
Polietileno	Merck R.P.E.
BaSO_4	Carlo Erba R.P.E.
DMSO-d_6 (99,5% D)	Stholer Isotope
D_2O (99,8% D)	Stholer Isotope
HCl	Merck R.A.
H_2SO_4	Probus R.A.
HNO_3	Carlo Erba R.A.
NH_4OH	Probus R.A.
KI	Panreac R.P.
Brucina	Merck R.A.
KSCN	Probus R.A.
Alumbre férrico	Panreac R.P.
Etanol	Probus R.A.
Eter etílico	Quimon Q.P.

P_4O_{10}

Probus R.P.

Todos los derivados pirimidínicos nos fueron suministrados por el Dr. Melgarejo Sampedro, del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, excepto el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH), que fue sintetizado por nosotros, según el método que se describe en la presente Memoria.

2.12.- OTROS MATERIALES

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



III.- METODOS EXPERIMENTALES

III.- METODOS EXPERIMENTALES

Para la realización del presente trabajo se ha procedido en la forma que se indica a continuación.

3.1.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE HIDROLISIS DEL 4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-EXO PIRIMIDINA

A lo largo del presente trabajo hemos podido observar que las disoluciones acuosas del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH) van perdiendo, a lo largo del tiempo, su color violeta para pasar a ser de color rojo.

Cuando se dejan concentrar estas disoluciones de color rojo, precipitan unas agujas amarillas, que nosotros hemos identificado como el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo. Este proceso se hace muy ostensible cuando la temperatura es superior a 50°C. Para estudiar la cinética de este proceso de hidrólisis se procedió en la forma habitual, planteando los experimentos oportunos a fin de determinar el orden de reacción y la velocidad específica.

A partir de disoluciones acuosas $2 \cdot 10^{-3}$ M en EH se obtuvieron, a las temperaturas de 60, 70, 75 y 80°C, las correspondientes curvas de variación de la absorbancia en función del tiempo. La absorbancia se midió a la longitud de on-

da del máximo que presenta el EH en el visible (556 nm) (42) utilizando cubetas de 1'0 cm de paso de luz.

3.2.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS DERIVADOS PIRIMIDINICOS

Los derivados pirimidínicos 6-amino-5-nitroso uracilo (AH), 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH), 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo (DH) y 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH) han sido sintetizados y caracterizados, encontrándose descritos en la bibliografía (35)(40)(41)(42).

El 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH) ha sido sintetizado y caracterizado por nosotros.

La síntesis de BH se ha llevado a cabo por hidrólisis de EH. Para ello se tomó una disolución que contenía 2 g de EH (monohidrato) en 500 ml de agua destilada (disolución 0'02 M) y se calentó a 70°C durante dos días. Al cabo de los dos días, el color de la disolución, originalmente violeta oscuro, pasó a ser rojo y se observó la precipitación de agujas amarillas. Dichas agujas se filtraron, se lavaron con agua fría y se secaron con alcohol y éter. El producto obtenido se ha caracterizado mediante las siguientes técnicas.

3.2.1.- Análisis químico

El análisis elemental orgánico del sólido aislado (BH) ha incluido la determinación de C, H y N.

3.2.2.- Espectroscopía visible y ultravioleta

El espectro ultravioleta de BH se ha registrado a partir de una disolución acuosa 5.10^{-5} M de dicho compuesto. El intervalo de longitudes de onda investigado ha sido el comprendido entre 190 y 400 nm. El espectro visible se registró entre 400 y 750 nm, a partir de una disolución acuosa 2.10^{-3} M en BH.

3.2.3.- Espectroscopía infrarroja

El espectro infrarrojo del producto obtenido se ha registrado entre 200 y 4000 cm^{-1} . Para la preparación de la muestra se dispersó ésta en KBr y se montó en forma de pastilla. De forma análoga, se ha registrado el espectro de BH entre 200 y 650 cm^{-1} , utilizando polietileno como medio dispersante.

3.2.4.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

El espectro ^1H -R.M.N. se ha obtenido disolviendo la muestra en DMSO-d_6 . El intervalo registrado ha sido el comprendido entre 0 y 20 ppm.

3.2.5.- Estudio térmico

El diagrama de A.T.G. del BH ha sido obtenido en atmósfera estática de aire, utilizando 4'089 mg de muestra. El intervalo de temperaturas estudiado ha sido el comprendido entre 40 y 675°C. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C.min⁻¹.

El diagrama de C.D.S. se registró usando 2'389 mg de muestra. En este caso se estudió el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 550°C, siendo la velocidad de calentamiento de 5°C.min⁻¹.

3.2.6.- Determinación de la constante de disociación ácida

La determinación del carácter ácido del BH se llevó a cabo por valoración potenciométrica de disoluciones acuosas $2 \cdot 10^{-4}$ M en BH, en las que la fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0'1 M en KNO₃. La constante ácida se ha determinado aplicando el método de Bjerrum (46) a las curvas potenciométricas de valoración obtenidas a las temperaturas de 25, 30, 40 y 50°C.

Como agente valorante se utilizó una disolución acuosa de NaOH, $9 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$ N.

3.3.- EFECTO DE LA FUERZA IONICA SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DETECTADOS EN LOS SISTEMAS M^{n+} /LIGANDO, EN DISOLUCION ACUOSA

A fin de estudiar la posible influencia que puede ejercer la fuerza iónica del medio en la estabilidad de los complejos formados entre los derivados pirimidínicos y los cationes Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II), se ha procedido a calcular sus constantes de estabilidad en medios de distinta fuerza iónica, utilizando para ello el método de Bjerrum (46).

Siguiendo dicho método, se han registrado las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas que contenían derivado pirimidínico e ión metálico en relación molar 1/1 ($[M^{n+}] = [\text{ligando}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M) y fuerza iónica comprendida entre 0'01 y 0'50 M. Para el caso de los iones Ag(I), Zn(II) y Cd(II) se usó como fuerza iónica KNO_3 , mientras que para el caso del ión Hg(II) se usó KCl.

Como agente valorante se utilizó, en todos los casos, una disolución acuosa de NaOH 0'01 N, de factor conocido.

3.4.- SINTESIS DE LOS DIFERENTES COMPLEJOS OBTENIDOS POR REACCION ENTRE LOS DERIVADOS PIRIMIDINICOS Y LOS CATIONES Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II).

Para la obtención, en fase sólida, de los productos de reacción entre los derivados pirimidínicos AH, BH, CH,

DH y EH y los iones Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) y Hg(II) se operó en la forma que se describe a continuación.

3.4.1.- Sistemas Ag(I) /ligando

3.4.1.1.- Sistemas Ag(I)/AH , Ag(I)/BH y Ag(I)/EH

En un vaso de 250 ml de capacidad se disolvieron, en 200 ml de agua caliente 2mmoles de derivado pirimidínico. A la disolución resultante se le agregaron, en caliente y con agitación, 4 mmoles de AgNO_3 disueltos en la menor cantidad de agua posible. En los tres casos se produce la precipitación instantánea de un sólido pulverulento de color rosa claro. Al cabo de media hora, la fase sólida se filtró, se lavó con agua caliente y etanol y se secó con éter etílico.

3.4.1.2.- Sistema Ag(I)/CH

En un vaso de 250 ml de capacidad se disolvieron, con calefacción, 2 mmoles de CH en 200 ml de etanol. A esta disolución se le añadieron, en caliente y con agitación, 4 mmoles de nitrato de plata disueltos en la mínima cantidad de etanol. Al cabo de unos días precipitó un sólido pulverulento de color rosa fuerte. Dicho sólido se filtró, se lavó con agua caliente y etanol y, posteriormente, se secó con éter etílico.

3.4.1.3.- Sistema Ag(I)/DH

El procedimiento seguido en este caso es análogo al descrito en el apartado 3.4.1.1, con la diferencia de que a la disolución conteniendo DH y AgNO_3 se le añadió NH_4OH hasta pH 8, con lo que se provocó la precipitación de un sólido de aspecto pulverulento de color rosa fuerte. El sólido se lavó y se secó como se ha descrito anteriormente.

3.4.2.- Sistemas Zn(II)/ligando

El método de síntesis de los productos sólidos formados entre el ión Zn(II) y las cinco pirimidinas en estudio es totalmente similar al descrito en 3.4.1.1. Como sal de zinc, se usó el acetato. Los sólidos obtenidos se lavaron, en todos los casos, con agua caliente y se secaron con etanol y éter.

3.4.2.1.- Sistema Zn(II)/AH

A partir de una disolución acuosa que contenía AH y ZnAc_2 se produjo, por precipitación instantánea, un sólido pulverulento de color amarillo.

3.4.2.2.- Sistema Zn(II)/BH

En este caso, al dejar concentrar al aire la disolución conteniendo ZnAc_2 y el correspondiente derivado pirimidínico, aparecieron, al cabo de varios días, gran cantidad de cristales de color rojo brillante.

3.4.2.3.- Sistema Zn(II)/CH

En la disolución que contenía ZnAc_2 y CH se produjo, al cabo de varios días, un precipitado pulverulento de color amarillo. Al dejar concentrar el filtrado, al aire, apreció, al cabo de unos días, otro precipitado, también pulverulento, de color rojo.

3.4.2.4.- Sistema Zn(II)/DH

A partir de la disolución acuosa que contenía DH y ZnAc_2 se produjo, al cabo de varios días, la precipitación de cristales púrpura, que fueron identificados, posteriormente, como el monohidrato de DH.

En otros intentos de obtener alguna fase sólida que contuviera Zn(II) y DH, se repitió la síntesis utilizando como medios disolventes, etanol, acetona, etanol-acetona (1:1), metanol y etanol-agua (1:1), siendo los resultados negativos en todos los casos.

3.4.2.5.- Sistema Zn(II)/EH

Al dejar concentrar al aire la disolución que contenía ZnAc_2 y EH se obtuvieron, a los tres o cuatro días, cristales de color rojo brillante.

3.4.3.- Sistemas Cd(II)/ligando

Para obtener los productos sólidos de la reacción entre las diferentes 5-nitroso pirimidinas utilizadas y el ca tión Cd(II), se disolvieron en agua caliente (200 ml) 2 mmol de derivado pirimidínico. A la disolución resultante se le agregaron, en caliente y con agitación, 8 mmoles de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ disueltos en la mínima cantidad de agua. Los sólidos obtenidos se filtraron, se lavaron con agua caliente y se secaron con etanol y éter etílico.

3.4.3.1.- Sistema Cd(II)/AH

Al dejar concentrar la disolución que contenía el cloruro de cadmio y AH apareció, al cabo de unos días, un precipitado cristalino de color rosa.

3.4.3.2.- Sistema Cd(II)/BH

La reacción entre el $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ y el BH ha permitido aislar, al cabo de unos días, un sólido de color naranja y aspecto pulverulento.

3.4.3.3.- Sistema Cd(II)/CH

Al dejar evaporar al aire, durante unos días, una disolución conteniendo CdCl_2 y CH se aisló un sólido pulverulento de color rosa salmón.

3.4.3.4.- Sistema Cd(II)/DH

La reacción entre el CdCl_2 y el DH, llevada a cabo en los medios mencionados en el apartado 3.4.2.4, no ha permitido aislar ninguna especie compleja.

3.4.3.5.- Sistema Cd(II)/EH

Si se deja evaporar al aire la disolución que contiene cloruro de cadmio y EH aparecen, al cabo de varios días, unos cristales de color rojo y, por posterior concentración de las aguas madres, se obtuvo un sólido pulverulento de color naranja.

3.4.4.- Sistemas Hg(II)/ligando

Para la obtención de los productos de reacción entre los derivados pirimidínicos en estudio y el HgCl_2 , se procedió de forma análoga a la descrita en 3.4.3.

3.4.4.1.- Sistema Hg(II)/AH

Al dejar enfriar la disolución que contenía AH y HgCl_2 se observó la precipitación de un sólido pulverulento de color marrón claro.

3.4.4.2.- Sistema Hg(II)/BH

La reacción, en medio acuoso, entre el BH y el cloruro mercúrico ha permitido aislar, después de varios días, un sólido microcristalino de color rosa rojizo.

3.4.4.3.- Sistema Hg(II)/CH

A partir de la disolución acuosa que contiene CH y la sal mercúrica se puede aislar, por evaporación al aire durante unos días, un sólido de aspecto pulverulento y color fucsia. Al concentrar el filtrado, se pudo obtener un sólido microcristalino constituido por pequeños cristales aciculares de color amarillo.

3.4.4.4.- Sistema Hg(II)/DH

Al igual que en los apartados 3.4.2.4 y 3.4.3.4, no hemos podido aislar ningún producto de la reacción entre el HgCl_2 y el DH.

3.4.4.5.- Sistema Hg(II)/EH

La obtención de los sólidos por reacción entre el HgCl_2 y el EH se llevó a cabo igual que en el apartado 3.4.4.3, aislándose, en primer lugar, un sólido pulverulento de color rosa claro y, posteriormente, otro sólido, obtenido unas veces en forma de agujas y otras en forma de polvo, de color rosa rojizo.

3.5.- CARACTERIZACION DE LAS DISTINTAS FASES SOLIDAS OBTENIDAS

La caracterización de las fases sólidas obtenidas por reacción entre los derivados pirimidínicos utilizados y los iones Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) se ha realizado mediante la utilización de las siguientes técnicas:

3.5.1.- Análisis químico

La determinación de C, H y N en los sólidos obtenidos se ha efectuado mediante microanálisis. El contenido en plata se determinó por el método de Volhard (47) y el cinc, el cadmio y el mercurio, por espectrofotometría de absorción atómica.

3.5.2.- Espectroscopía de reflectancia difusa

Se ha registrado el espectro de reflectancia difusa de algunos de los complejos aislados. Las muestras se prepararon en forma de pastilla, en la que se dispersaron $5 \cdot 10^{-4}$ moles de compuesto y se completó hasta 3 g con BaSO₄. El intervalo registrado en todos los casos fue el comprendido entre 200 y 750 nm.

3.5.3.- Espectroscopía ultravioleta-visible

En el caso de los compuestos en los que no se pudo registrar el espectro de reflectancia difusa, se ha obtenido

do el espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible de disoluciones acuosas de los mismos. En la zona del ultravioleta se han empleado disoluciones $5 \cdot 10^{-5}$ M de los correspondientes complejos. El intervalo de longitudes de onda explorado ha sido el comprendido entre 190 y 400 nm. Para registrar el espectro electrónico en la zona del visible se utilizaron disoluciones saturadas de los complejos y el intervalo estudiado ha sido entre 400 y 750 nm.

3.5.4.- Espectroscopía infrarroja

Para obtener el espectro infrarrojo de los compuestos objeto de nuestro estudio se prepararon pastillas, a partir de nuestros sólidos finamente pulverizados con KBr. La zona explorada fue, en todos los casos, la comprendida entre 200 y 4000 cm^{-1} . Asimismo, se obtuvo el espectro entre 650 y 200 cm^{-1} , utilizando como medio dispersante polietileno.

3.5.5.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros ^1H -R.M.N. de los compuestos aislados se han registrado en la forma descrita en 3.1.4. Debido a su insolubilidad en DMSO-d_6 , en D_2O y en Cl_3CD , que fueron los tres disolventes ensayados, no se pudo obtener el espectro de los compuestos AgC , $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.5.6.- Estudio térmico

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. de los sólidos en estudio fueron registrados en atmósfera estática de aire, excepto los correspondientes a los compuestos de mercurio, en que se utilizó un flujo de 100 ml. min^{-1} de nitrógeno. Los intervalos de temperatura investigados, las velocidades de calentamiento y las cantidades de muestra son los indicados en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 : Parámetros de barrido y cantidades de muestra en los A.T.G..

Compuesto	peso (mg)	T _i (°C)	T _f (°C)	velocidad (°C/min)
AgA.H ₂ O	5,491	40	680	10
AgB.H ₂ O	8,737	"	700	"
AgC	7,839	35	675	"
AgD	4,824	40	700	"
ZnA ₂ .2H ₂ O	5,861	"	850	"
ZnB ₂ .4H ₂ O	11,260	35	700	5
ZnC ₂ .4H ₂ O	6,398	"	750	"
ZnC ₂ .3H ₂ O	8,106	40	800	10
CdA ₂ .3H ₂ O	5,746	35	850	"
CdB ₂ .2H ₂ O	5,201	40	800	"
CdB ₂	4,350	35	750	"
Cl ₂ Cd(CH) ₂ .2H ₂ O	4,095	45	925	"
Cl ₆ Hg ₃ (AH) ₄	6,798	35	700	"
Cl ₂ Hg(BH) ₂ .2H ₂ O	9,831	"	650	"
Cl ₂ Hg(BH) ₂ .H ₂ O	7,076	30	625	"
HgC ₂ .2H ₂ O	6,610	35	750	"
Cl ₁₆ Hg ₈ (CH) ₃	13,721	"	650	"

Tabla 3.2 : C.D.S.: Parámetros de barrido y cantidades de muestra.

Compuesto	peso (mg)	T_i (°C)	T_f (°C)	velocidad (°C/min)
AgA.H ₂ O	3,566	50	550	5
AgB.H ₂ O	3,665	"	"	"
AgC	4,383	"	"	"
AgD	1,773	"	"	"
ZnA ₂ .2H ₂ O	3,330	"	"	"
ZnB ₂ .4H ₂ O	3,782	"	"	"
ZnC ₂ .4H ₂ O	5,006	35	"	"
ZnC ₂ .3H ₂ O	3,921	50	"	"
CdA ₂ .3H ₂ O	6,214	"	"	"
CdB ₂ .2H ₂ O	3,400	45	525	"
CdB ₂	5,560	50	550	"
Cl ₂ Cd(CH) ₂ .2H ₂ O	3,479	40	"	"
Cl ₆ Hg ₃ (AH) ₄	3,950	50	350	"
Cl ₂ Hg(BH) ₂ .2H ₂ O	5,239	"	300	"
Cl ₂ Hg(BH) ₂ .H ₂ O	5,860	"	"	"
HgC ₂ .2H ₂ O	3,714	"	"	"
Cl ₁₆ Hg ₈ (CH) ₃	4,805	35	500	"

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

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

4.1.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE HIDROLISIS DE LA 4-AMINO-1,6-DIHIDRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO PIRIMIDINA (EH)

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.1, se han obtenido los datos cinéticos a cuatro temperaturas diferentes, los cuales aparecen en la Tabla 4.1. Dichos datos se han representado en la Figura 4.1. A partir de éstos, y siguiendo el método integral (48), se han obtenido los valores correspondientes para el orden de reacción, así como las constantes de velocidad específica, a las diversas temperaturas de trabajo, para el proceso hidrolítico estudiado.

4.2.- CARACTERIZACION DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS DEL EH

Para la caracterización de las agujas amarillas que se obtienen en la reacción de hidrólisis del EH, producto al que denominamos BH, se procedió, según se indicó en 3.2, habiéndose obtenido los siguientes resultados:

4.2.1.- Análisis químico

C.....	35,3%
H.....	3,4%
N.....	32,5%
O (diferencia).	28,8%

El análisis calculado para $C_5H_6N_4O_3$, es decir, BH, es el siguiente:

C.....	35,29%
H.....	3,52%
N.....	32,94%
O.....	28,25%

4.2.2.- Estudio espectroscópico y térmico

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas espectroscópicas (I.R., UV-Visible, 1H -R.M.N.) y métodos térmicos (A.T.G. y C.D.S.) para el nuevo producto sintetizado son los que se muestran en la Figura 4.2.

4.2.3.- Determinación de la constante de disociación ácida

Para la determinación de la constante de disociación ácida del BH se procedió al registro, a las temperaturas de 25, 30, 40 y 50°C, de las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas $2 \cdot 10^{-4}$ M en BH y fuerza iónica

0,1 M en KNO_3 , según se indicó en 3.2.6.

A partir de estas curvas (Figura 4.3) hemos obtenido los datos indicados en la Tabla 4.2, en la que se incluyen, asimismo, los valores obtenidos al aplicar el método de Bjerrum a dichas curvas y donde a representa moles de base añadida por mol de ácido. La representación de pH en función de \bar{n} (Figura 4.4) ha permitido obtener los valores de la constante de disociación a las temperaturas de trabajo (Tabla 4.3).

4.3.- EFECTO DE LA FUERZA IONICA SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DETECTADOS EN LOS SISTEMAS M^{n+} /LIGANDO, EN DISOLUCION ACUOSA

Según se indicó en el apartado 3.3, se han registrado las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones acuosas que contenían ión metálico y derivado pirimidínico en relación molar 1/1 y fuerza iónica variable.

La aplicación del método de Bjerrum (46) a dichas curvas ha permitido obtener los resultados que se indican en las Tablas 4.4 a 4.15. Estos datos, representados en la forma pA en función de \bar{n} (Figuras 4.5 a 4.10), han conducido a la obtención de las constantes de estabilidad. Los valores de dichas constantes se encuentran agrupados en las Tablas 4.16 a 4.18.

4.4.- CARACTERIZACION DE LAS DISTINTAS FASES SOLIDAS OBTENIDAS

Procedemos, a continuación, a dar los resultados obtenidos por aplicación de las técnicas expuestas en el apartado 3.5 a los diversos compuestos sólidos obtenidos.

Los análisis químicos encontrados, así como los calculados, para los diversos sólidos aislados se han recogido en la Tabla 4.19.

Los espectros I.R., visible, ultravioleta y de resonancia magnética nuclear de protón, así como los diagramas de A.T.G. y C.D.S. se encuentran agrupados, para cada uno de los sólidos aislados, en las figuras que enumeramos a continuación:

AgA.H ₂ O.....	Figura 4.11
AgB.H ₂ O.....	" 4.12
AgC.....	" 4.13
AgD.....	" 4.14
ZnA ₂ .2H ₂ O.....	" 4.15
ZnB ₂ .4H ₂ O.....	" 4.16
ZnC ₂ .4H ₂ O.....	" 4.17
ZnC ₂ .3H ₂ O.....	" 4.18
CdA ₂ .3H ₂ O.....	" 4.19
CdB ₂ .2H ₂ O.....	" 4.20
CdB ₂	" 4.21
Cl ₂ Cd(CH) ₂ .2H ₂ O.....	" 4.22

$\text{Cl}_6\text{Hg}_3(\text{AH})_4$	Figura 4.23
$\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	" 4.24
$\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	" 4.25
$\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	" 4.26
$\text{Cl}_{16}\text{Hg}_8(\text{CH})_3$	" 4.27

Como ya se indicó en el apartado 3.5.5, en el caso de los compuestos AgC , $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, los espectros de ^1H -R.M.N. no pudieron ser obtenidos a causa de la insolubilidad de los mismos.

Tabla 4.1 : Variación de la absorbancia con el tiempo en el proceso de hidrólisis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH).

T = 333 K

t(hr)	Ax10 ³	- ln A/A ₀
0	130	0'00
9	124	0'05
22	115	0'12
33	109	0'18
46	102	0'24
57	98	0'28
70	91	0'36
82	88	0'39
94	84	0'44
105	79	0'50

T = 343 K

t(hr)	Ax10 ³	- ln A/A ₀
0	130	0'00
11	111	0'16
24	100	0'26
35	88	0'39
49	80	0'49
59	74	0'56
72	67	0'66
83	60	0'77

T = 348 K

t(hr)	Ax10 ³	- ln A/A ₀
0	130	0'00
11	103	0'23
24	87	0'40
36	75	0'55
49	66	0'68
59	61	0'76
72	52	0'92

T = 353 K

t(hr)	Ax10 ³	- ln A/A ₀
0	130	0'00
11	101	0'25
24	83	0'45
36	63	0'72
49	51	0'93

Tabla 4.2 : Aplicación del método de Bjerrum a las curvas de valoración potenciométrica de BH.

a	25°C		30°C		40°C		50°C	
	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}	pH	\bar{n}
0'000	4'76	0'905	4'74	0'900	4'65	0'877	4'65	0'877
0'099	4'91	0'834	4'88	0'830	4'80	0'815	4'78	0'811
0'198	5'07	0'757	5'03	0'753	4'96	0'744	4'93	0'739
0'297	5'18	0'662	5'16	0'668	5'11	0'663	5'08	0'660
0'396	5'36	0'584	5'33	0'582	5'28	0'579	5'23	0'575
0'495	5'52	0'493	5'50	0'492	5'46	0'491	5'41	0'488
0'594	5'72	0'401	5'70	0'401	5'68	0'400	5'62	0'399
0'693	5'98	0'308	5'95	0'308	5'93	0'307	5'91	0'307
0'792	6'33	0'213	6'30	0'213	6'26	0'213	6'36	0'214
0'891	7'05	0'118	6'95	0'118	6'88	0'118	7'34	0'124
0'990	8'26	0'028	8'10	0'028	7'80	0'028	8'15	0'061
1'089	8'80	-	8'68	-	8'43	-	8'52	-

Tabla 4.3 : Valores de la constante de disociación ácida de BH, a diferentes temperaturas.

T(°C)	pK _a	K _a (mol.l ⁻¹)
25	5'50	3'16.10 ⁻⁶
30	5'48	3'31.10 ⁻⁶
40	5'43	3'72.10 ⁻⁶
50	5'38	4'17.10 ⁻⁶

Tabla 4.4 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Ag(I)/CH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'85	6'29	0'005
0'122	6'01	6'19	0'124
0'244	6'11	6'15	0'245
0'366	6'22	6'12	0'365
0'488	6'35	6'09	0'486
0'610	6'49	6'06	0'607
0'732	6'66	6'06	0'728
0'854	6'86	6'12	0'850
0'976	7'11	6'65	0'974

I = 0'02 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'93	6'21	0'003
0'122	6'09	6'11	0'122
0'244	6'20	6'06	0'243
0'366	6'32	6'02	0'364
0'488	6'45	5'98	0'484
0'610	6'59	5'96	0'606
0'732	6'76	5'96	0'727
0'854	6'96	6'02	0'849
0'976	7'19	6'56	0'974

I = 0'04 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'88	6'26	0'004
0'122	6'09	6'11	0'122
0'244	6'19	6'07	0'243
0'366	6'30	6'04	0'364
0'488	6'42	6'01	0'485
0'610	6'56	5'99	0'606
0'732	6'71	6'01	0'728
0'854	6'88	6'10	0'850
0'976	7'10	6'66	0'974

I = 0'06 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'91	6'23	0'004
0'122	6'11	6'09	0'122
0'244	6'22	6'04	0'243
0'366	6'34	6'00	0'363
0'488	6'46	5'97	0'484
0'610	6'59	5'96	0'606
0'732	6'74	5'98	0'727
0'854	6'91	6'07	0'850
0'976	7'12	6'64	0'974

Tabla 4.4 (continuación)

I = 0'10 M				I = 0'20 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'03	6'11	0'001	0'000	6'04	6'10	0'001
0'122	6'18	6'02	0'121	0'122	6'23	5'97	0'120
0'244	6'29	5'97	0'241	0'244	6'32	5'94	0'241
0'366	6'39	5'95	0'362	0'366	6'43	5'91	0'362
0'488	6'52	5'91	0'483	0'488	6'54	5'89	0'483
0'610	6'65	5'90	0'604	0'610	6'67	5'88	0'604
0'732	6'81	5'91	0'726	0'732	6'81	5'91	0'726
0'854	6'98	6'00	0'849	0'854	6'98	6'00	0'849
0'976	7'20	6'55	0'974	0'976	7'17	6'58	0'974

I = 0'30 M				I = 0'40 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'15	5'99	-	0'000	6'17	5'97	-
0'122	6'28	5'92	0'119	0'122	6'32	5'88	0'118
0'244	6'38	5'88	0'240	0'244	6'41	5'85	0'239
0'366	6'49	5'85	0'360	0'366	6'52	5'82	0'360
0'488	6'61	5'82	0'481	0'488	6'64	5'79	0'481
0'610	6'75	5'80	0'603	0'610	6'77	5'78	0'602
0'732	6'91	5'81	0'724	0'732	6'92	5'80	0'724
0'854	7'08	5'90	0'847	0'854	7'09	5'89	0'847
0'976	7'29	6'46	0'973	0'976	7'29	6'46	0'973

I = 0'50 M			
a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'12	6'02	-
0'128	6'41	5'79	0'122
0'256	6'50	5'77	0'249
0'385	6'60	5'75	0'377
0'513	6'72	5'74	0'504
0'641	6'85	5'74	0'632
0'769	7'00	5'78	0'761
0'897	7'16	5'97	0'892
1'026	7'36	-	-

Tabla 4.5 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Zn(II)/CH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'02	6'12	0'001	0'000	6'07	6'07	-
0'122	6'64	5'56	0'109	0'122	6'90	5'30	0'097
0'244	7'01	5'25	0'216	0'244	7'25	5'01	0'195
0'366	7'28	5'06	0'321	0'366	7'49	4'85	0'293
0'488	7'48	4'95	0'430	0'488	7'68	4'75	0'396
0'610	7'64	4'91	0'546	0'610	7'84	4'71	0'508
0'732	7'79	4'92	0'668	0'732	7'97	4'74	0'635
0'854	7'90	5'07	0'807	0'854	8'07	4'89	0'784
0'976	7'99	5'70	0'961	0'976	8'14	5'52	0'954

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'40	5'74	-	0'000	6'43	5'71	-
0'122	7'02	5'18	0'089	0'122	7'08	5'12	0'084
0'244	7'36	4'90	0'180	0'244	7'39	4'87	0'176
0'366	7'60	4'74	0'272	0'366	7'61	4'73	0'270
0'488	7'78	4'65	0'372	0'488	7'80	4'63	0'367
0'610	7'93	4'62	0'484	0'610	7'94	4'61	0'481
0'732	8'07	4'64	0'610	0'732	8'06	4'65	0'612
0'854	8'16	4'80	0'767	0'854	8'14	4'82	0'771
0'976	8'23	5'41	0'948	0'976	8'22	5'42	0'949

Tabla 4.5 (continuación)

I = 0'10 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'64	5'50	-
0'128	7'24	4'96	0'073
0'256	7'55	4'72	0'159
0'385	7'78	4'57	0'247
0'513	7'95	4'50	0'350
0'641	8'11	4'47	0'464
0'769	8'23	4'54	0'614
0'897	8'32	4'77	0'803
1'026	8'38	-	-

I = 0'20 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'60	5'54	-
0'122	7'20	5'00	0'071
0'244	7'52	4'74	0'151
0'366	7'74	4'60	0'236
0'488	7'91	4'52	0'332
0'610	8'06	4'49	0'440
0'732	8'18	4'52	0'573
0'854	8'28	4'67	0'737
0'976	8'35	5'25	0'937

I = 0'30 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'49	5'65	-
0'122	7'09	5'11	0'083
0'244	7'45	4'81	0'165
0'366	7'70	4'64	0'248
0'488	7'88	4'55	0'342
0'610	8'04	4'51	0'447
0'732	8'18	4'52	0'573
0'854	8'29	4'66	0'735
0'976	8'37	5'23	0'935

I = 0'40 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'59	5'55	-
0'122	7'16	5'04	0'076
0'244	7'49	4'77	0'158
0'366	7'73	4'61	0'239
0'488	7'92	4'51	0'328
0'610	8'07	4'48	0'436
0'732	8'21	4'49	0'562
0'854	8'30	4'65	0'732
0'976	8'39	5'20	0'932

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'35	5'79	-
0'128	7'02	5'18	0'095
0'256	7'43	4'84	0'183
0'385	7'69	4'66	0'273
0'513	7'90	4'55	0'368
0'641	8'06	4'52	0'484
0'769	8'21	4'56	0'621
0'897	8'33	4'76	0'800
1'026	8'42	-	-

Tabla 4.6 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Cd(II)/CH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'49	5'65	-	0'000	6'91	5'23	-
0'096	7'28	4'90	0'033	0'096	7'65	4'53	-
0'192	7'64	4'59	0'062	0'192	7'84	4'39	-
0'288	7'89	4'40	0'083	0'288	8'07	4'22	-
0'385	8'09	4'26	0'102	0'385	8'27	4'08	-
0'481	8'25	4'17	0'132	0'481	8'43	3'99	-
0'577	8'41	4'10	0'159	0'577	8'59	3'91	-
0'673	8'56	4'05	0'203	0'673	8'75	3'85	-
0'769	8'70	4'04	0'283	0'769	8'91	3'81	-
0'865	8'83	4'10	0'426	0'865	9'04	3'84	0'074
0'962	8'96	4'28	0'650	0'962	9'15	3'98	0'359
1'058	9'08	-	-	1'058	9'23	4'57	0'842

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'65	5'49	-	0'000	6'72	5'42	-
0'096	7'31	4'87	0'028	0'096	7'35	4'83	0'022
0'192	7'66	4'57	0'056	0'192	7'67	4'56	0'053
0'288	7'91	4'38	0'074	0'288	7'91	4'38	0'074
0'385	8'09	4'26	0'102	0'385	8'09	4'26	0'102
0'481	8'25	4'17	0'132	0'481	8'25	4'17	0'132
0'577	8'40	4'11	0'169	0'577	8'40	4'11	0'169
0'673	8'54	4'07	0'225	0'673	8'55	4'06	0'214
0'769	8'69	4'05	0'295	0'769	8'69	4'05	0'295
0'865	8'84	4'08	0'414	0'865	8'84	4'08	0'414
0'962	8'97	4'26	0'639	0'962	8'98	4'25	0'628
1'058	9'09	7'07	0'999	1'058	9'11	5'59	0'984

Tabla 4.6 (continuación)

I = 0'10 M				I = 0'20 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'61	5'53	-	0'000	6'81	5'33	-
0'096	7'20	4'98	0'044	0'096	7'34	4'84	0'024
0'192	7'57	4'66	0'082	0'192	7'67	4'56	0'053
0'288	7'83	4'46	0'110	0'288	7'89	4'40	0'083
0'385	8'02	4'33	0'144	0'385	8'08	4'27	0'108
0'481	8'18	4'24	0'185	0'481	8'24	4'18	0'140
0'577	8'34	4'17	0'223	0'577	8'39	4'12	0'178
0'673	8'49	4'12	0'276	0'673	8'54	4'07	0'225
0'769	8'63	4'12	0'361	0'769	8'68	4'06	0'307
0'865	8'77	4'17	0'491	0'865	8'83	4'10	0'426
0'962	8'91	4'35	0'698	0'962	8'97	4'26	0'639
1'058	9'06	-	-	1'058	9'12	5'40	0'976

I = 0'30 M				I = 0'40 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'67	5'47	-	0'000	6'68	5'46	-
0'096	7'29	4'89	0'032	0'096	7'23	4'95	0'040
0'192	7'61	4'62	0'071	0'192	7'59	4'64	0'076
0'288	7'85	4'44	0'102	0'288	7'84	4'45	0'106
0'385	8'04	4'31	0'133	0'385	8'03	4'32	0'138
0'481	8'21	4'21	0'163	0'481	8'20	4'22	0'171
0'577	8'36	4'15	0'206	0'577	8'36	4'15	0'206
0'673	8'50	4'11	0'266	0'673	8'50	4'11	0'266
0'769	8'64	4'11	0'351	0'769	8'65	4'10	0'340
0'865	8'78	4'16	0'481	0'865	8'78	4'16	0'481
0'962	8'92	4'34	0'689	0'962	8'93	4'32	0'680
1'058	9'07	-	-	1'058	9'05	-	-

Tabla 4.6 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'83	5'31	-
0'096	7'36	4'82	0'020
0'192	7'67	4'56	0'053
0'288	7'90	4'39	0'079
0'385	8'09	4'26	0'102
0'481	8'25	4'17	0'132
0'577	8'40	4'11	0'169
0'673	8'55	4'06	0'214
0'769	8'68	4'06	0'307
0'865	8'83	4'10	0'426
0'962	8'98	4'25	0'628
1'058	9'11	5'89	0'992
1'154	9'25	-	-

Tabla 4.7 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Hg(II)/CH, a distintos valores de la fuerza iónica (KCl).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'73	6'41	0'008	0'000	5'79	6'35	0'007
0'088	6'18	6'00	0'086	0'088	6'47	5'71	0'080
0'175	6'43	5'80	0'169	0'175	6'80	5'42	0'157
0'263	6'63	5'64	0'253	0'263	7'02	5'25	0'235
0'351	6'77	5'56	0'338	0'351	7'19	5'14	0'314
0'439	6'91	5'48	0'422	0'439	7'33	5'06	0'394
0'526	7'03	5'44	0'508	0'526	7'46	5'01	0'475
0'614	7'15	5'41	0'594	0'614	7'59	4'97	0'558
0'702	7'26	5'41	0'681	0'702	7'70	4'97	0'645
0'789	7'36	5'46	0'771	0'789	7'81	5'01	0'737
0'877	7'46	5'59	0'863	0'877	7'92	5'13	0'835
0'965	7'56	6'02	0'959	0'965	8'02	5'53	0'945

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'51	6'64	0'016	0'000	6'50	5'64	-
0'088	6'38	5'80	0'082	0'088	6'92	5'26	0'060
0'175	6'80	5'42	0'157	0'175	7'19	5'03	0'129
0'263	7'06	5'21	0'232	0'263	7'38	4'89	0'198
0'351	7'24	5'09	0'309	0'351	7'53	4'80	0'269
0'439	7'40	4'99	0'386	0'439	7'67	4'72	0'341
0'526	7'54	4'93	0'465	0'526	7'79	4'68	0'417
0'614	7'65	4'91	0'549	0'614	7'90	4'65	0'498
0'702	7'76	4'91	0'636	0'702	8'00	4'66	0'587
0'789	7'87	4'95	0'729	0'789	8'12	4'69	0'680
0'877	7'97	5'07	0'830	0'877	8'20	4'83	0'795
0'965	8'06	5'48	0'943	0'965	8'28	5'22	0'926

Tabla 4.7 (continuación)

I = 0'10 M				I = 0'20 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'66	6'48	0'010	0'000	6'30	5'84	-
0'088	6'61	5'57	0'075	0'088	6'98	5'20	0'056
0'175	7'09	5'13	0'138	0'175	7'36	4'86	0'106
0'263	7'35	4'92	0'202	0'263	7'61	4'66	0'152
0'351	7'56	4'77	0'264	0'351	7'80	4'53	0'199
0'439	7'72	4'67	0'329	0'439	7'96	4'43	0'247
0'526	7'85	4'62	0'401	0'526	8'09	4'37	0'307
0'614	7'97	4'58	0'478	0'614	8'22	4'33	0'369
0'702	8'08	4'58	0'564	0'702	8'34	4'32	0'447
0'789	8'18	4'63	0'663	0'789	8'45	4'35	0'547
0'877	8'28	4'75	0'777	0'877	8'57	4'43	0'671
0'965	8'38	5'10	0'913	0'965	8'67	4'72	0'846

I = 0'30 M				I = 0'40 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'92	6'22	0'004	0'000	5'86	6'28	0'005
0'088	6'82	5'36	0'066	0'088	6'74	5'44	0'070
0'175	7'30	4'92	0'115	0'175	7'27	4'95	0'119
0'263	7'58	4'69	0'160	0'263	7'61	4'66	0'152
0'351	7'79	4'54	0'202	0'351	7'85	4'48	0'180
0'439	7'96	4'43	0'247	0'439	8'02	4'37	0'219
0'526	8'11	4'35	0'296	0'526	8'19	4'27	0'249
0'614	8'25	4'30	0'351	0'614	8'35	4'20	0'282
0'702	8'38	4'28	0'421	0'702	8'48	4'17	0'345
0'789	8'51	4'28	0'509	0'789	8'63	4'15	0'413
0'877	8'63	4'36	0'636	0'877	8'77	4'20	0'528
0'965	8'76	4'60	0'808	0'965	8'91	4'37	0'711

Tabla 4.7 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'06	6'08	0'001
0'088	6'86	5'32	0'064
0'175	7'33	4'89	0'111
0'263	7'61	4'66	0'152
0'351	7'82	4'51	0'192
0'439	7'99	4'40	0'233
0'526	8'14	4'32	0'279
0'614	8'29	4'26	0'325
0'702	8'43	4'22	0'386
0'789	8'58	4'21	0'457
0'877	8'72	4'26	0'572
0'965	8'87	4'43	0'742

Tabla 4.8 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Ag(I)/DH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'40	6'65	0'021	0'000	5'14	6'92	0'039
0'094	6'74	5'34	0'072	0'094	6'14	5'94	0'093
0'189	7'43	4'70	0'088	0'189	7'01	5'12	0'151
0'283	7'77	4'41	0'087	0'283	7'52	4'67	0'173
0'377	8'00	4'25	0'086	0'377	7'82	4'43	0'186
0'472	8'19	4'12	0'086	0'472	8'03	4'29	0'206
0'566	8'36	4'04	0'090	0'566	8'21	4'19	0'231
0'660	8'51	3'99	0'121	0'660	8'37	4'13	0'274
0'755	8'66	3'96	0'177	0'755	8'52	4'11	0'345
0'849	8'81	3'98	0'284	0'849	8'66	4'15	0'468
0'943	8'99	4'05	0'440	0'943	8'81	4'30	0'657
1'038	9'16	4'41	0'771	1'038	8'97	5'29	0'968

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'75	6'29	0'007	0'000	5'03	7'03	0'051
0'094	6'88	5'20	0'063	0'094	6'05	6'04	0'095
0'189	7'49	4'64	0'073	0'189	7'03	5'10	0'149
0'283	7'82	4'36	0'063	0'283	7'56	4'63	0'162
0'377	8'04	4'20	0'058	0'377	7'87	4'38	0'162
0'472	8'23	4'08	0'048	0'472	8'09	4'23	0'166
0'566	8'40	4'00	0'043	0'566	8'26	4'14	0'190
0'660	8'55	3'94	0'066	0'660	8'42	4'08	0'225
0'755	8'71	3'91	0'100	0'755	8'58	4'05	0'280
0'849	8'87	3'91	0'186	0'849	8'73	4'07	0'392
0'943	9'03	3'99	0'370	0'943	8'88	4'20	0'588
1'038	9'20	4'28	0'697	1'038	9'04	4'87	0'917

Tabla 4.8 (continuación)

I = 0'10 M				I = 0'20 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'71	6'33	0'008	0'000	5'79	6'25	0'006
0'094	6'88	5'20	0'063	0'094	6'82	5'26	0'068
0'189	7'51	4'62	0'067	0'189	7'50	4'63	0'070
0'283	7'84	4'34	0'052	0'283	7'83	4'35	0'058
0'377	8'07	4'17	0'035	0'377	8'07	4'17	0'035
0'472	8'25	4'06	0'028	0'472	8'25	4'06	0'028
0'566	8'42	3'97	0'018	0'566	8'42	3'97	0'018
0'660	8'58	3'91	0'022	0'660	8'57	3'92	0'037
0'755	8'73	3'88	0'066	0'755	8'73	3'88	0'066
0'849	8'89	3'88	0'149	0'849	8'88	3'90	0'167
0'943	9'06	3'94	0'310	0'943	9'04	3'97	0'351
1'038	9'22	4'22	0'655	1'038	9'21	4'25	0'677

I = 0'30 M				I = 0'40 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'77	6'27	0'007	0'000	4'92	7'15	0'066
0'094	6'84	5'24	0'066	0'094	5'77	6'32	0'101
0'189	7'49	4'64	0'073	0'189	6'86	5'27	0'162
0'283	7'84	4'34	0'052	0'283	7'54	4'65	0'168
0'377	8'07	4'17	0'035	0'377	7'88	4'37	0'157
0'472	8'26	4'05	0'017	0'472	8'11	4'21	0'151
0'566	8'43	3'96	0'004	0'566	8'31	4'09	0'143
0'660	8'58	3'91	0'022	0'660	8'48	4'02	0'158
0'755	8'73	3'88	0'066	0'755	8'64	3'98	0'204
0'849	8'89	3'88	0'149	0'849	8'79	4'00	0'314
0'943	9'05	3'96	0'331	0'943	8'94	4'12	0'515
1'038	9'21	4'25	0'677	1'038	9'10	4'62	0'856

Tabla 4.8 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'20	6'85	0'034
0'094	6'20	5'88	0'091
0'189	7'17	4'96	0'134
0'283	7'67	4'51	0'127
0'377	7'96	4'29	0'112
0'472	8'18	4'13	0'095
0'566	8'35	4'05	0'101
0'660	8'52	3'97	0'108
0'755	8'67	3'95	0'162
0'849	8'82	3'97	0'269
0'943	8'97	4'08	0'472
1'038	9'11	4'58	0'843

Tabla 4.9 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Zn(II)/DH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'11	5'85	-	0'000	5'72	6'24	0'008
0'106	6'70	5'31	0'083	0'106	6'51	5'50	0'092
0'213	7'20	4'86	0'143	0'213	7'20	4'86	0'143
0'319	7'50	4'63	0'198	0'319	7'54	4'59	0'187
0'426	7'67	4'53	0'274	0'426	7'73	4'47	0'251
0'532	7'79	4'50	0'368	0'532	7'84	4'45	0'347
0'638	7'87	4'53	0'484	0'638	7'92	4'48	0'465
0'745	7'93	4'62	0'617	0'745	7'97	4'58	0'604
0'851	7'97	4'80	0'765	0'851	8'02	4'75	0'754
0'957	8'01	5'26	0'923	0'957	8'06	5'20	0'918
1'064	8'05	-	-	1'064	8'09	-	-

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'70	5'26	-	0'000	6'65	5'31	-
0'106	7'23	4'78	0'022	0'106	7'08	4'93	0'047
0'213	7'59	4'47	0'041	0'213	7'51	4'55	0'070
0'319	7'76	4'37	0'099	0'319	7'74	4'39	0'109
0'426	7'88	4'32	0'179	0'426	7'88	4'32	0'179
0'532	7'96	4'33	0'288	0'532	7'98	4'31	0'276
0'638	8'02	4'38	0'419	0'638	8'04	4'36	0'408
0'745	8'07	4'47	0'567	0'745	8'09	4'45	0'558
0'851	8'11	4'66	0'731	0'851	8'13	4'64	0'725
0'957	8'15	5'10	0'907	0'957	8'17	5'08	0'905
1'064	8'19	-	-	1'064	8'21	-	-

Tabla 4.9 (continuación)

I = 0'10 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'65	5'31	-
0'106	7'18	4'83	0'031
0'213	7'58	4'48	0'045
0'319	7'80	4'33	0'077
0'426	7'93	4'27	0'148
0'532	8'01	4'28	0'258
0'638	8'07	4'33	0'392
0'745	8'11	4'43	0'549
0'851	8'15	4'62	0'718
0'957	8'18	5'06	0'903
1'064	8'22	-	-

I = 0'20 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'90	6'06	0'003
0'106	6'68	5'33	0'084
0'213	7'33	4'73	0'119
0'319	7'65	4'48	0'148
0'426	7'84	4'36	0'201
0'532	7'97	4'32	0'282
0'638	8'06	4'34	0'397
0'745	8'11	4'43	0'549
0'851	8'16	4'60	0'715
0'957	8'20	5'04	0'900
1'064	8'24	-	-

I = 0'30 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'48	6'49	0'017
0'106	5'95	6'06	0'108
0'213	6'87	5'19	0'181
0'319	7'38	4'75	0'228
0'426	7'70	4'50	0'263
0'532	7'90	4'39	0'320
0'638	8'05	4'35	0'403
0'745	8'12	4'42	0'544
0'851	8'15	4'62	0'718
0'957	8'19	5'05	0'902
1'064	8'25	-	-

I = 0'40 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'40	5'56	-
0'106	7'00	5'01	0'057
0'213	7'48	4'58	0'080
0'319	7'76	4'37	0'099
0'426	7'93	4'27	0'148
0'532	8'03	4'26	0'245
0'638	8'06	4'34	0'397
0'745	8'12	4'42	0'544
0'851	8'15	4'62	0'718
0'957	8'24	4'99	0'894
1'064	8'27	-	-

Tabla 4.9 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'71	5'25	-
0'106	7'21	4'80	0'026
0'213	7'58	4'48	0'045
0'319	7'81	4'32	0'072
0'426	7'95	4'25	0'135
0'532	8'03	4'26	0'245
0'638	8'07	4'33	0'392
0'745	8'10	4'44	0'554
0'851	8'12	4'65	0'728
0'957	8'16	5'09	0'906
1'064	8'18	-	-

Tabla 4.10 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Cd(II)/DH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'12	6'94	0'041	0'000	6'06	5'98	-
0'094	6'36	5'72	0'087	0'094	7'01	5'07	0'052
0'189	7'23	4'90	0'125	0'189	7'53	4'60	0'061
0'283	7'64	4'55	0'138	0'283	7'83	4'35	0'058
0'377	7'89	4'36	0'152	0'377	8'04	4'20	0'058
0'472	8'09	4'23	0'166	0'472	8'22	4'09	0'058
0'566	8'26	4'14	0'190	0'566	8'38	4'02	0'067
0'660	8'41	4'09	0'236	0'660	8'53	3'96	0'094
0'755	8'55	4'08	0'314	0'755	8'66	3'96	0'177
0'849	8'69	4'12	0'437	0'849	8'80	3'99	0'299
0'943	8'83	4'27	0'639	0'943	8'94	4'12	0'515
1'038	8'96	5'38	0'974	1'038	9'07	4'74	0'889

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'89	6'15	0'004	0'000	5'13	6'93	0'040
0'094	6'61	5'47	0'079	0'094	6'16	5'92	0'092
0'189	7'19	4'94	0'131	0'189	7'09	5'04	0'143
0'283	7'58	4'61	0'157	0'283	7'58	4'61	0'157
0'377	7'84	4'41	0'176	0'377	7'86	4'39	0'167
0'472	8'04	4'28	0'199	0'472	8'08	4'24	0'173
0'566	8'21	4'19	0'231	0'566	8'25	4'15	0'198
0'660	8'35	4'15	0'292	0'660	8'41	4'09	0'236
0'755	8'49	4'14	0'374	0'755	8'55	4'08	0'314
0'849	8'61	4'21	0'514	0'849	8'69	4'12	0'437
0'943	8'74	4'39	0'711	0'943	8'82	4'29	0'648
1'038	8'86	-	-	1'038	8'96	5'38	0'974

Tabla 4.10 (continuación)

I = 0'10 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'86	6'18	0'004
0'094	6'89	5'19	0'063
0'189	7'48	4'65	0'075
0'283	7'81	4'37	0'068
0'377	8'03	4'21	0'065
0'472	8'22	4'09	0'058
0'566	8'38	4'02	0'067
0'660	8'53	3'96	0'094
0'755	8'67	3'95	0'162
0'849	8'81	3'98	0'284
0'943	8'95	4'10	0'501
1'038	9'09	4'66	0'867

I = 0'20 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'91	6'13	0'003
0'094	6'65	5'43	0'077
0'189	7'30	4'83	0'114
0'283	7'68	4'50	0'124
0'377	7'93	4'32	0'130
0'472	8'12	4'20	0'144
0'566	8'28	4'12	0'172
0'660	8'43	4'07	0'215
0'755	8'57	4'06	0'292
0'849	8'70	4'11	0'426
0'943	8'84	4'26	0'630
1'038	8'97	5'29	0'968

I = 0'30 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'72	6'32	0'008
0'094	6'67	5'41	0'076
0'189	7'38	4'75	0'099
0'283	7'76	4'42	0'091
0'377	8'00	4'25	0'086
0'472	8'19	4'12	0'086
0'566	8'36	4'04	0'090
0'660	8'50	4'00	0'134
0'755	8'64	3'98	0'204
0'849	8'78	4'01	0'328
0'943	8'92	4'15	0'541
1'038	9'06	4'78	0'899

I = 0'40 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'92	7'15	0'066
0'094	5'73	6'36	0'102
0'189	6'78	5'35	0'167
0'283	7'45	4'74	0'189
0'377	7'82	4'43	0'186
0'472	8'06	4'26	0'186
0'566	8'24	4'16	0'207
0'660	8'40	4'10	0'245
0'755	8'55	4'08	0'314
0'849	8'69	4'12	0'437
0'943	8'83	4'27	0'639
1'038	8'96	5'38	0'974

Tabla 4.10 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'03	6'01	-
0'094	6'92	5'16	0'060
0'189	7'54	4'59	0'058
0'283	7'86	4'32	0'041
0'377	8'09	4'15	0'019
0'472	8'26	4'05	0'017
0'566	8'42	3'97	0'018
0'660	8'57	3'92	0'037
0'755	8'71	3'91	0'100
0'849	8'85	3'93	0'221
0'943	8'99	4'05	0'440
1'038	9'11	4'58	0'843

Tabla 4.11 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Hg(II)/DH, a distintos valores de la fuerza iónica (KCl).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'78	6'26	0'006	0'000	6'04	6'00	-
0'102	6'47	5'62	0'092	0'102	6'81	5'28	0'076
0'204	6'86	5'28	0'178	0'204	7'16	4'98	0'151
0'306	7'09	5'11	0'267	0'306	7'38	4'82	0'229
0'408	7'26	5'01	0'358	0'408	7'54	4'73	0'313
0'510	7'39	4'96	0'454	0'510	7'66	4'69	0'405
0'612	7'49	4'96	0'556	0'612	7'77	4'68	0'505
0'714	7'59	5'00	0'662	0'714	7'86	4'72	0'615
0'816	7'66	5'12	0'776	0'816	7'93	4'84	0'739
0'918	7'74	5'38	0'895	0'918	8'00	5'11	0'874
1'020	7'80	-	-	1'020	8'07	-	-

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'74	6'30	0'007	0'000	5'82	6'22	0'005
0'102	6'76	5'33	0'079	0'102	6'89	5'20	0'071
0'204	7'25	4'89	0'139	0'204	7'38	4'76	0'116
0'306	7'52	4'68	0'200	0'306	7'66	4'54	0'159
0'408	7'71	4'56	0'267	0'408	7'84	4'43	0'217
0'510	7'85	4'50	0'348	0'510	7'98	4'37	0'290
0'612	7'96	4'49	0'445	0'612	8'10	4'35	0'380
0'714	8'06	4'52	0'556	0'714	8'20	4'38	0'495
0'816	8'15	4'62	0'687	0'816	8'29	4'47	0'636
0'918	8'22	4'88	0'843	0'918	8'37	4'71	0'808
1'020	8'29	-	-	1'020	8'44	-	-

Tabla 4.11 (continuación)

I = 0'10 M				I = 0'20 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'23	6'82	0'032	0'000	4'82	7'26	0'083
0'102	6'41	5'68	0'094	0'102	5'59	6'50	0'115
0'204	7'23	4'91	0'142	0'204	6'81	5'33	0'181
0'306	7'61	4'59	0'175	0'306	7'45	4'75	0'216
0'408	7'85	4'42	0'212	0'408	7'78	4'49	0'242
0'510	8'02	4'33	0'269	0'510	8'01	4'34	0'274
0'612	8'16	4'29	0'345	0'612	8'18	4'27	0'332
0'714	8'28	4'30	0'449	0'714	8'33	4'24	0'416
0'816	8'39	4'37	0'586	0'816	8'47	4'28	0'536
0'918	8'48	4'59	0'772	0'918	8'59	4'46	0'723
1'020	8'56	-	-	1'020	8'70	5'86	0'990

I = 0'30 M				I = 0'40 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'98	6'06	0'001	0'000	4'82	7'26	0'083
0'102	7'08	5'01	0'053	0'102	5'57	6'52	0'115
0'204	7'60	4'54	0'057	0'204	6'70	5'44	0'187
0'306	7'89	4'31	0'055	0'306	7'44	4'76	0'218
0'408	8'11	4'16	0'050	0'408	7'80	4'47	0'234
0'510	8'28	4'07	0'057	0'510	8'05	4'30	0'251
0'612	8'43	4'01	0'108	0'612	8'24	4'21	0'290
0'714	8'58	3'98	0'169	0'714	8'40	4'17	0'361
0'816	8'71	4'02	0'306	0'816	8'56	4'18	0'467
0'918	8'84	4'15	0'526	0'918	8'70	4'33	0'654
1'020	8'97	4'71	0'877	1'020	8'85	5'09	0'946

Tabla 4.11 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	6'24	5'80	-
0'102	7'19	4'90	0'038
0'204	7'69	4'45	0'023
0'306	7'98	4'22	-
0'408	8'19	4'08	-
0'510	8'37	3'97	-
0'612	8'55	3'89	-
0'714	8'69	3'87	0'001
0'816	8'83	3'88	0'120
0'918	8'98	3'97	0'323
1'020	9'12	4'31	0'709
1'122	9'25	-	-

Tabla 4.12 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema $\text{Ag(I)}/\text{EH}$, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'85	8'48	0'077	0'000	4'86	8'47	0'076
0'098	5'58	7'77	0'112	0'098	5'43	7'92	0'118
0'196	6'59	6'80	0'197	0'196	6'48	6'91	0'197
0'294	7'46	5'99	0'288	0'294	7'38	6'07	0'289
0'392	8'32	5'19	0'350	0'392	8'29	5'22	0'353
0'490	8'77	4'80	0'383	0'490	8'81	4'76	0'372
0'588	8'95	4'70	0'445	0'588	9'02	4'62	0'418
0'686	9'05	4'69	0'530	0'686	9'13	4'60	0'495
0'784	9'15	4'70	0'618	0'784	9'24	4'59	0'573
0'882	9'26	4'74	0'704	0'882	9'35	4'61	0'652
0'980	9'36	4'84	0'799	0'980	9'46	4'66	0'732
1'078	9'46	5'09	0'901	1'078	9'56	4'78	0'823

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'32	7'99	0'026	0'000	4'89	8'44	0'071
0'098	6'06	7'28	0'103	0'098	5'47	7'88	0'117
0'196	6'88	6'51	0'195	0'196	6'56	6'83	0'197
0'294	7'67	5'78	0'284	0'294	7'38	6'07	0'289
0'392	8'54	4'96	0'321	0'392	8'43	5'08	0'338
0'490	8'91	4'65	0'340	0'490	8'91	4'65	0'340
0'588	9'03	4'61	0'413	0'588	9'06	4'57	0'400
0'686	9'12	4'61	0'500	0'686	9'15	4'57	0'485
0'784	9'22	4'62	0'584	0'784	9'26	4'57	0'561
0'882	9'33	4'64	0'665	0'882	9'36	4'59	0'645
0'980	9'43	4'71	0'755	0'980	9'46	4'66	0'732
1'078	9'52	4'90	0'858	1'078	9'56	4'78	0'823

Tabla 4.12 (continuación)

I = 0'10 M				I = 0'20 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'35	7'96	0'024	0'000	5'37	7'94	0'023
0'098	6'25	7'09	0'101	0'098	6'25	7'09	0'101
0'196	7'16	6'23	0'193	0'196	7'18	6'21	0'193
0'294	8'19	5'26	0'259	0'294	8'21	5'24	0'257
0'392	8'82	4'67	0'255	0'392	8'85	4'64	0'245
0'490	9'05	4'50	0'279	0'490	9'09	4'46	0'257
0'588	9'14	4'48	0'358	0'588	9'17	4'45	0'340
0'686	9'24	4'47	0'432	0'686	9'26	4'44	0'418
0'784	9'33	4'47	0'514	0'784	9'35	4'45	0'499
0'882	9'43	4'49	0'591	0'882	9'44	4'47	0'582
0'980	9'48	4'62	0'716	0'980	9'53	4'52	0'669
1'078	9'59	4'70	0'793	1'078	9'61	4'64	0'771

I = 0'30 M				I = 0'40 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'68	7'62	0'011	0'000	5'35	7'96	0'024
0'098	6'54	6'80	0'099	0'098	6'14	7'20	0'102
0'196	7'38	6'01	0'190	0'196	7'07	6'32	0'194
0'294	8'38	5'06	0'240	0'294	8'10	5'35	0'266
0'392	8'89	4'60	0'230	0'392	8'75	4'75	0'276
0'490	9'13	4'41	0'233	0'490	9'08	4'47	0'263
0'588	9'22	4'39	0'306	0'588	9'24	4'37	0'291
0'686	9'29	4'41	0'396	0'686	9'33	4'36	0'363
0'784	9'38	4'41	0'474	0'784	9'39	4'39	0'465
0'882	9'46	4'44	0'563	0'882	9'48	4'41	0'543
0'980	9'54	4'50	0'658	0'980	9'55	4'49	0'647
1'078	9'61	4'64	0'771	1'078	9'62	4'62	0'759

Tabla 4.12 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'34	7'97	0'025
0'098	6'12	7'22	0'102
0'196	7'08	6'31	0'194
0'294	8'10	5'35	0'266
0'392	8'75	4'75	0'276
0'490	9'07	4'48	0'268
0'588	9'24	4'37	0'291
0'686	9'32	4'37	0'372
0'784	9'39	4'39	0'465
0'882	9'47	4'43	0'554
0'980	9'54	4'50	0'658
1'078	9'61	4'64	0'771

Tabla 4.13 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Zn(II)/EH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'84	8'49	0'079	0'000	5'22	8'09	0'033
0'102	5'17	8'19	0'139	0'102	5'63	7'72	0'115
0'204	5'69	7'71	0'215	0'204	6'35	7'05	0'206
0'306	6'36	7'10	0'308	0'306	7'14	6'32	0'303
0'408	7'16	6'37	0'406	0'408	7'68	5'85	0'399
0'510	7'63	5'98	0'503	0'510	7'85	5'76	0'498
0'612	7'79	5'92	0'603	0'612	7'94	5'77	0'600
0'714	7'88	5'96	0'705	0'714	8'00	5'84	0'702
0'816	7'94	6'09	0'808	0'816	8'05	5'98	0'806
0'918	8'00	6'37	0'912	0'918	8'09	6'27	0'910
1'020	8'04	-	-	1'020	8'13	-	-

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'27	8'04	0'029	0'000	5'30	8'01	0'027
0'096	5'76	7'59	0'106	0'096	5'76	7'59	0'106
0'192	6'50	6'89	0'193	0'192	6'51	6'88	0'193
0'288	7'20	6'25	0'285	0'288	7'22	6'23	0'285
0'385	7'72	5'79	0'374	0'385	7'75	5'76	0'373
0'481	7'92	5'66	0'466	0'481	7'95	5'63	0'465
0'577	8'03	5'64	0'560	0'577	8'05	5'62	0'560
0'673	8'11	5'67	0'656	0'673	8'14	5'64	0'655
0'769	8'17	5'76	0'753	0'769	8'19	5'74	0'753
0'865	8'23	5'92	0'851	0'865	8'26	5'89	0'850
0'962	8'28	6'35	0'950	0'962	8'31	6'31	0'950

Tabla 4.13 (continuación)

I = 0'10 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'36	7'95	0'024
0'096	5'92	7'42	0'103
0'192	6'79	6'60	0'192
0'288	7'49	5'96	0'282
0'385	7'83	5'68	0'371
0'481	7'98	5'60	0'464
0'577	8'08	5'59	0'558
0'673	8'16	5'62	0'654
0'769	8'22	5'71	0'752
0'865	8'28	5'87	0'850
0'962	8'33	6'29	0'949

I = 0'20 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'50	7'80	0'017
0'102	6'00	7'35	0'107
0'204	6'72	6'68	0'204
0'306	7'46	6'00	0'300
0'408	7'90	5'63	0'393
0'510	8'06	5'55	0'491
0'612	8'14	5'57	0'592
0'714	8'20	5'64	0'695
0'816	8'25	5'77	0'799
0'918	8'29	6'06	0'905
1'020	8'33	-	-

I = 0'30 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'46	7'84	0'019
0'096	6'01	7'33	0'101
0'192	6'84	6'55	0'191
0'288	7'56	5'89	0'280
0'385	7'88	5'63	0'369
0'481	8'06	5'52	0'460
0'577	8'15	5'52	0'555
0'673	8'22	5'56	0'651
0'769	8'25	5'67	0'750
0'865	8'31	5'84	0'848
0'962	8'36	6'25	0'948

I = 0'40 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'82	7'48	0'008
0'096	6'50	6'84	0'097
0'192	7'26	6'13	0'188
0'288	7'80	5'65	0'274
0'385	8'02	5'49	0'363
0'481	8'13	5'45	0'457
0'577	8'20	5'47	0'552
0'673	8'26	5'52	0'649
0'769	8'30	5'62	0'748
0'865	8'34	5'80	0'847
0'962	8'38	6'23	0'947

Tabla 4.13 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'61	7'69	0'013
0'096	6'24	7'10	0'099
0'192	7'08	6'31	0'190
0'288	7'75	5'70	0'276
0'385	7'99	5'52	0'365
0'481	8'10	5'48	0'458
0'577	8'18	5'49	0'553
0'673	8'24	5'54	0'650
0'769	8'29	5'63	0'748
0'865	8'33	5'81	0'848
0'962	8'37	6'24	0'948

Tabla 4.14 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Cd(II)/EH, a distintos valores de la fuerza iónica (KNO_3).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'88	8'45	0'072	0'000	5'32	7'99	0'026
0'098	5'38	7'97	0'121	0'098	6'06	7'28	0'103
0'196	6'25	7'14	0'199	0'196	7'18	6'21	0'193
0'294	7'34	6'11	0'289	0'294	8'26	5'19	0'253
0'392	8'36	5'15	0'346	0'392	8'86	4'63	0'241
0'490	8'83	4'74	0'366	0'490	9'12	4'42	0'239
0'588	9'08	4'55	0'390	0'588	9'24	4'37	0'291
0'686	9'20	4'51	0'457	0'686	9'30	4'39	0'388
0'784	9'26	4'57	0'561	0'784	9'33	4'47	0'514
0'882	9'30	4'68	0'683	0'882	9'35	4'61	0'652
0'980	9'33	4'90	0'815	0'980	9'37	4'82	0'794
1'078	9'35	5'53	0'958	1'078	9'40	5'31	0'935

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'47	7'83	0'018	0'000	4'94	8'38	0'063
0'098	6'22	7'12	0'101	0'098	5'43	7'92	0'118
0'196	7'32	6'07	0'191	0'196	6'16	7'24	0'200
0'294	8'39	5'05	0'238	0'294	7'15	6'30	0'291
0'392	8'92	4'57	0'218	0'392	8'18	5'33	0'362
0'490	9'18	4'36	0'198	0'490	8'77	4'80	0'383
0'588	9'31	4'29	0'232	0'588	9'07	4'56	0'395
0'686	9'38	4'29	0'317	0'686	9'25	4'45	0'425
0'784	9'41	4'37	0'446	0'784	9'36	4'43	0'491
0'882	9'43	4'49	0'591	0'882	9'41	4'52	0'608
0'980	9'45	4'67	0'740	0'980	9'44	4'69	0'748
1'078	9'48	5'02	0'888	1'078	9'45	5'12	0'908

Tabla 4.14 (continuación)

I = 0'10 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'39	7'92	0'022
0'098	6'02	7'32	0'103
0'196	7'34	6'05	0'191
0'294	8'51	4'93	0'220
0'392	8'98	4'51	0'191
0'490	9'23	4'30	0'159
0'588	9'39	4'19	0'148
0'686	9'48	4'17	0'199
0'784	9'54	4'19	0'292
0'882	9'56	4'29	0'449
0'980	9'58	4'43	0'612
1'078	9'61	4'64	0'771

I = 0'20 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'68	7'62	0'011
0'098	6'38	6'96	0'100
0'196	7'54	5'85	0'188
0'294	8'57	4'87	0'209
0'392	8'98	4'51	0'191
0'490	9'23	4'30	0'159
0'588	9'39	4'19	0'148
0'686	9'49	4'15	0'185
0'784	9'54	4'19	0'292
0'882	9'56	4'29	0'449
0'980	9'57	4'45	0'624
1'078	9'59	4'70	0'793

I = 0'30 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'49	7'81	0'018
0'098	6'12	7'22	0'102
0'196	7'17	6'22	0'193
0'294	8'38	5'06	0'240
0'392	8'91	4'58	0'222
0'490	9'18	4'36	0'198
0'588	9'34	4'25	0'203
0'686	9'45	4'20	0'238
0'784	9'53	4'20	0'306
0'882	9'55	4'30	0'462
0'980	9'60	4'39	0'586
1'078	9'65	4'54	0'720

I = 0'40 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'86	8'47	0'076
0'098	5'33	8'02	0'124
0'196	6'03	7'37	0'201
0'294	7'03	6'42	0'292
0'392	8'37	5'14	0'345
0'490	8'90	4'66	0'344
0'588	9'16	4'46	0'346
0'686	9'35	4'33	0'345
0'784	9'48	4'27	0'371
0'882	9'56	4'29	0'449
0'980	9'62	4'35	0'558
1'078	9'66	4'51	0'706

Tabla 4.14 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'92	7'38	0'006
0'098	6'73	6'61	0'098
0'196	8'03	5'36	0'169
0'294	8'71	4'73	0'176
0'392	9'03	4'45	0'165
0'490	9'23	4'30	0'159
0'588	9'36	4'23	0'182
0'686	9'46	4'19	0'225
0'784	9'53	4'20	0'306
0'882	9'56	4'29	0'449
0'980	9'61	4'37	0'573
1'078	9'63	4'59	0'747

Tabla 4.15 : Aplicación del método de Bjerrum para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema Hg(II)/EH, a distintos valores de la fuerza iónica (KCl).

I = 0'01 M				I = 0'02 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'45	7'86	0'019	0'000	5'28	8'03	0'029
0'096	5'94	7'40	0'102	0'096	5'80	7'55	0'105
0'192	6'44	6'95	0'194	0'192	6'45	6'94	0'194
0'288	6'76	6'69	0'288	0'288	6'91	6'54	0'287
0'385	6'98	6'53	0'383	0'385	7'20	6'31	0'382
0'481	7'14	6'45	0'479	0'481	7'39	6'19	0'477
0'577	7'28	6'39	0'574	0'577	7'54	6'13	0'572
0'673	7'40	6'39	0'670	0'673	7'67	6'12	0'667
0'769	7'50	6'44	0'766	0'769	7'77	6'17	0'763
0'865	7'59	6'58	0'862	0'865	7'87	6'29	0'859
0'962	7'68	7'02	0'959	0'962	7'96	6'71	0'956
1'058	7'76	-	-	1'058	8'04	-	-

I = 0'04 M				I = 0'06 M			
a	pH	pA	\bar{n}	a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'74	8'60	0'100	0'000	5'20	8'11	0'035
0'096	5'05	8'32	0'145	0'096	5'67	7'68	0'108
0'192	5'55	7'85	0'208	0'192	6'45	6'94	0'194
0'288	6'14	7'31	0'292	0'288	7'20	6'25	0'285
0'385	6'77	6'74	0'384	0'385	7'62	5'89	0'376
0'481	7'24	6'35	0'478	0'481	7'86	5'72	0'468
0'577	7'52	6'15	0'572	0'577	8'02	5'65	0'561
0'673	7'71	6'08	0'667	0'673	8'15	5'63	0'655
0'769	7'86	6'07	0'762	0'769	8'26	5'66	0'750
0'865	7'98	6'18	0'858	0'865	8'36	5'78	0'846
0'962	8'08	6'58	0'955	0'962	8'44	6'15	0'945
1'058	8'17	-	-	1'058	8'52	-	-

Tabla 4.15 (continuación)

I = 0'10 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'07	8'25	0'047
0'096	5'56	7'79	0'111
0'192	6'25	7'14	0'195
0'288	7'25	6'20	0'285
0'385	7'82	5'69	0'371
0'481	8'11	5'47	0'458
0'577	8'29	5'38	0'547
0'673	8'42	5'35	0'638
0'769	8'54	5'37	0'731
0'865	8'63	5'49	0'829
0'962	8'71	5'80	0'929
1'058	8'79	-	-

I = 0'20 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'97	8'35	0'059
0'102	5'36	8'00	0'126
0'204	5'90	7'50	0'211
0'306	6'68	6'78	0'306
0'408	7'61	5'92	0'400
0'510	8'22	5'38	0'482
0'612	8'52	5'18	0'563
0'714	8'70	5'11	0'652
0'816	8'84	5'13	0'746
0'918	8'94	5'28	0'851
1'020	9'03	5'80	0'962
1'122	9'10	-	-

I = 0'30 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	4'87	8'46	0'074
0'096	5'26	8'10	0'126
0'192	5'83	7'57	0'200
0'288	6'75	6'70	0'288
0'385	8'10	5'41	0'359
0'481	8'61	4'96	0'406
0'577	8'86	4'78	0'460
0'673	9'02	4'71	0'525
0'769	9'13	4'71	0'606
0'865	9'23	4'74	0'694
0'962	9'31	4'87	0'797
1'058	9'38	5'19	0'912

I = 0'40 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'33	7'98	0'026
0'096	5'95	7'39	0'102
0'192	6'79	6'60	0'192
0'288	8'21	5'23	0'252
0'385	8'75	4'74	0'267
0'481	9'00	4'55	0'291
0'577	9'16	4'45	0'331
0'673	9'28	4'40	0'384
0'769	9'37	4'40	0'458
0'865	9'45	4'43	0'544
0'962	9'52	4'50	0'644
1'058	9'58	4'64	0'763

Tabla 4.15 (continuación)

I = 0'50 M

a	pH	pA	\bar{n}
0'000	5'41	7'90	0'021
0'096	5'97	7'37	0'102
0'192	6'92	6'47	0'191
0'288	8'34	5'10	0'238
0'385	8'86	4'63	0'232
0'481	9'11	4'43	0'233
0'577	9'28	4'31	0'242
0'673	9'39	4'27	0'285
0'769	9'48	4'25	0'345
0'865	9'56	4'26	0'416
0'962	9'63	4'30	0'505
1'058	9'69	4'38	0'614
1'154	9'74	4'55	0'750

Tabla 4.16 : Constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+}/CH , en medios acuos de diferente fuerza iónica.

I(mol.l ⁻¹)	Ag(I)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
0'01	1'3.10 ⁶	7'9.10 ⁴	1'6.10 ⁴	2'5.10 ⁵
0'02	1'0.10 ⁶	5'0.10 ⁴	1'3.10 ⁴	1'0.10 ⁵
0'04	1'0.10 ⁶	4'0.10 ⁴	1'3.10 ⁴	7'9.10 ⁴
0'06	1'0.10 ⁶	4'0.10 ⁴	1'3.10 ⁴	5'0.10 ⁴
0'10	7'9.10 ⁵	3'2.10 ⁴	1'6.10 ⁴	4'0.10 ⁴
0'20	7'9.10 ⁵	3'2.10 ⁴	1'3.10 ⁴	2'0.10 ⁴
0'30	6'3.10 ⁵	3'2.10 ⁴	1'6.10 ⁴	2'0.10 ⁴
0'40	6'3.10 ⁵	3'2.10 ⁴	1'6.10 ⁴	1'6.10 ⁴
0'50	5'0.10 ⁵	3'2.10 ⁴	1'3.10 ⁴	1'6.10 ⁴

Tabla 4.17 : Constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+}/DH , en medios acuos de diferente fuerza iónica.

I(mol.l ⁻¹)	Ag(I)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
0'01	1'3.10 ⁴	3'2.10 ⁴	1'6.10 ⁴	1'0.10 ⁵
0'02	1'6.10 ⁴	3'2.10 ⁴	1'3.10 ⁴	5'0.10 ⁴
0'04	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'6.10 ⁴	3'2.10 ⁴
0'06	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'6.10 ⁴	2'5.10 ⁴
0'10	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'3.10 ⁴	2'0.10 ⁴
0'20	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'6.10 ⁴	2'0.10 ⁴
0'30	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'3.10 ⁴	1'3.10 ⁴
0'40	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'6.10 ⁴	1'6.10 ⁴
0'50	1'3.10 ⁴	2'5.10 ⁴	1'3.10 ⁴	1'3.10 ⁴

Tabla 4.18 : Constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas M^{n+}/EH , en medios acuos de diferente fuerza iónica.

$I(\text{mol.l}^{-1})$	Ag(I)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
0'01	$5'0 \cdot 10^4$	$1'0 \cdot 10^6$	$3'2 \cdot 10^4$	$2'6 \cdot 10^6$
0'02	$4'0 \cdot 10^4$	$6'3 \cdot 10^5$	$2'5 \cdot 10^4$	$1'6 \cdot 10^6$
0'04	$4'0 \cdot 10^4$	$5'0 \cdot 10^5$	$2'5 \cdot 10^4$	$2'0 \cdot 10^6$
0'06	$4'0 \cdot 10^4$	$4'0 \cdot 10^5$	$2'5 \cdot 10^4$	$5'0 \cdot 10^5$
0'10	$3'2 \cdot 10^4$	$4'0 \cdot 10^5$	$2'0 \cdot 10^4$	$2'5 \cdot 10^5$
0'20	$3'2 \cdot 10^4$	$3'2 \cdot 10^5$	$2'0 \cdot 10^4$	$2'0 \cdot 10^5$
0'30	$2'5 \cdot 10^4$	$3'2 \cdot 10^5$	$2'0 \cdot 10^4$	$5'0 \cdot 10^4$
0'40	$2'5 \cdot 10^4$	$3'2 \cdot 10^5$	$2'0 \cdot 10^4$	$2'5 \cdot 10^4$
0'50	$2'5 \cdot 10^4$	$3'2 \cdot 10^5$	$2'0 \cdot 10^4$	$2'0 \cdot 10^4$

Tabla 4.19 : Análisis químico de los compuestos aislados.

Compuesto	Color	C(%)	H(%)	N(%)	M(%)
AgA.H ₂ O	Rosa	17,4 (17,09)	1,7 (1,78)	19,6 (19,93)	38,2 (38,41)
AgB.H ₂ O	Rosa	21,0 (20,35)	2,4 (2,37)	18,9 (18,99)	36,1 (36,59)
AgC	Rosa	21,6 (21,67)	1,9 (1,81)	20,4 (20,22)	38,6 (38,97)
AgD	Rosa	24,7 (24,75)	2,4 (2,41)	18,6 (19,25)	36,8 (37,09)
ZnA ₂ .2H ₂ O	Amarillo	23,2 (23,33)	2,5 (2,43)	26,4 (27,22)	14,4 (15,89)
ZnB ₂ .4H ₂ O	Crist. rojos	26,0 (25,24)	3,6 (3,79)	23,5 (23,56)	12,7 (13,76)
ZnC ₂ .4H ₂ O	Amarillo	25,9 (25,24)	4,1 (3,79)	23,4 (23,56)	12,3 (13,76)
ZnC ₂ .3H ₂ O	Rojo	26,3 (26,23)	3,2 (3,50)	23,8 (24,49)	12,6 (14,29)
CdA ₂ .3H ₂ O	Crist. rosas	20,0 (20,15)	2,4 (2,52)	23,3 (23,51)	22,6 (23,59)
CdB ₂ .2H ₂ O	Naranja	25,4 (24,67)	2,9 (2,88)	22,4 (23,03)	21,2 (23,11)
CdB ₂	Crist. rojos	26,6 (26,64)	2,1 (2,22)	25,2 (24,86)	22,8 (24,96)
Cl ₂ Cd(CH) ₂ .2H ₂ O	Rosa salmón	21,5 (21,45)	2,8 (2,86)	19,8 (20,02)	18,8 (20,09)
Cl ₆ Hg ₃ (AH) ₄	Marrón	13,8 (13,34)	1,5 (1,11)	16,1 (15,57)	(41,83)
Cl ₂ Hg(BH) ₂ .2H ₂ O	Rosa rojizo	19,2 (18,53)	2,3 (2,47)	18,1 (17,29)	(30,98)
Cl ₂ Hg(BH) ₂ .H ₂ O	Rosa claro	19,4 (19,05)	1,8 (2,22)	16,9 (17,79)	(31,86)
HgC ₂ .2H ₂ O	Fucsia	21,3 (20,88)	2,1 (2,44)	18,6 (19,49)	34,1 (34,91)
Cl ₁₆ Hg ₈ (CH) ₃	Crist. amarillos	6,8 (6,71)	1,1 (0,67)	6,4 (6,26)	(59,82)

Entre paréntesis, valores calculados.



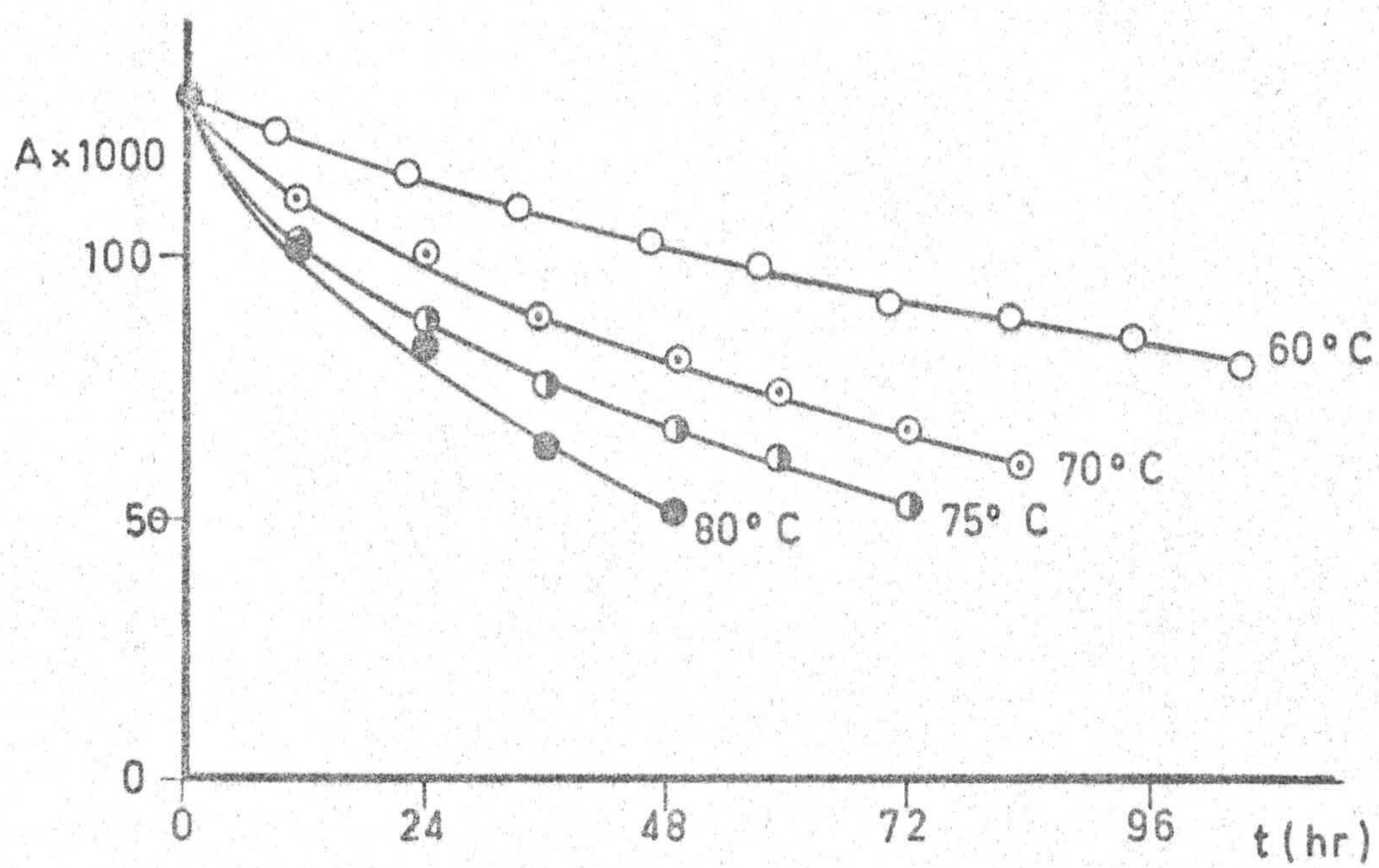


Figura 4.1: Variación de la absorbancia con el tiempo en el proceso de hidrólisis de la 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina(EH).

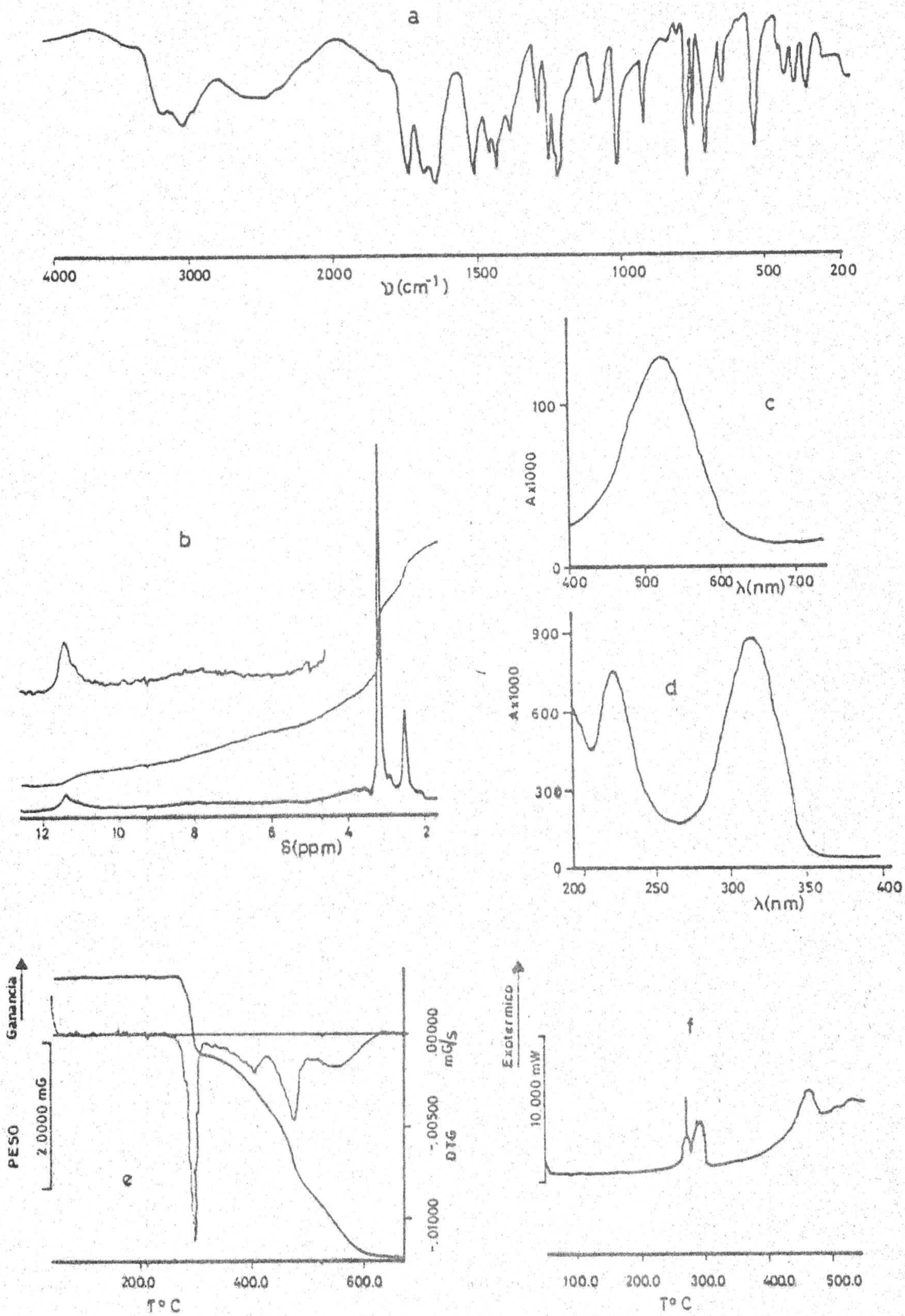


Figura 4,2: 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH).
 Espectros: a) I.R., b) ¹H-R.M.N., c) vis.,
 d) u.v., Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

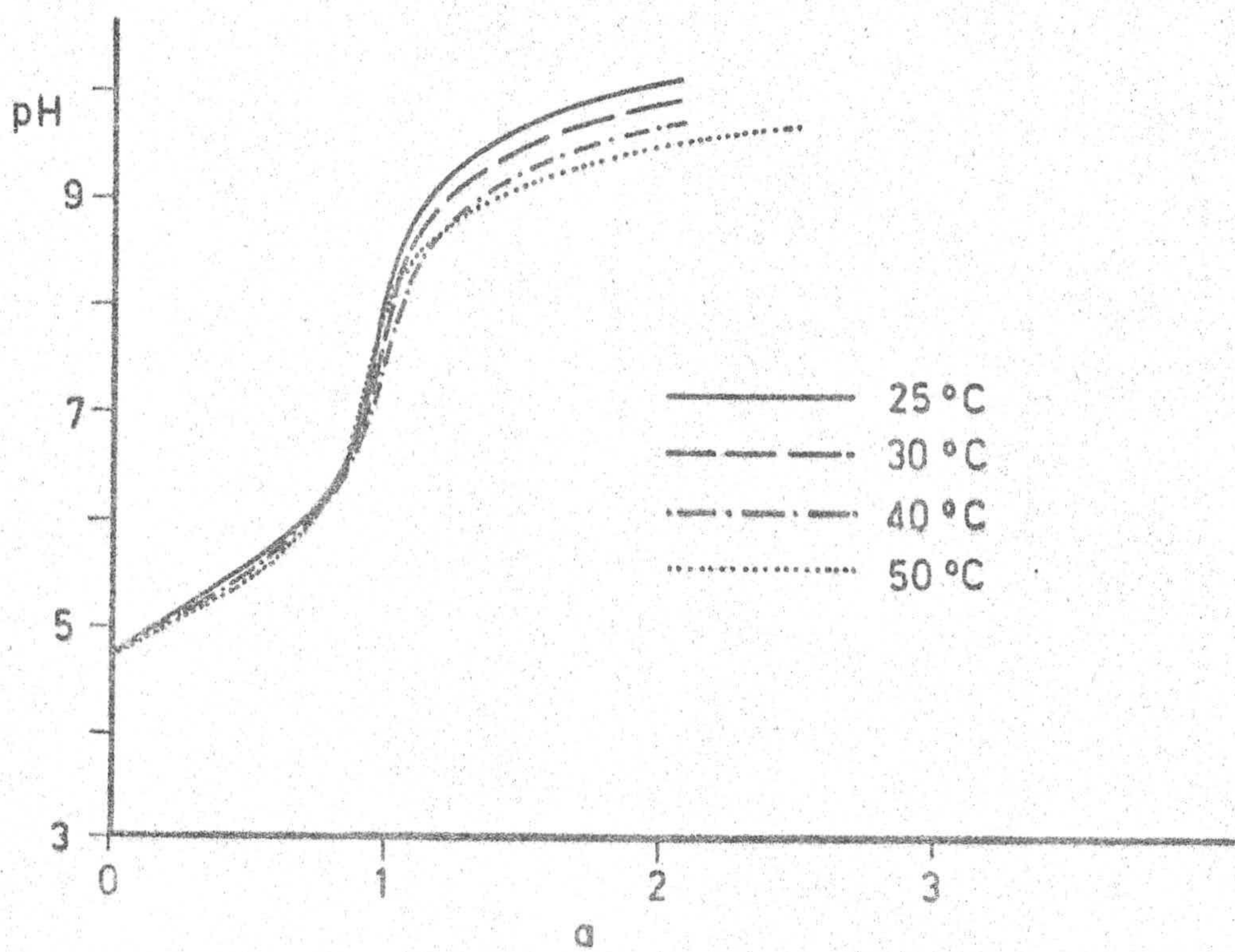


Figura 4.3: Curvas de valoración potenciométrica del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH), en función de la temperatura.

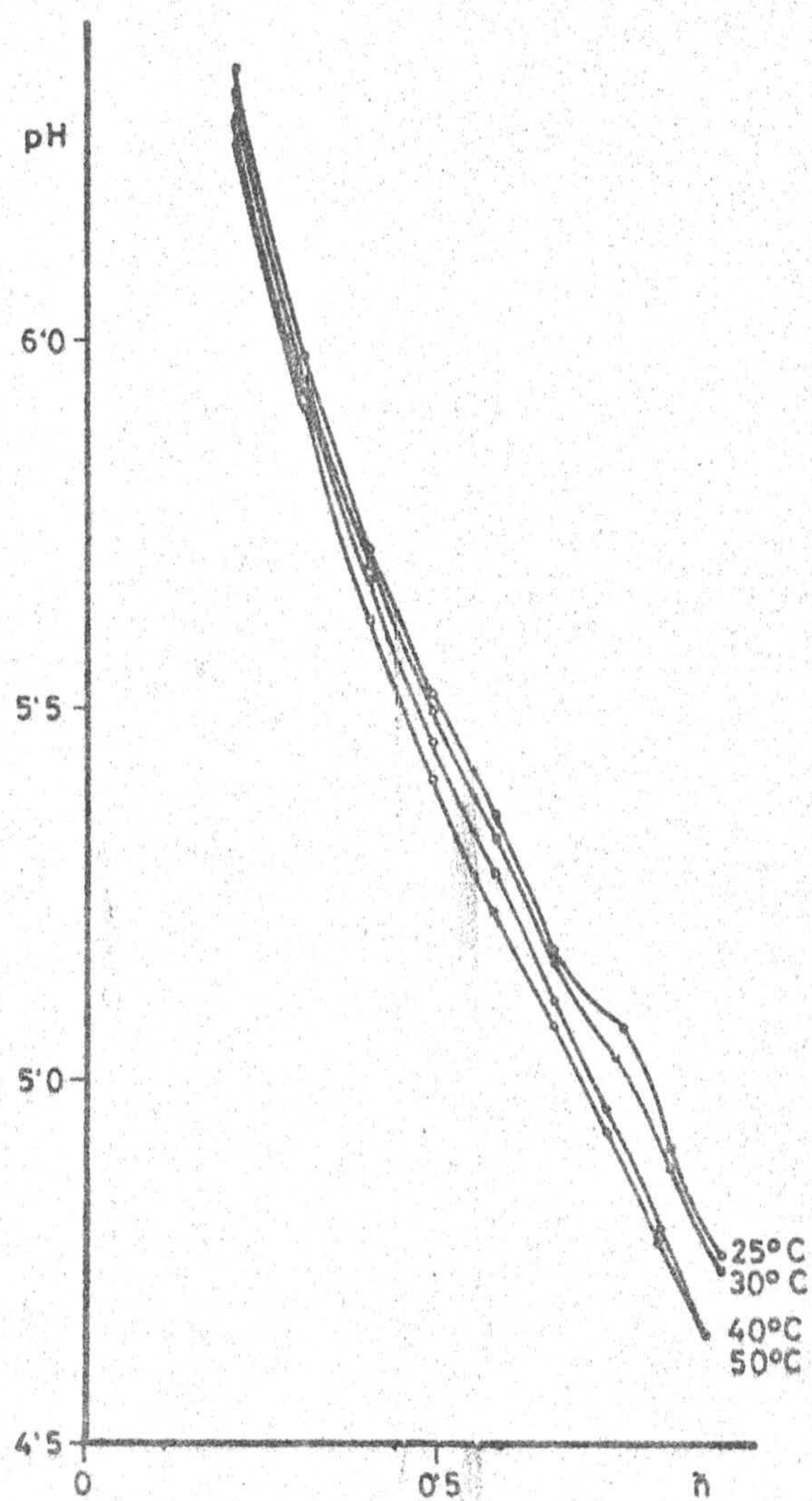


Figura 4.4: Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de la constante de disociación ácida de BH.

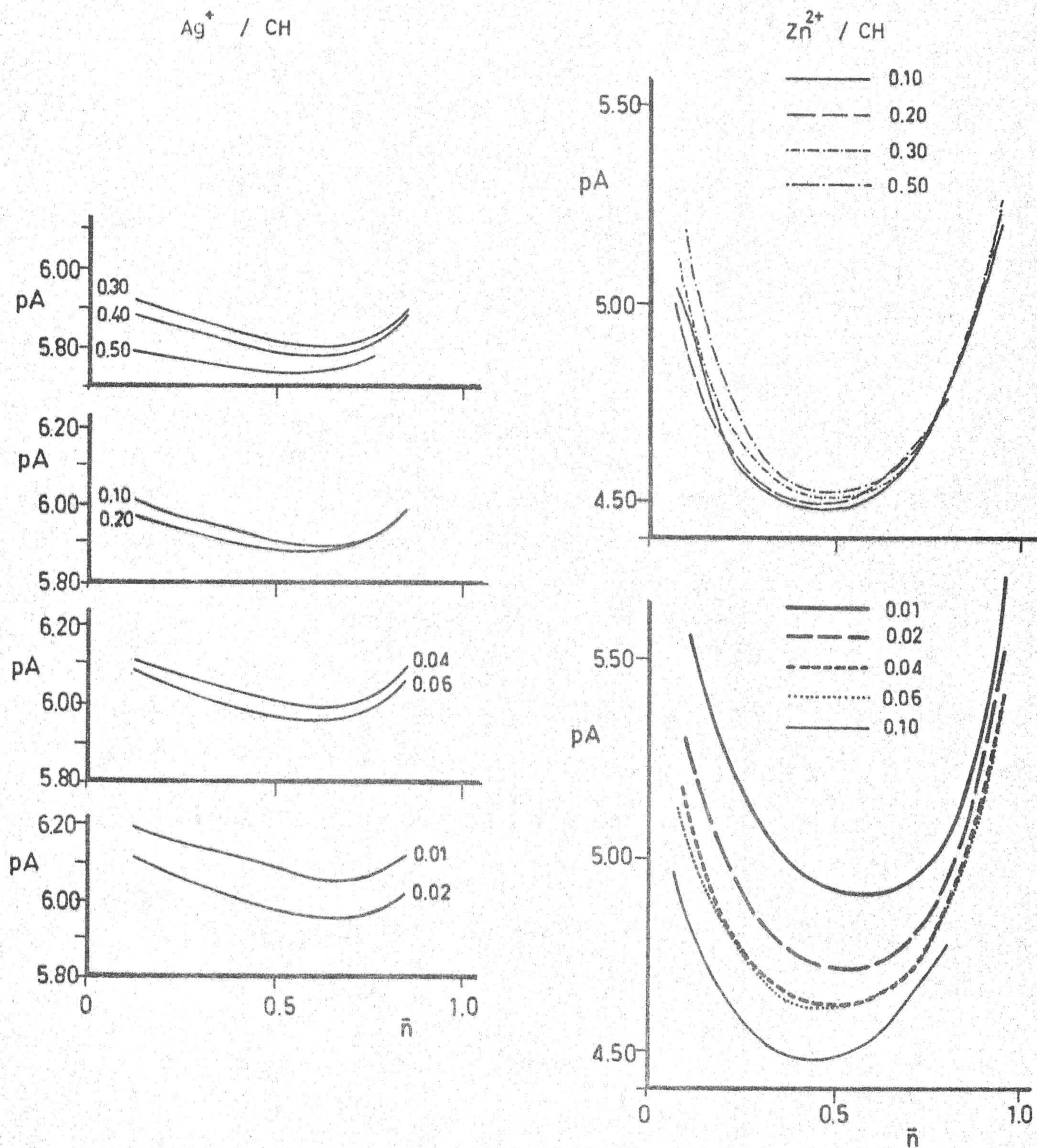


Figura 4.5: Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas $\text{Ag(I)}/\text{CH}$ y $\text{Zn(II)}/\text{CH}$, para diferentes valores de la fuerza iónica.

$\text{Cd}^{2+} / \text{CH}$ $\text{Hg}^{2+} / \text{CH}$

85

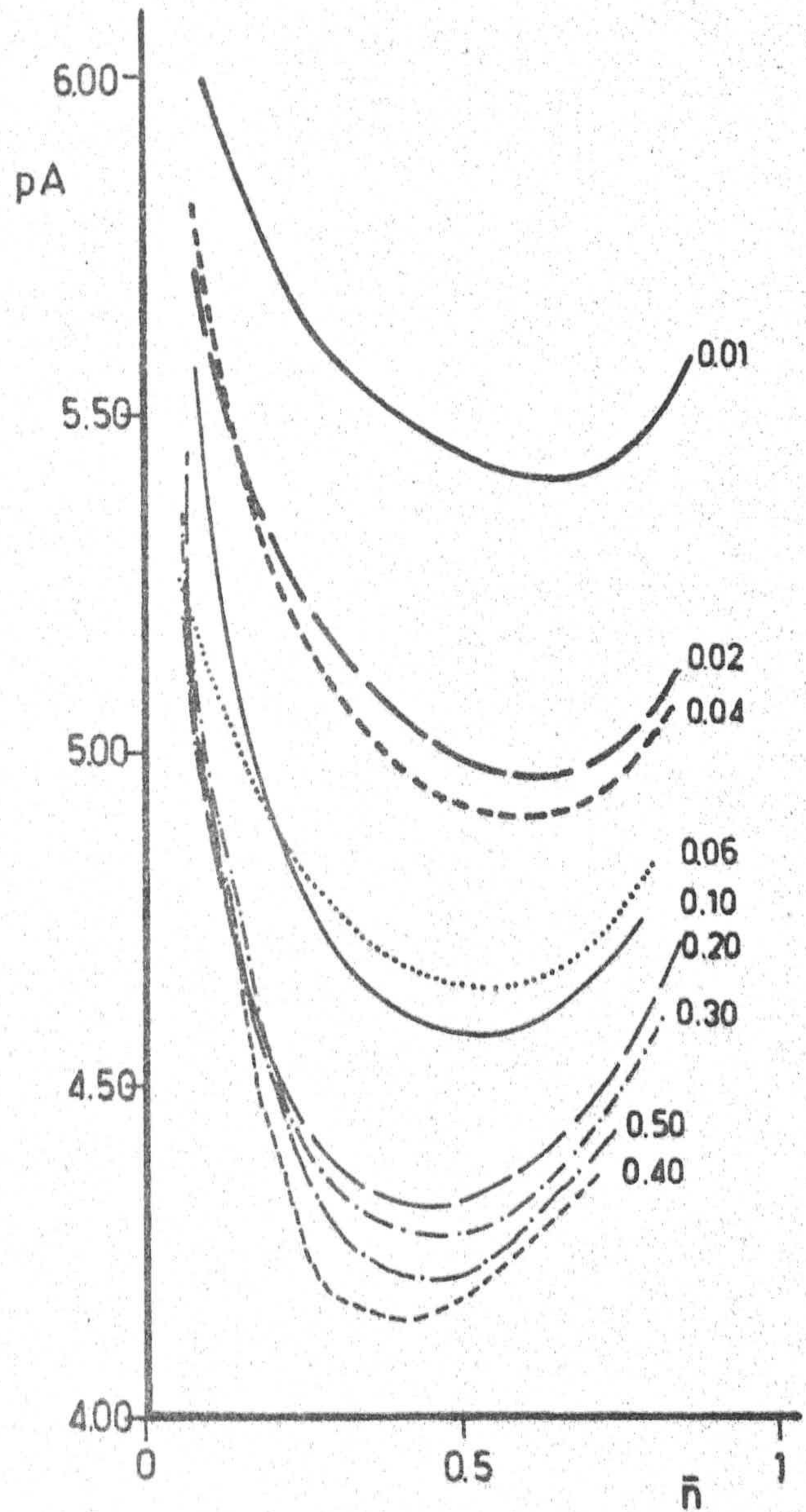
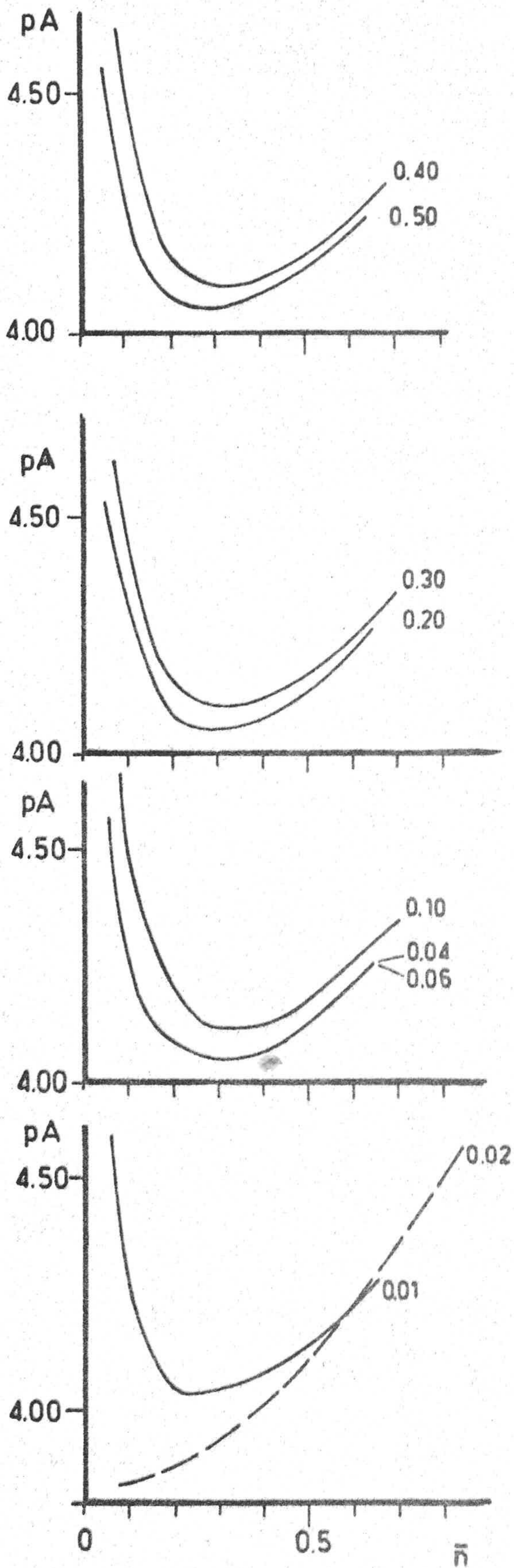


Figura 4.6: Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas $\text{Cd}(\text{II})/\text{CH}$ y $\text{Hg}(\text{II})/\text{CH}$, para diferentes valores de la fuerza iónica.

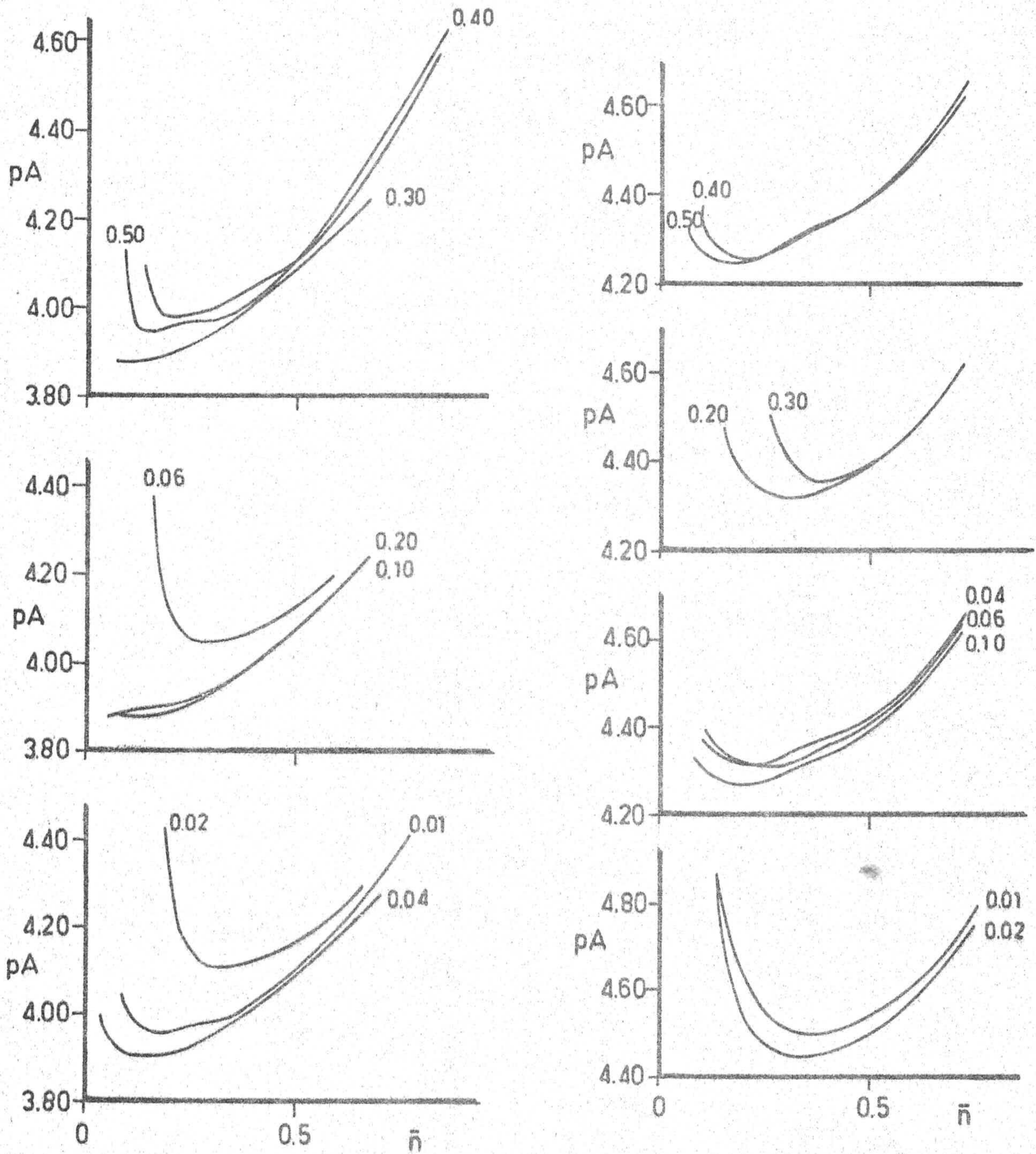


Figura 4.7: Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas Ag(I)/DH y Zn(II)/DH, para diferentes valores de la fuerza iónica.

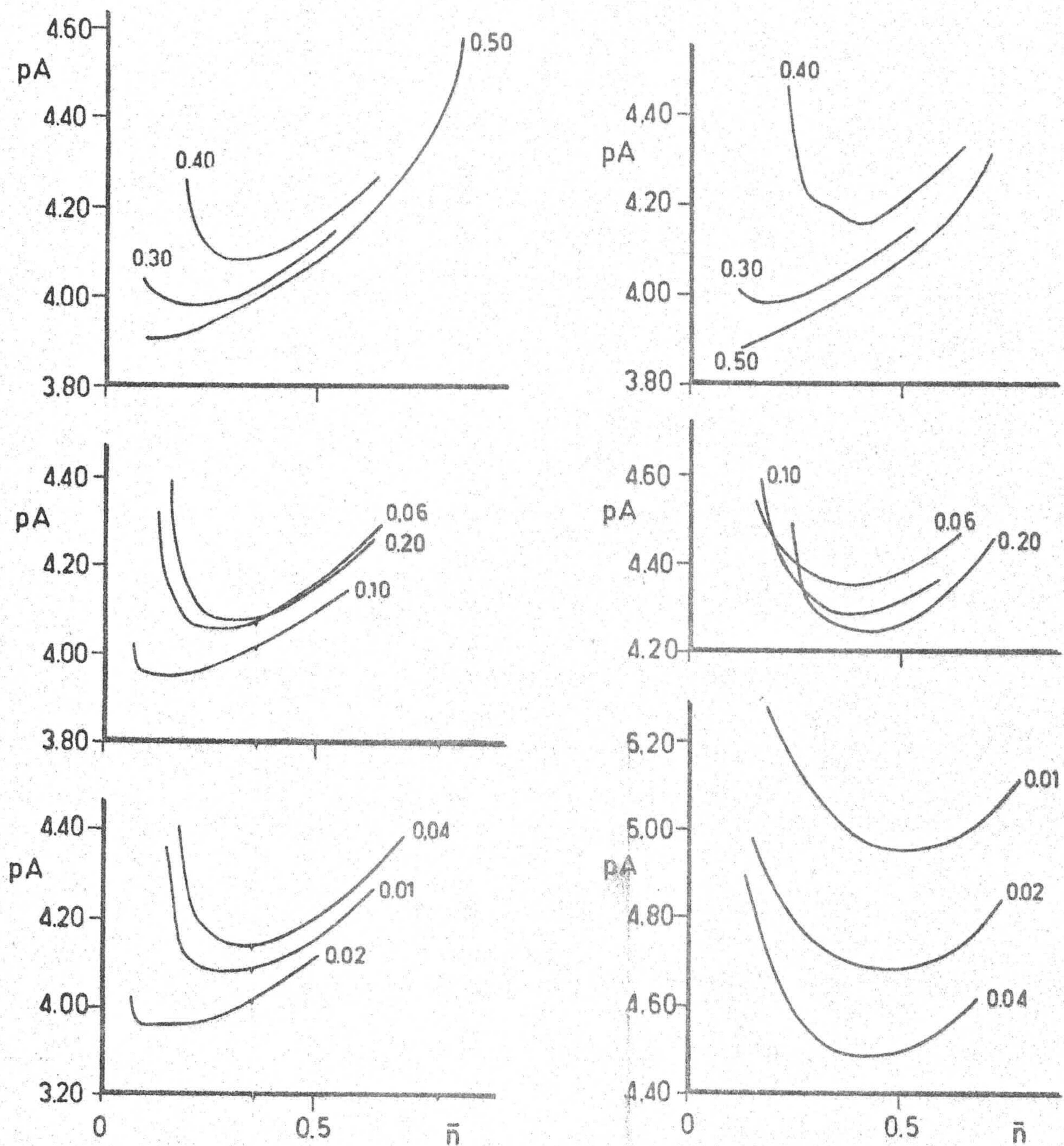


Figura 4.8: Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas Cd(II)/DH y Hg(II)/DH, para diferentes valores de la fuerza iónica.

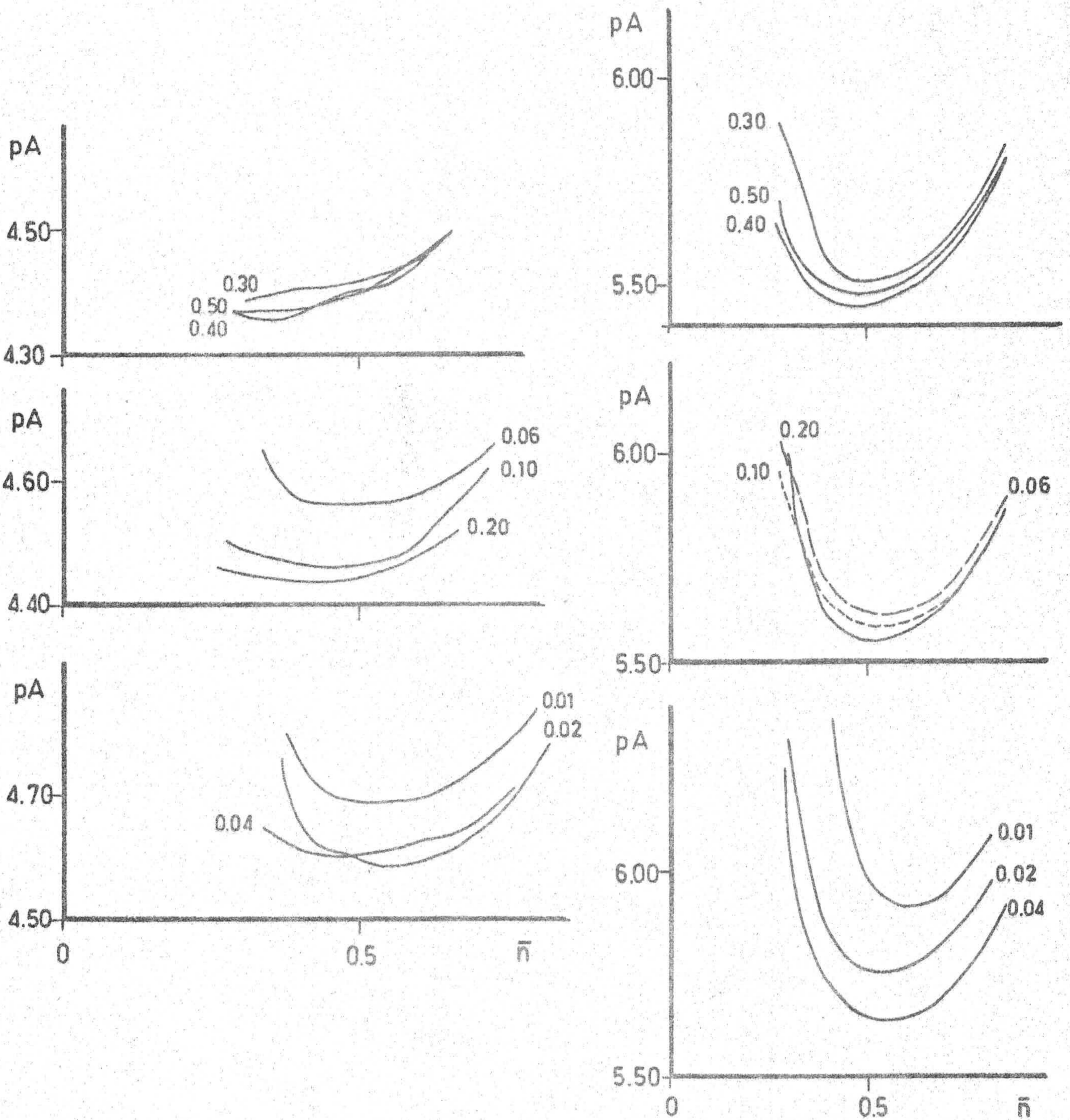


Figura 4.9: Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas Ag(I)/EH y Zn(II)/EH, para diferentes valores de la fuerza iónica.

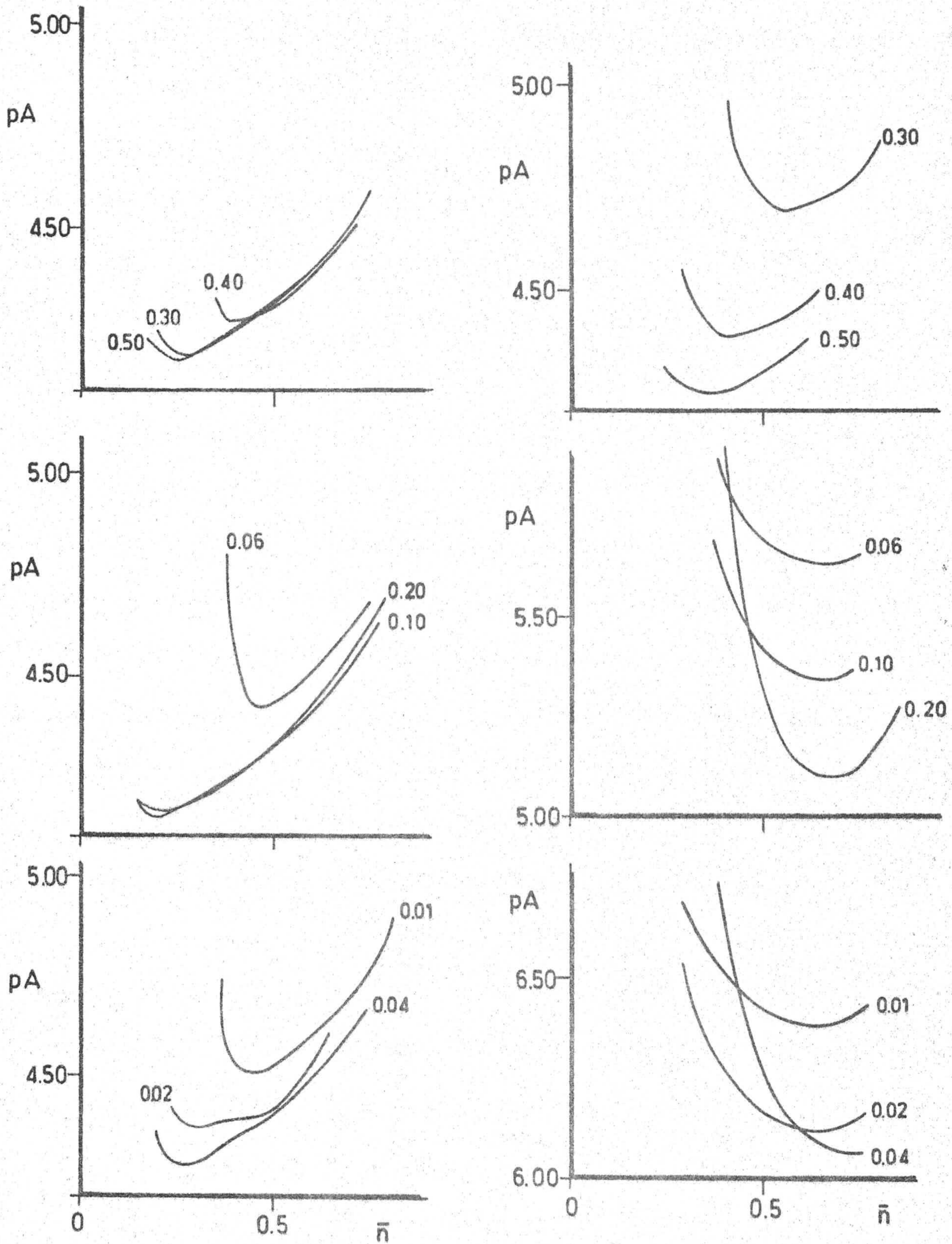


Figura 4.10 : Aplicación del método de Bjerrum para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos detectados en los sistemas Cd(II)/EH y Hg(II)/EH, para diferentes valores de la fuerza iónica.

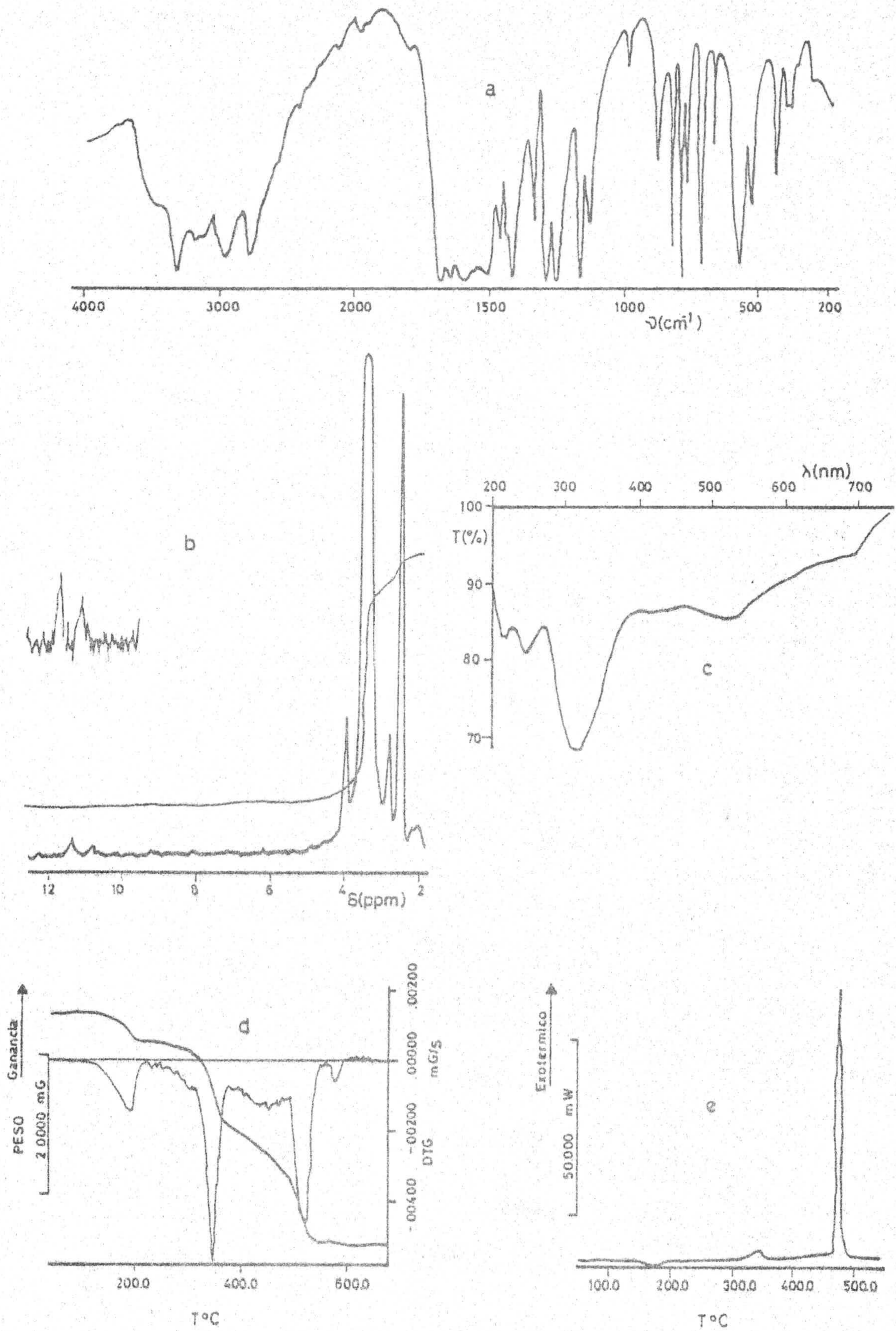


Figura 4.11: $\text{AgA.H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) Reflectancia difusa. Diagramas: d) A.T.G., e) C.D.S..

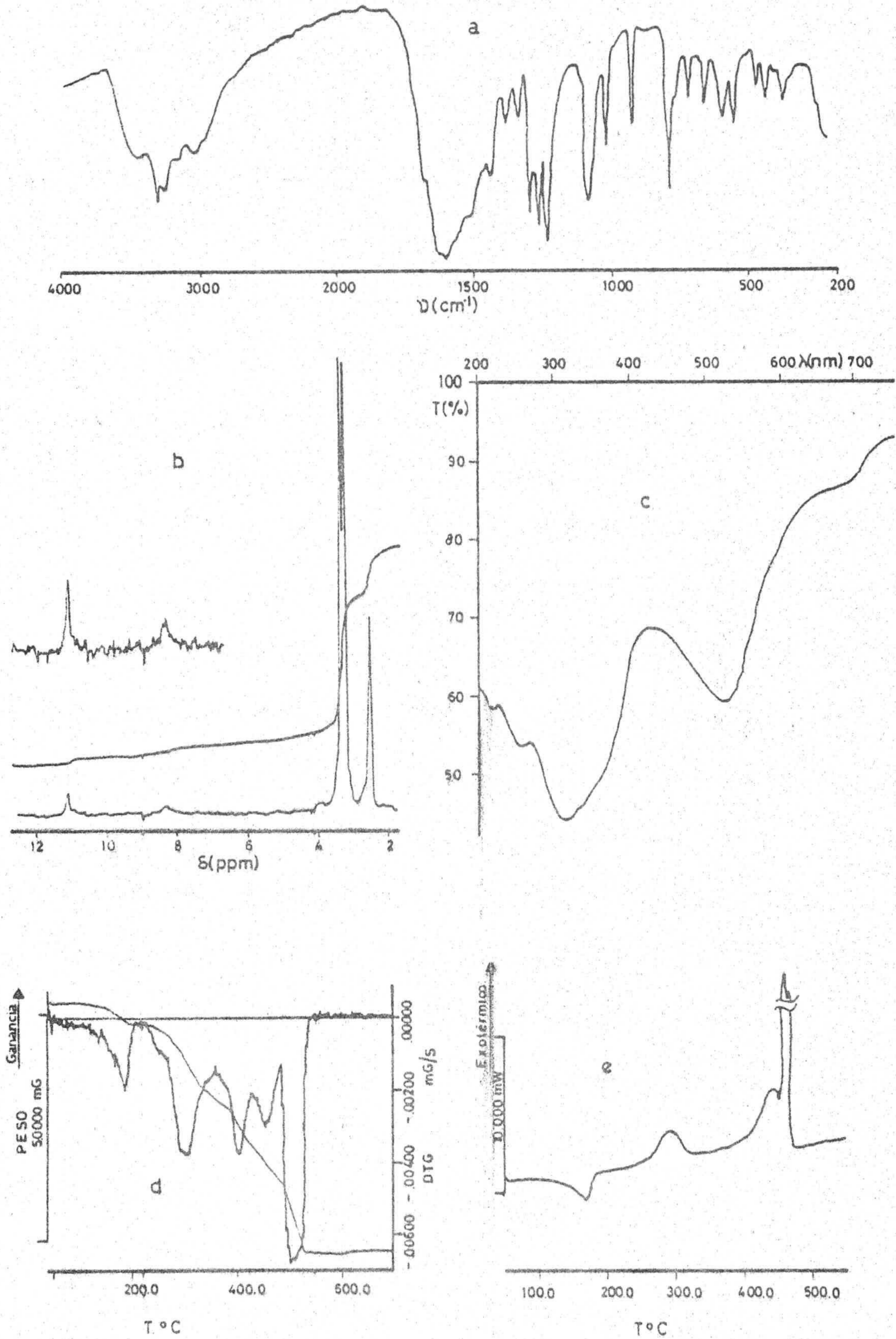


Figura 4.12: $\text{AgB.H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) Reflectancia difusa. Diagramas: d) A.T.G., e) C.D.S..

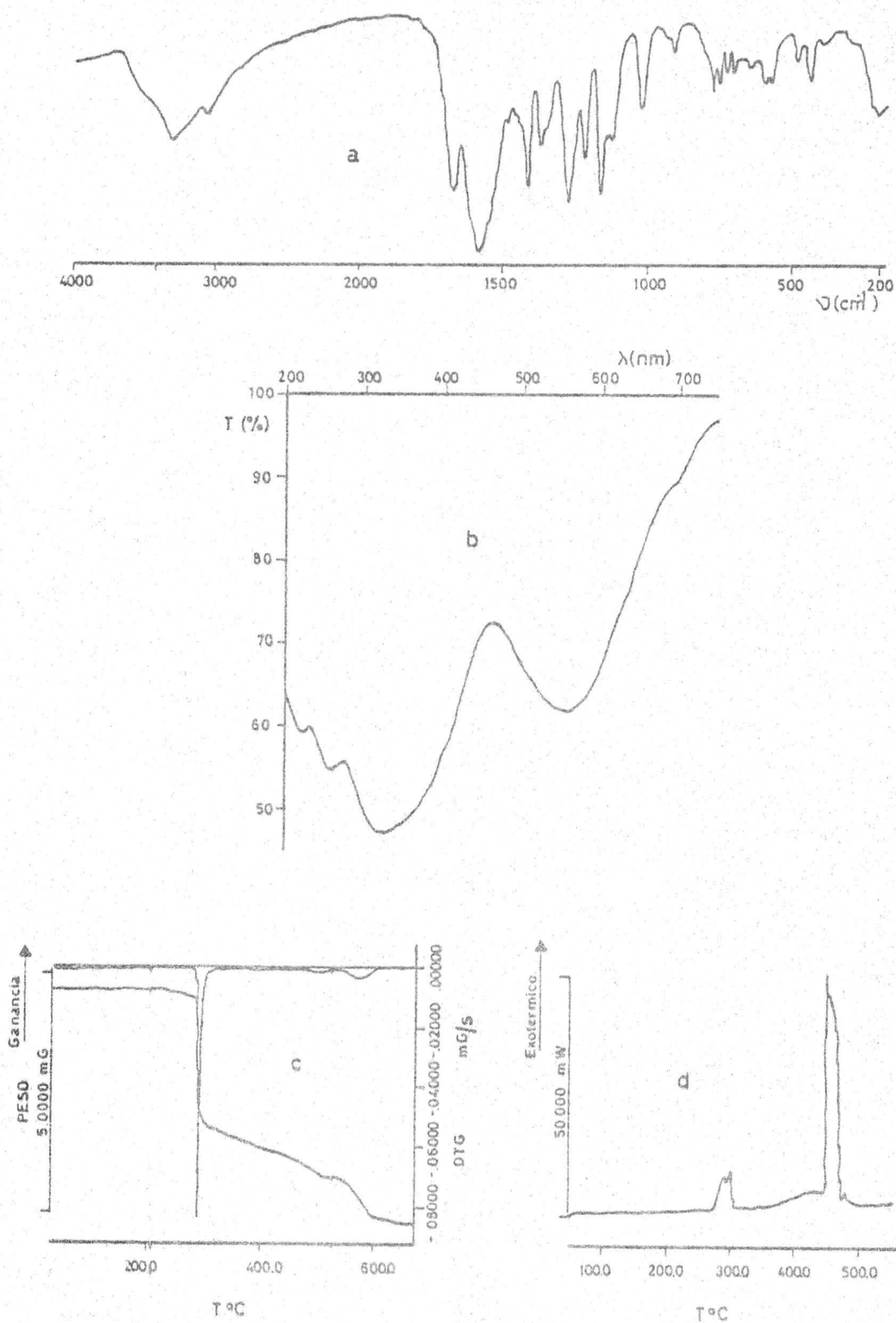


Figura 4.13: AgC. Espectros: a) I.R., b) Reflectancia difusa.

Diagramas: c) A.T.G., d) C.D.S..

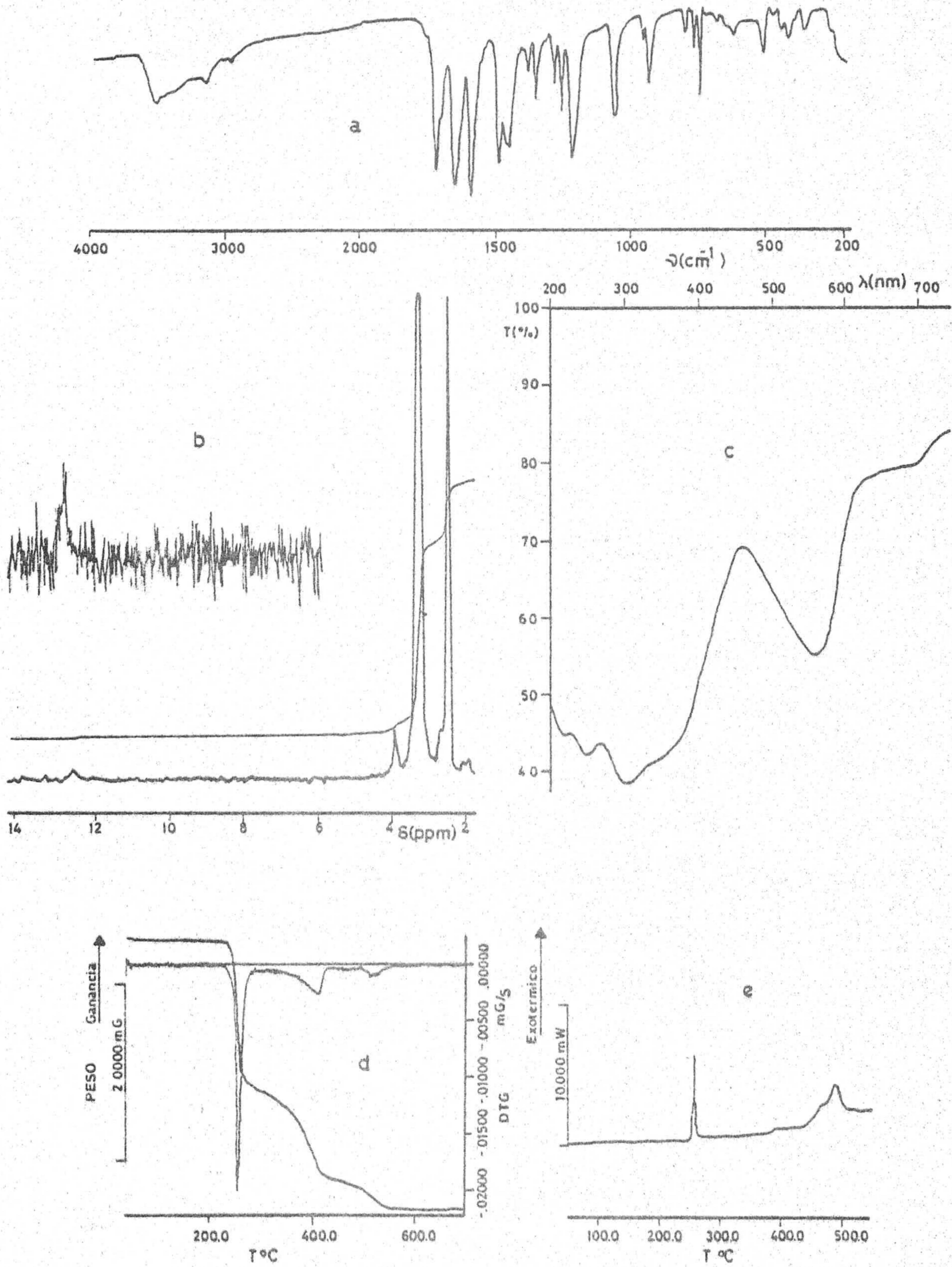


Figura 4.14: AgD. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N.,
 c) Reflectancia difusa.
 Diagramas: d) A.T.G., e) C.D.S..

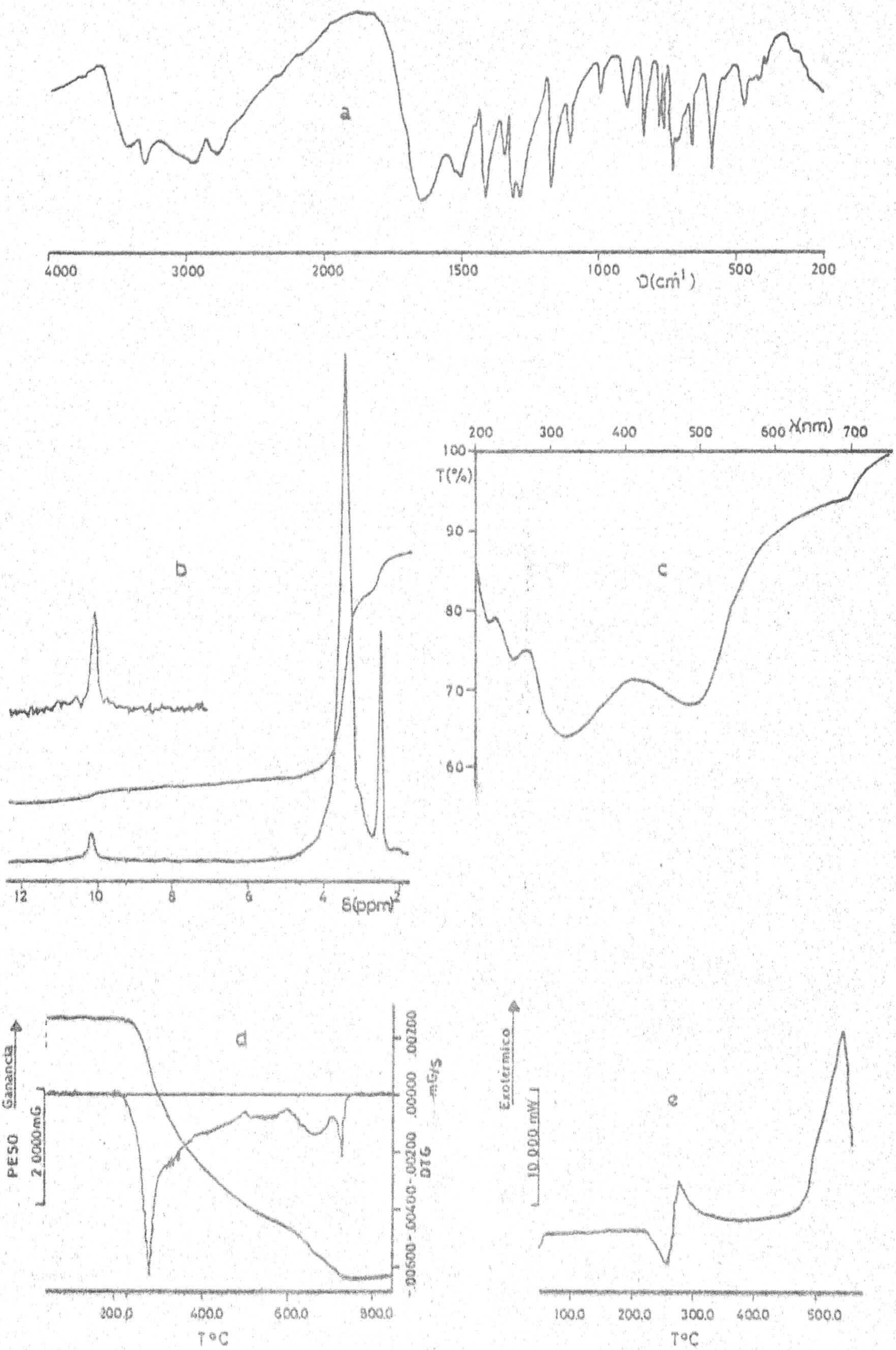


Figura 4,15: $ZnA_2 \cdot 2H_2O$. Espectros: a) I.R., b) 1H -R.M.N., c) Reflectancia difusa. Diagramas: d) A.T.G., e) C.D.S..

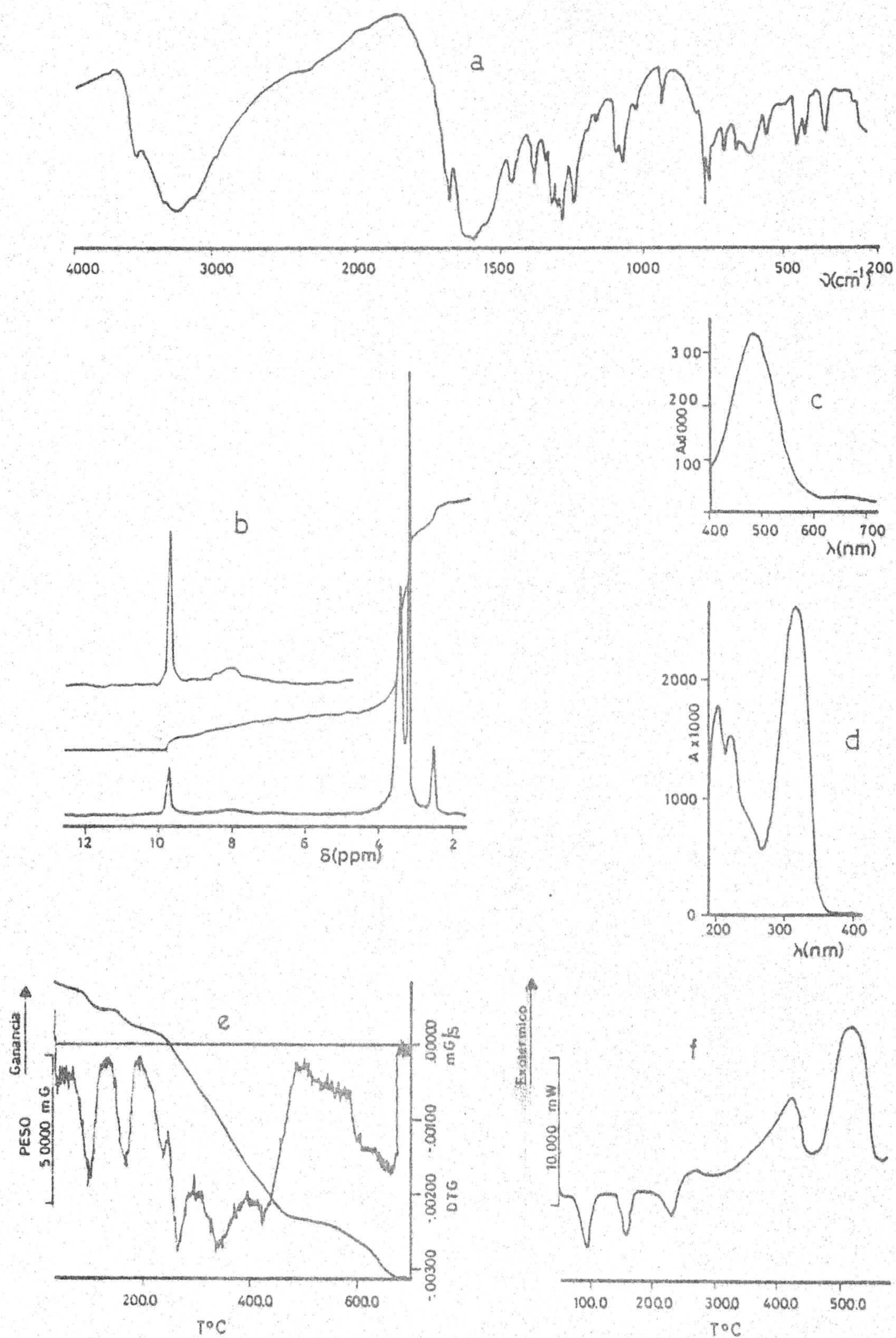


Figura 4.16: $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

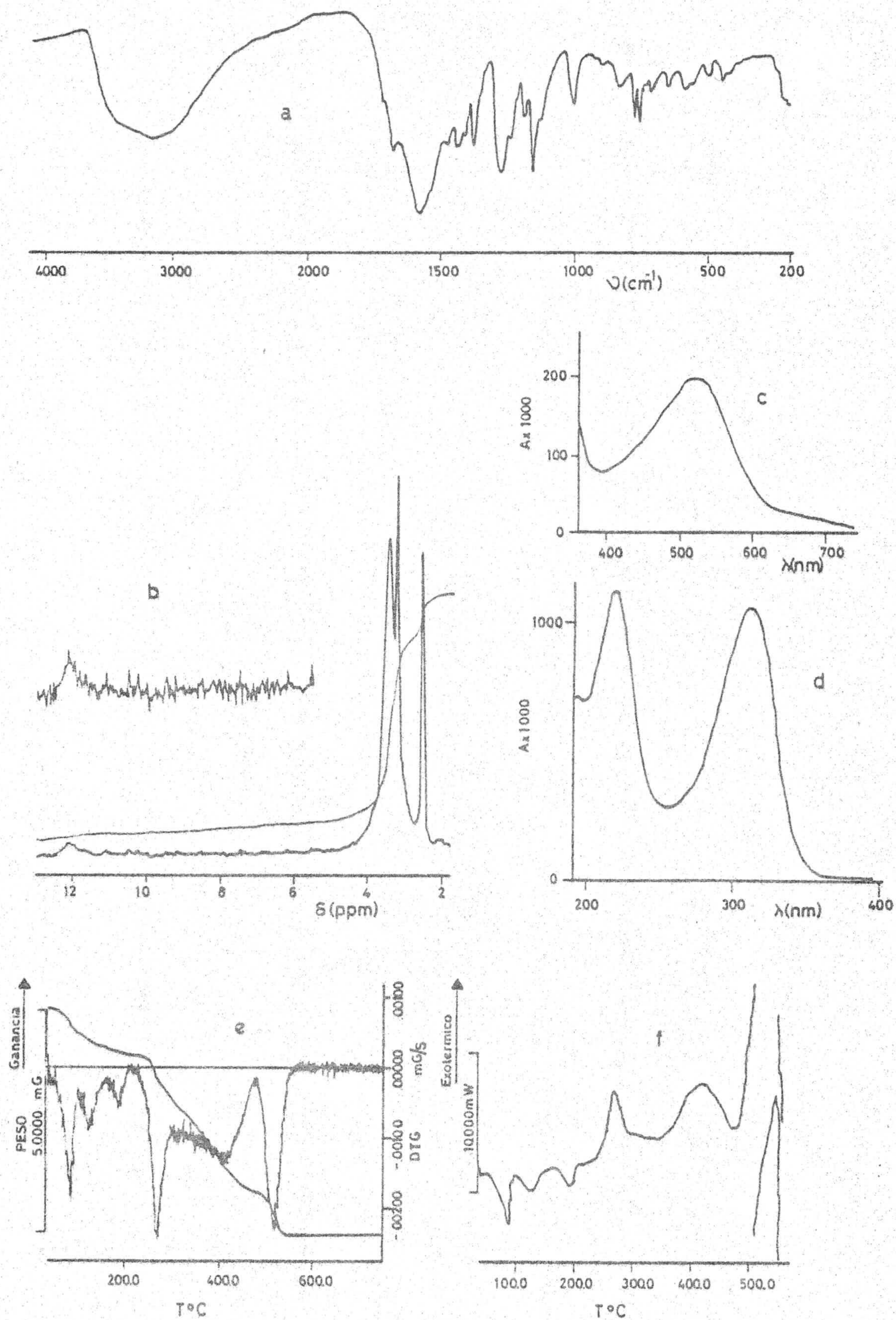


Figura 4.17: $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

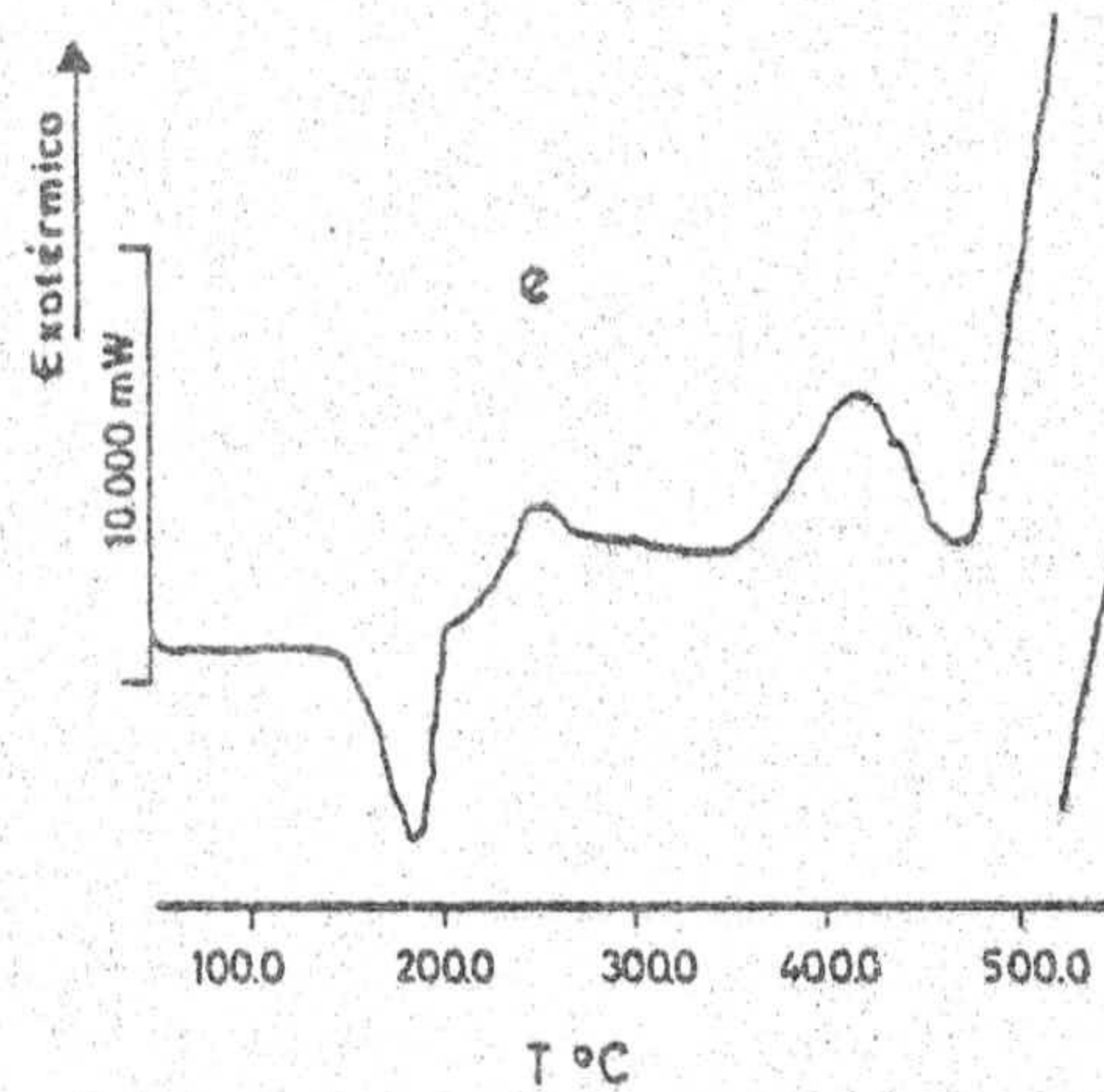
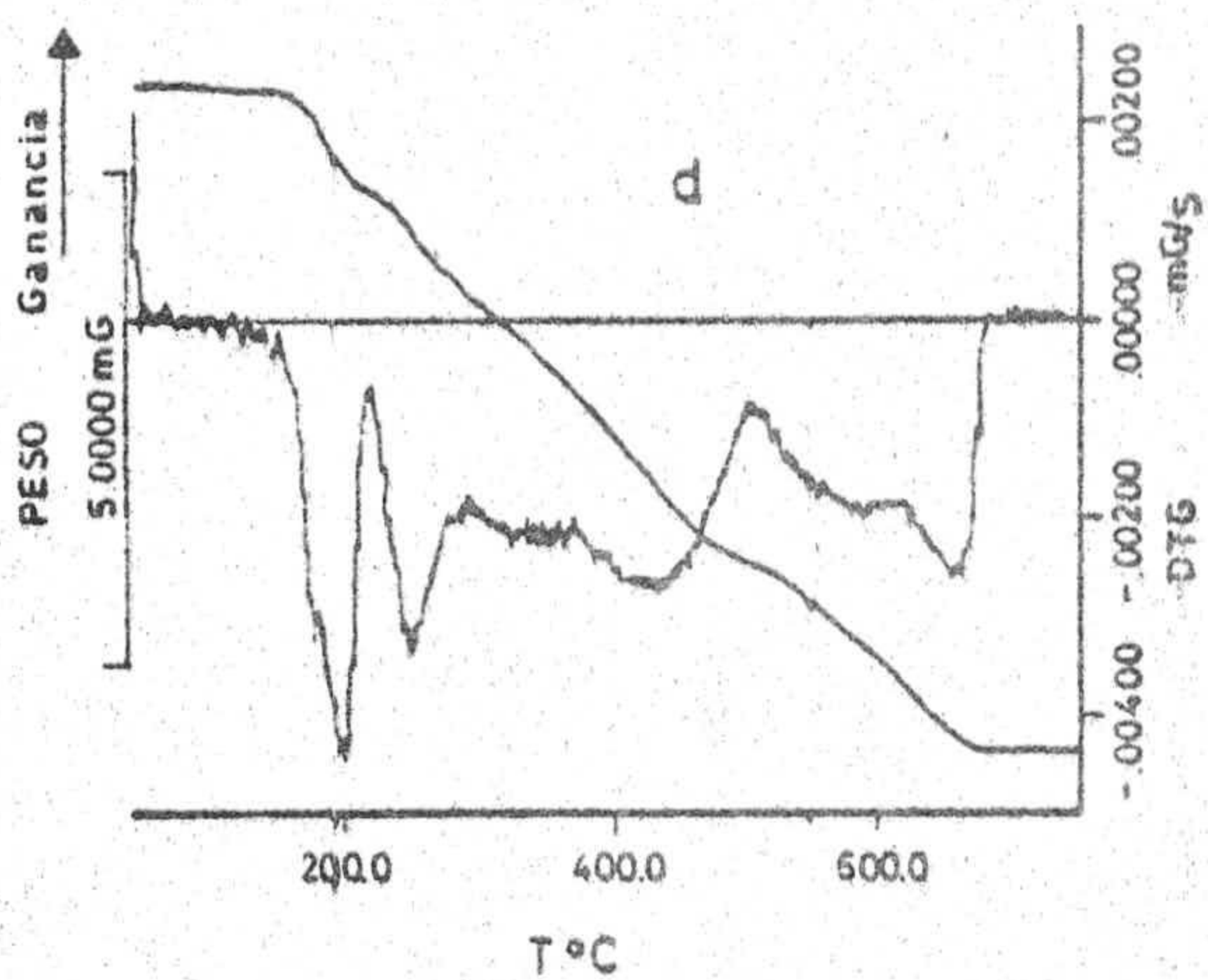
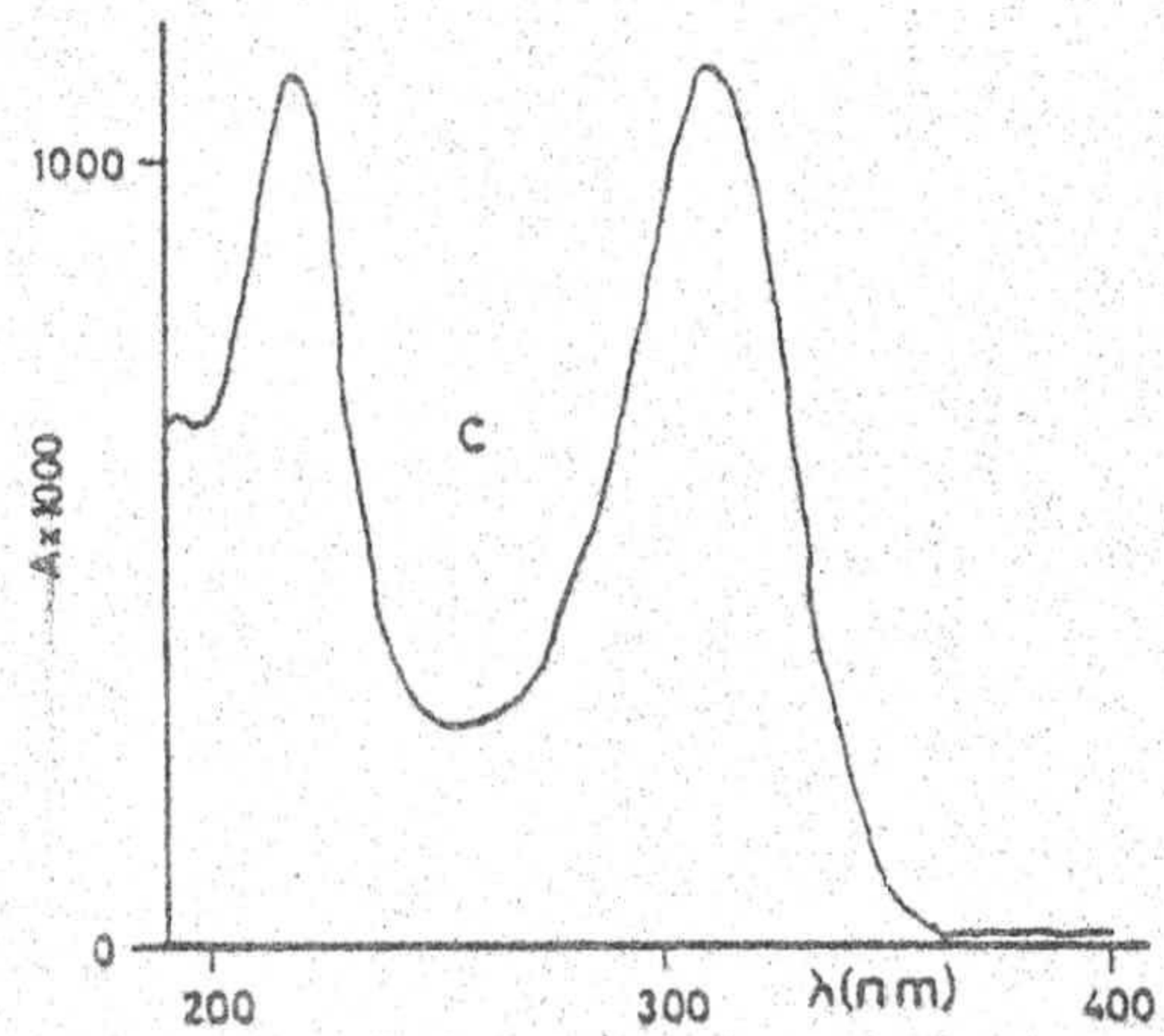
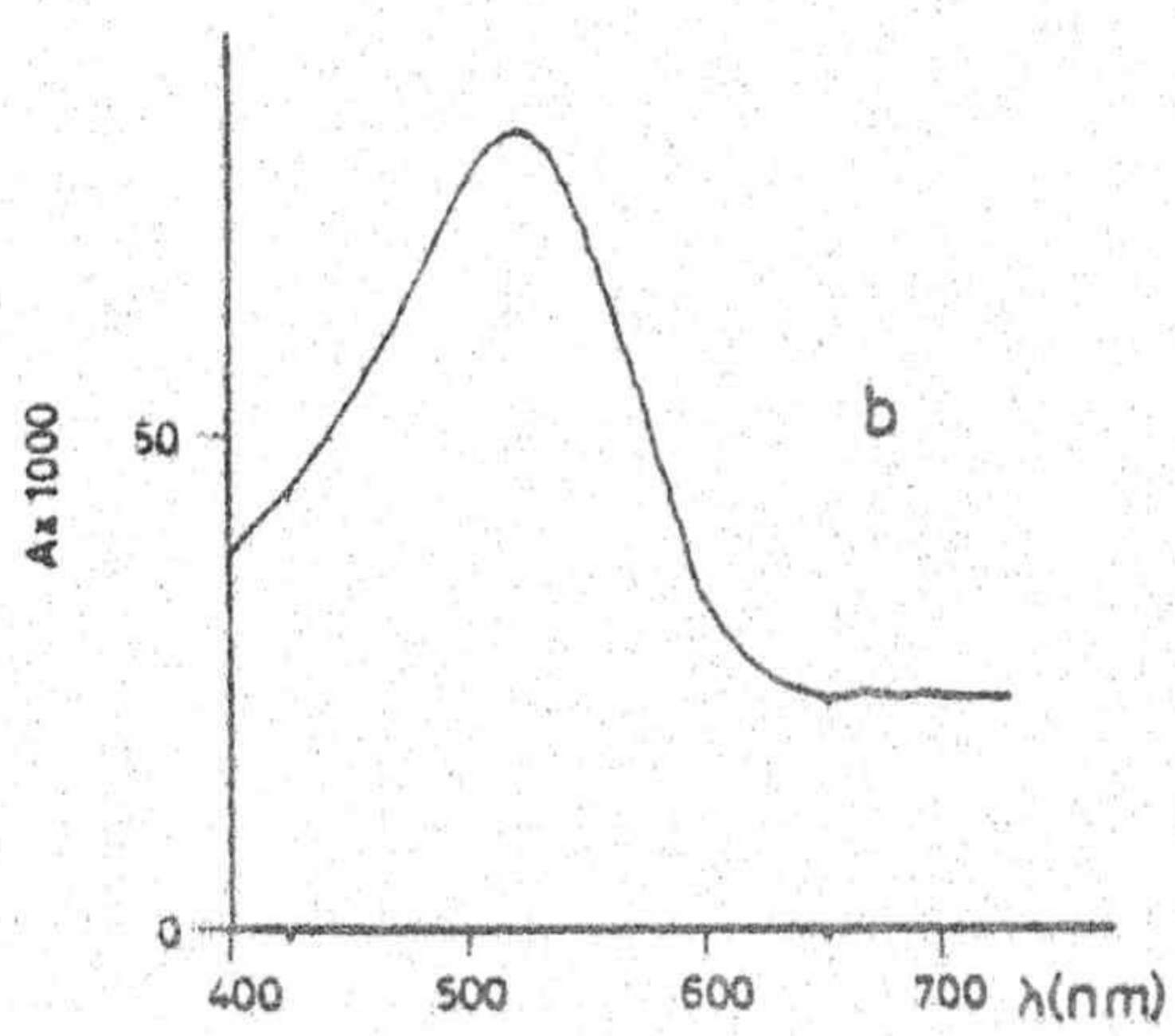
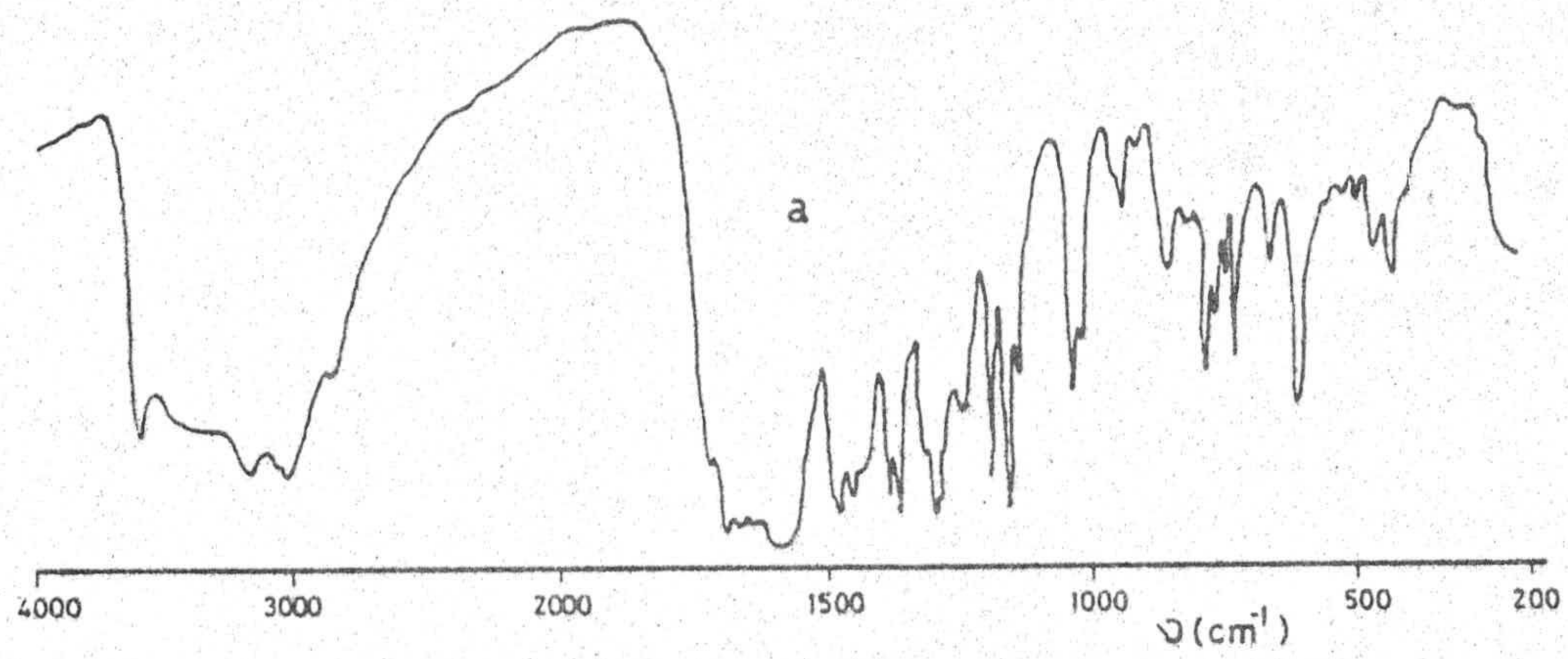


Figura 4,18: $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) visible, c) ultravioleta.
Diagramas: d) A.T.G., e) C.D.S..

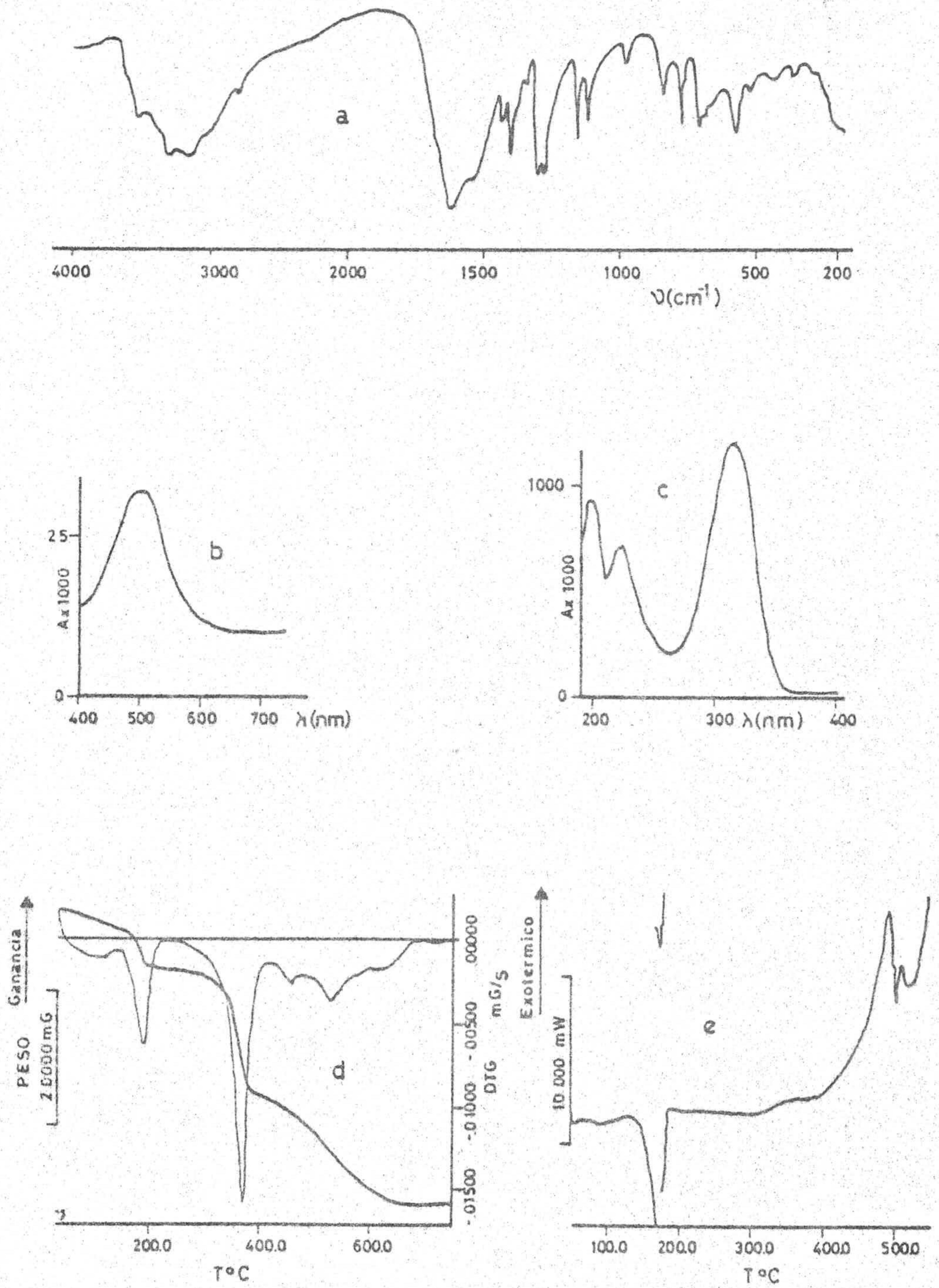


Figura 4.19: $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) visible, c) ultravioleta.

Diagramas: d) A.T.G., e) C.D.S..

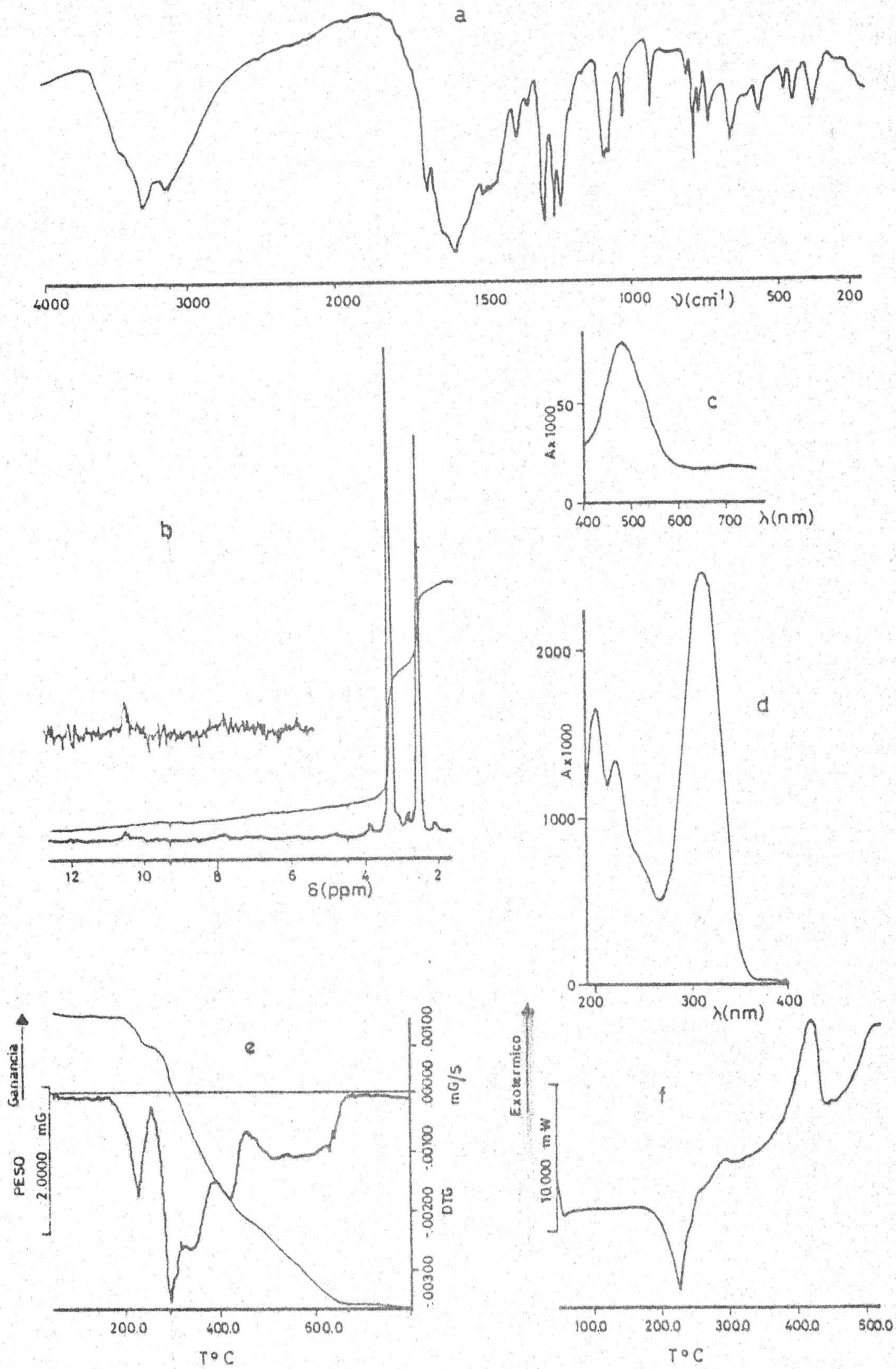


Figura 4.20: $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

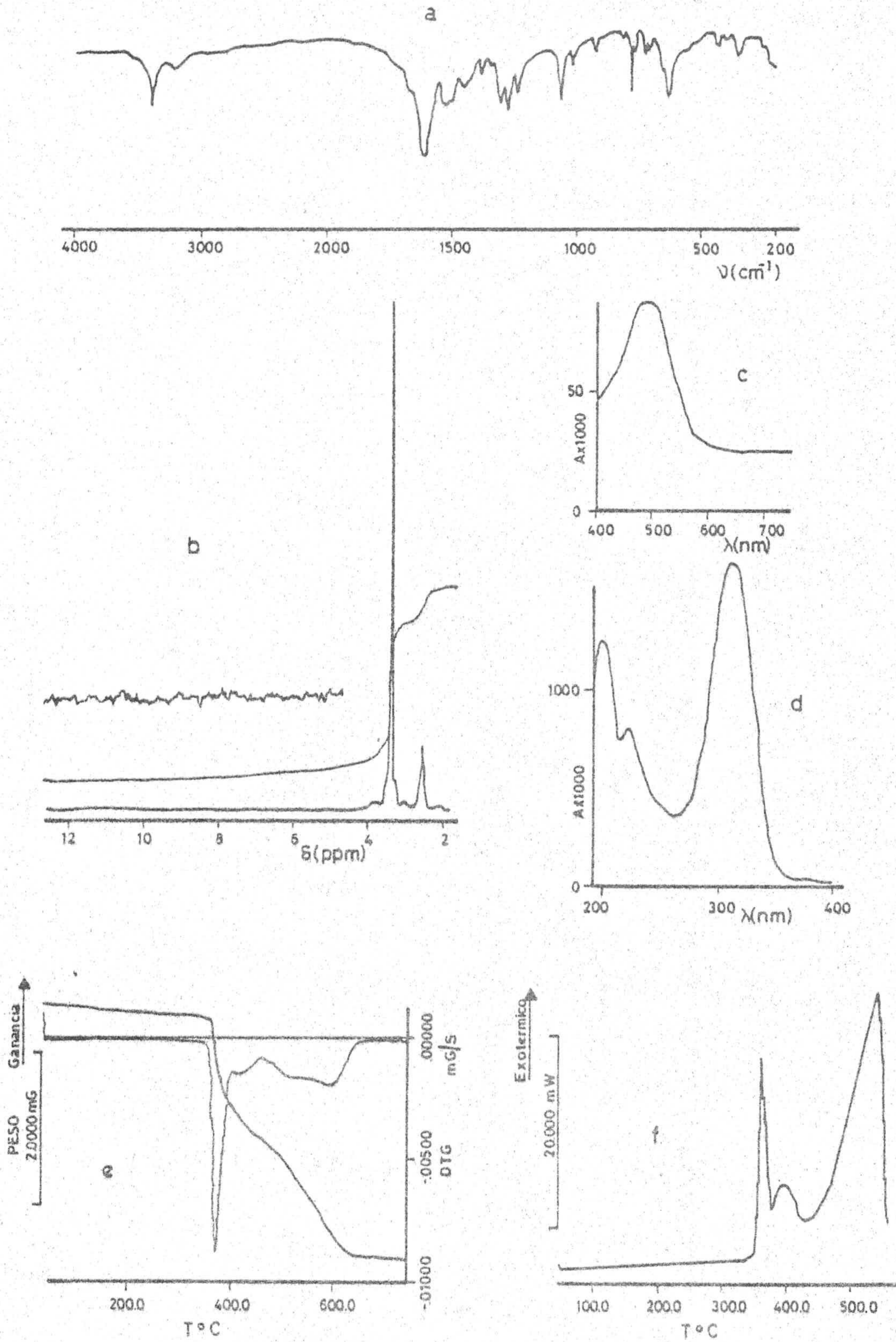


Figura 4.21: CdB_2 . Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

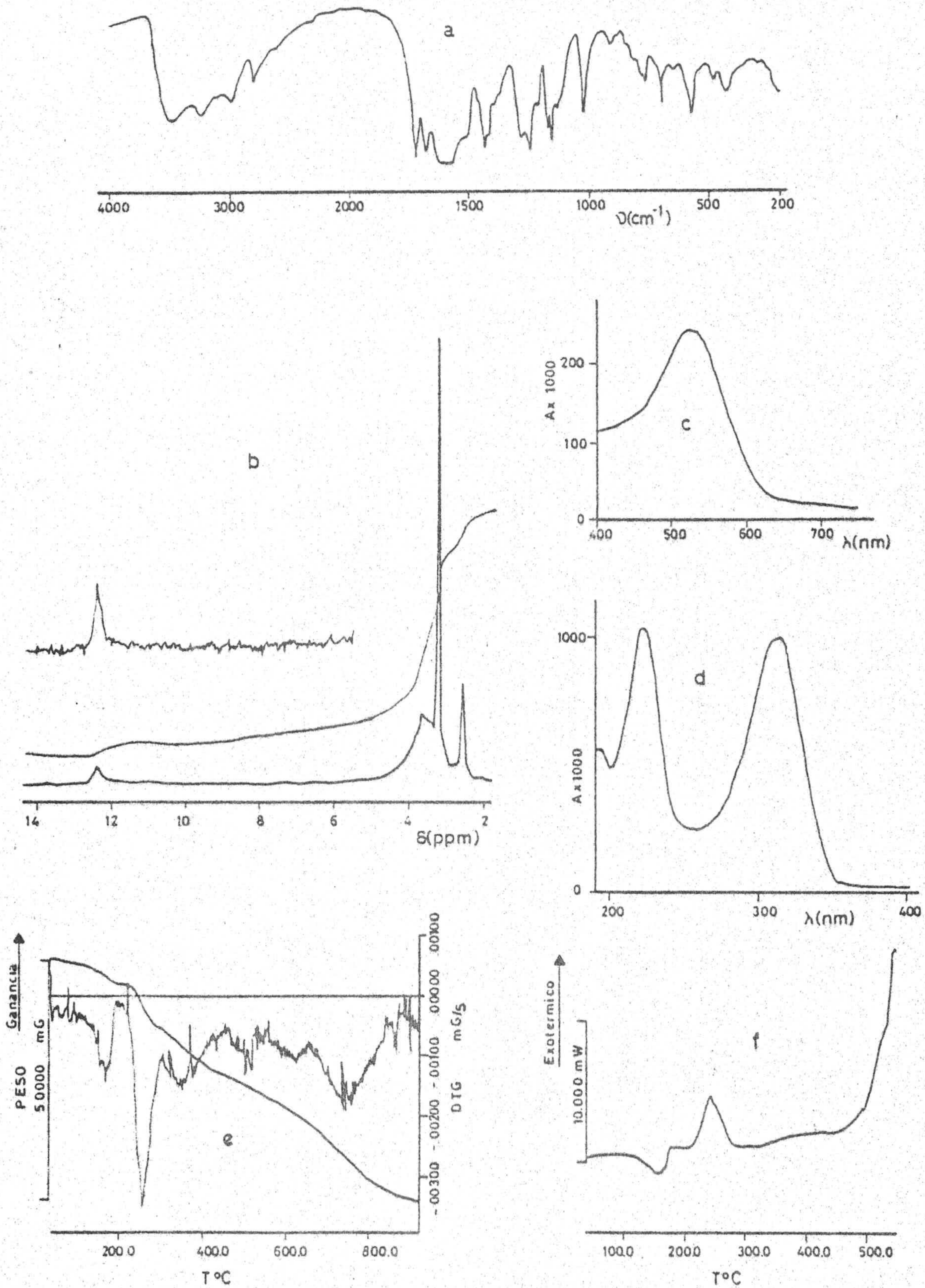


Figura 4.22; $\text{Cl}_2\text{Cd}(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

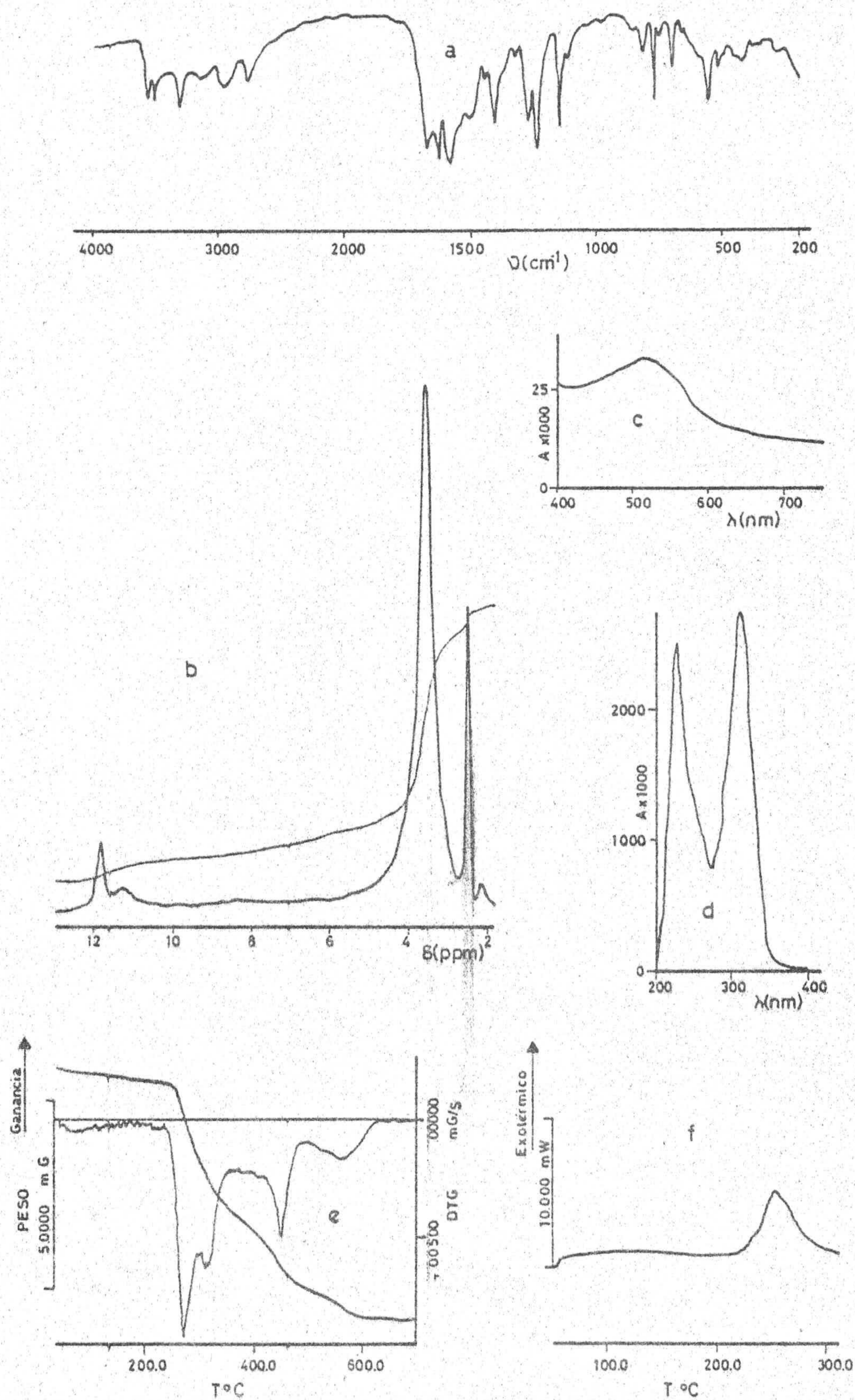


Figura 4,23: $\text{Cl}_6\text{Hg}_3(\text{AH})_4$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

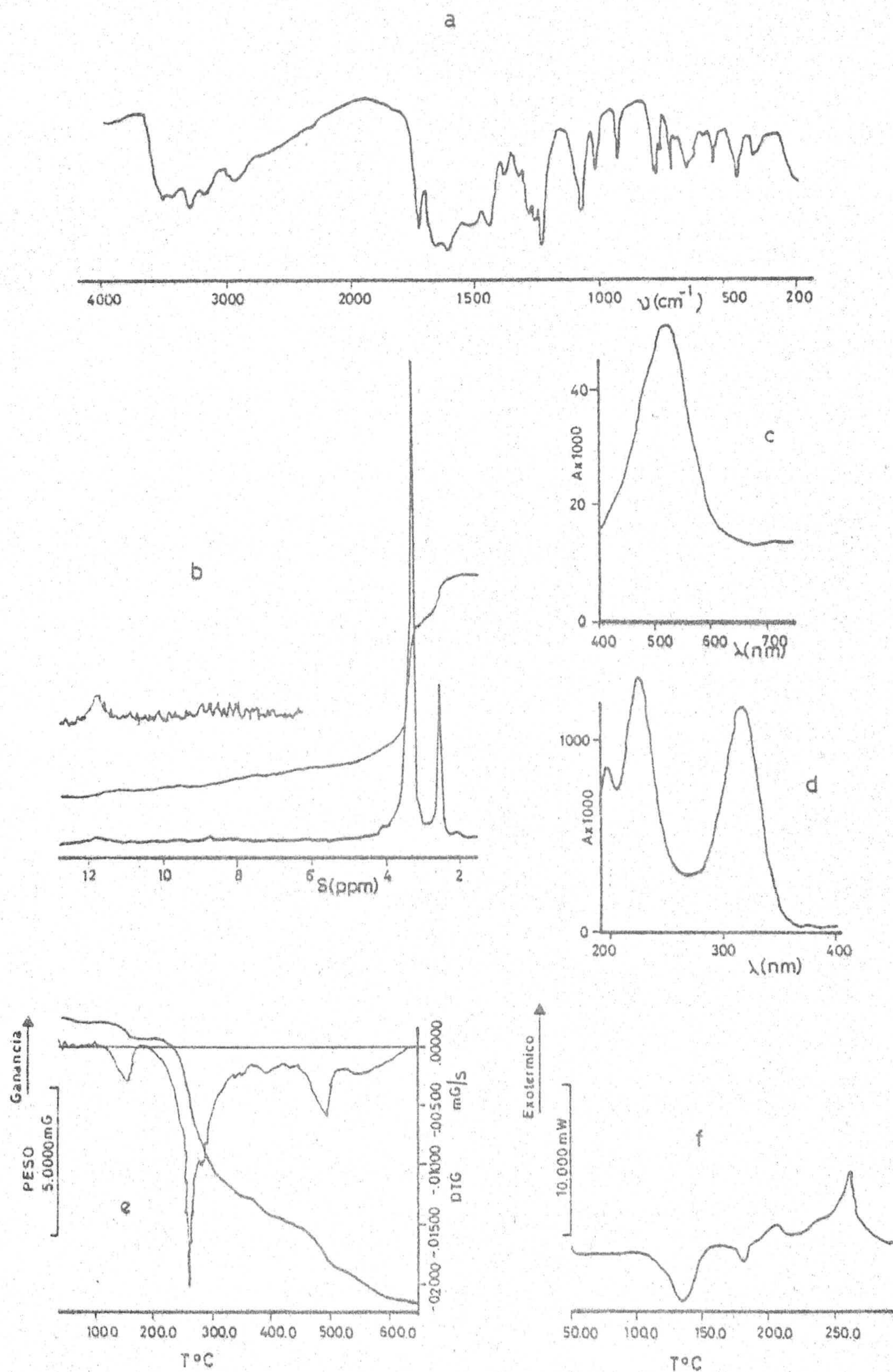


Figura 4.24: $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

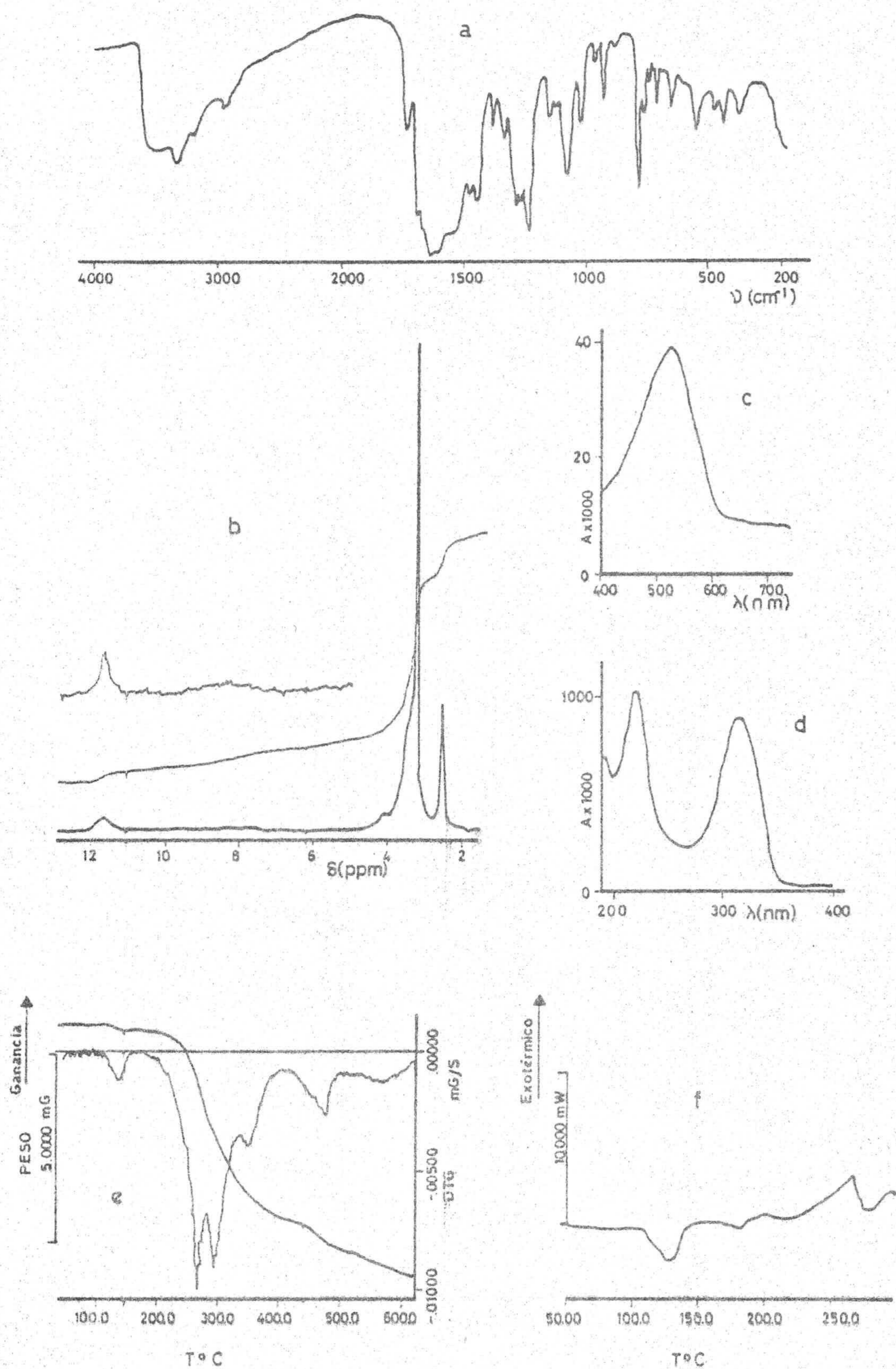


Figura 4.25: $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

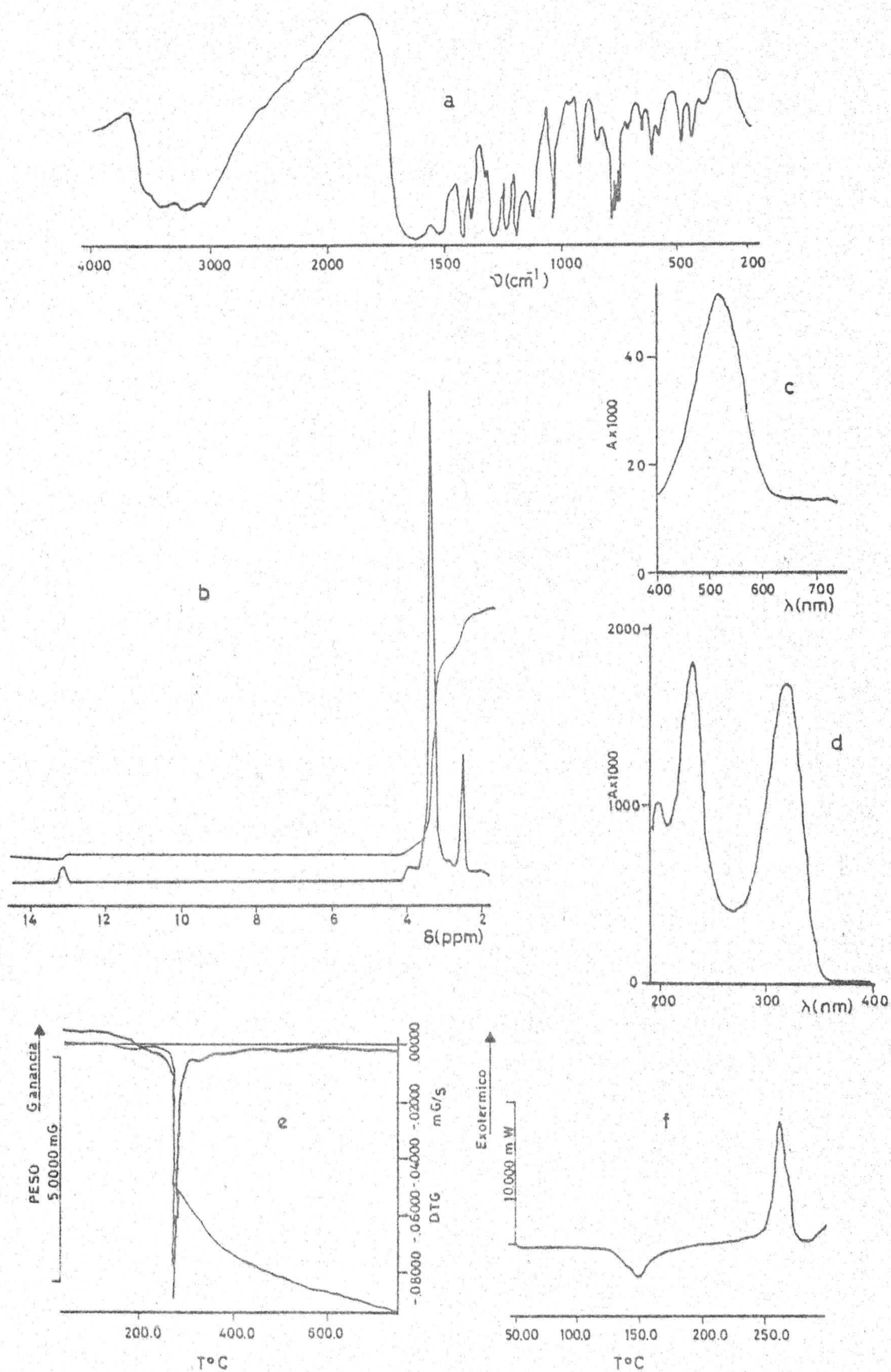


Figura 4.26: $\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

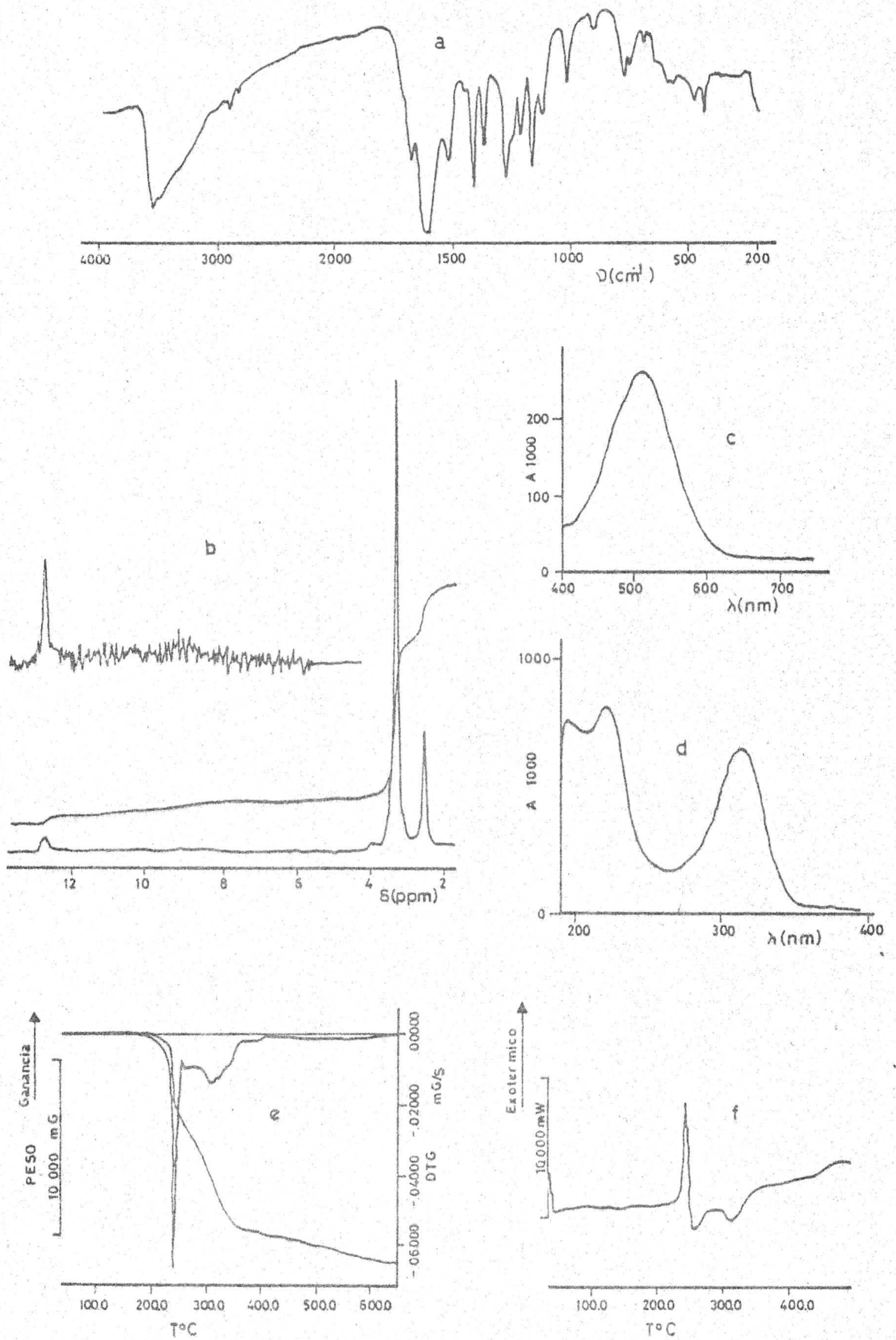


Figura 4.27: $\text{Cl}_{16}\text{Hg}_8(\text{CH})_3$. Espectros: a) I.R., b) ^1H -R.M.N., c) visible, d) ultravioleta. Diagramas: e) A.T.G., f) C.D.S..

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

En el capítulo anterior se han expuesto los resultados experimentales obtenidos al estudiar la interacción de cinco derivados pirimidínicos con los iones Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II), los cuales se analizan y discuten a continuación.

5.1.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE HIDROLISIS DE LA 4-AMINO-1,6-DIHI-DRO-1-METIL-2-METOXI-5-NITROSO-6-OXO PIRIMIDINA

Según lo indicado en el apartado 3.1, a temperaturas superiores a 60°C, la hidrólisis del EH da lugar a la formación del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH).

El proceso de formación del BH se ha seguido cinéticamente, a las temperaturas de 60, 70, 75 y 80°C, habiéndose obtenido las curvas que aparecen indicadas en la Figura 4.1, en las que se puede observar que dicho proceso es bastante lento, de tal forma que, cuando se opera a 60°C, son necesarias más de 100 horas para llegar al equilibrio.

A los datos representados en la Figura 4.1 se les ha aplicado la ecuación integrada de velocidad para un proceso irreversible de orden unidad, obteniéndose, de esta forma, los resultados que aparecen en la Tabla 4.1, los cuales se han representado en la Figura 5.1. En ésta se puede observar

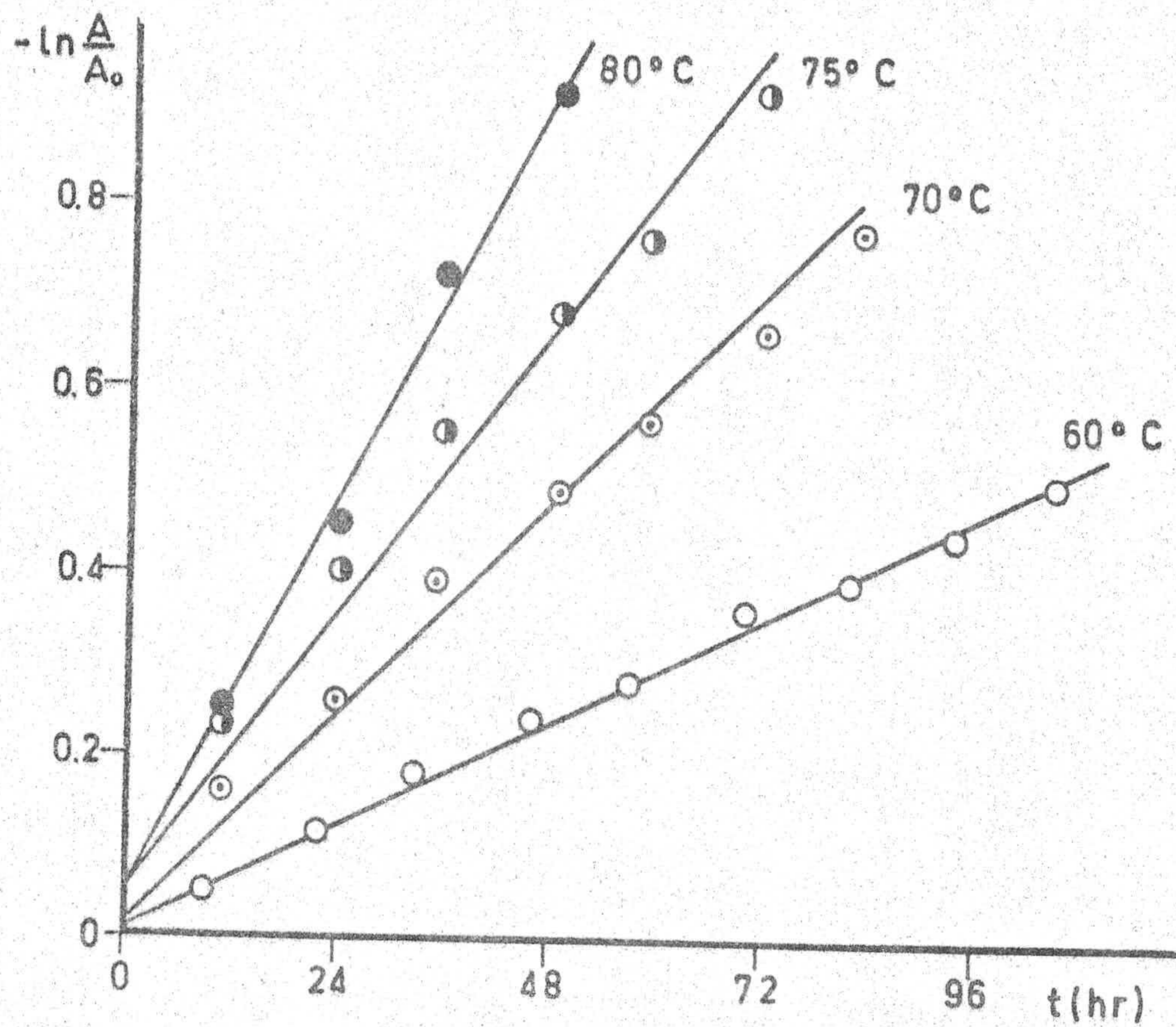


Figura 5.1: Aplicación de la ecuación integrada de velocidad para un proceso irreversible de primer orden, a los datos cinéticos del proceso de hidrólisis de EH.

que dichos datos conducen a líneas rectas, a partir de cuya pendiente se han determinado los correspondientes valores de la constante de velocidad específica de reacción para el proceso considerado, los cuales aparecen indicados en la Tabla 5.1. Dichos valores oscilan entre $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (a 60°C) y $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (a 80°C). El conjunto de resultados presentado en la Figura 5.1 y Tabla 5.1 indica que el proceso hidrolítico del EH, para dar BH, tiene lugar mediante un lento proceso irreversible de orden unidad.

Con el fin de obtener información acerca de las magnitudes termodinámicas de activación, se les ha aplicado la ecuación del estado de transición (48) a los datos de la Tabla 5.1:

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.1)$$

la cual puede transformarse en:

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.2)$$

La aplicación de la ecuación 5.2 a los datos de la Tabla 5.1, en la forma $-\ln(k/T)$ en función de $(1/T)$, condujo a una línea recta (Figura 5.2) ($r = 0,9942$), de cuya pendiente y ordenada en el origen se calcularon los valores correspondientes a la entalpía y entropía de activación, respectivamente, los cuales resultaron ser:



Tabla 5.1 : Variación de la constante de velocidad, con la temperatura, para la reacción de hidrólisis de E-H.

$T(^{\circ}C)$	$k(s^{-1})$	$-\ln k/T$	$1/T (K^{-1})$
60	$1'3 \cdot 10^{-6}$	19'36	$3'00 \cdot 10^{-3}$
70	$2'6 \cdot 10^{-6}$	18'70	$2'92 \cdot 10^{-3}$
75	$3'6 \cdot 10^{-6}$	18'39	$2'87 \cdot 10^{-3}$
80	$4'4 \cdot 10^{-6}$	18'19	$2'83 \cdot 10^{-3}$

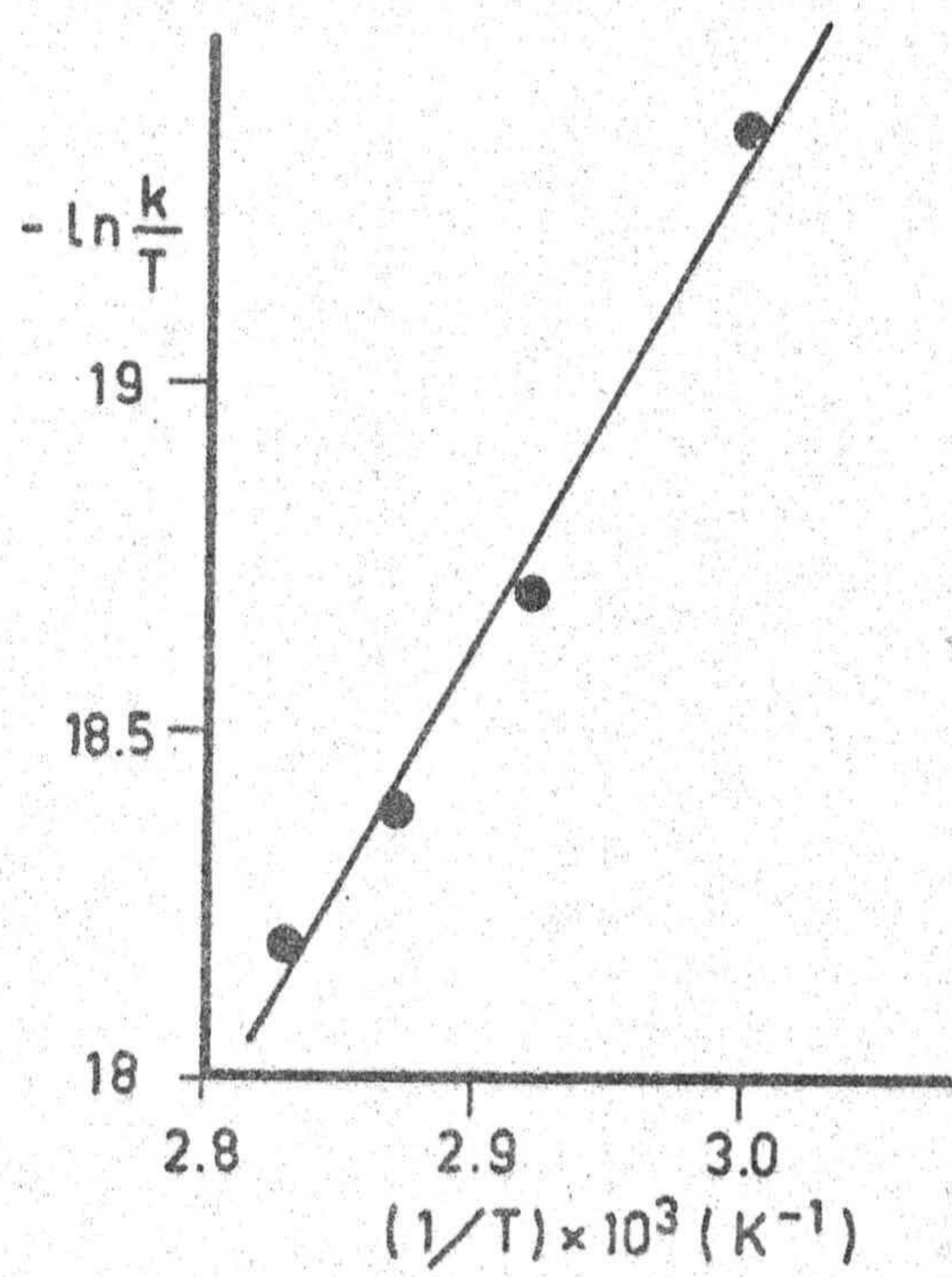


Figura 5.2: Representación de la ecuación del estado de transición para el proceso hidrolítico de EH.

$$\Delta H^\ddagger = 57,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = - 184,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

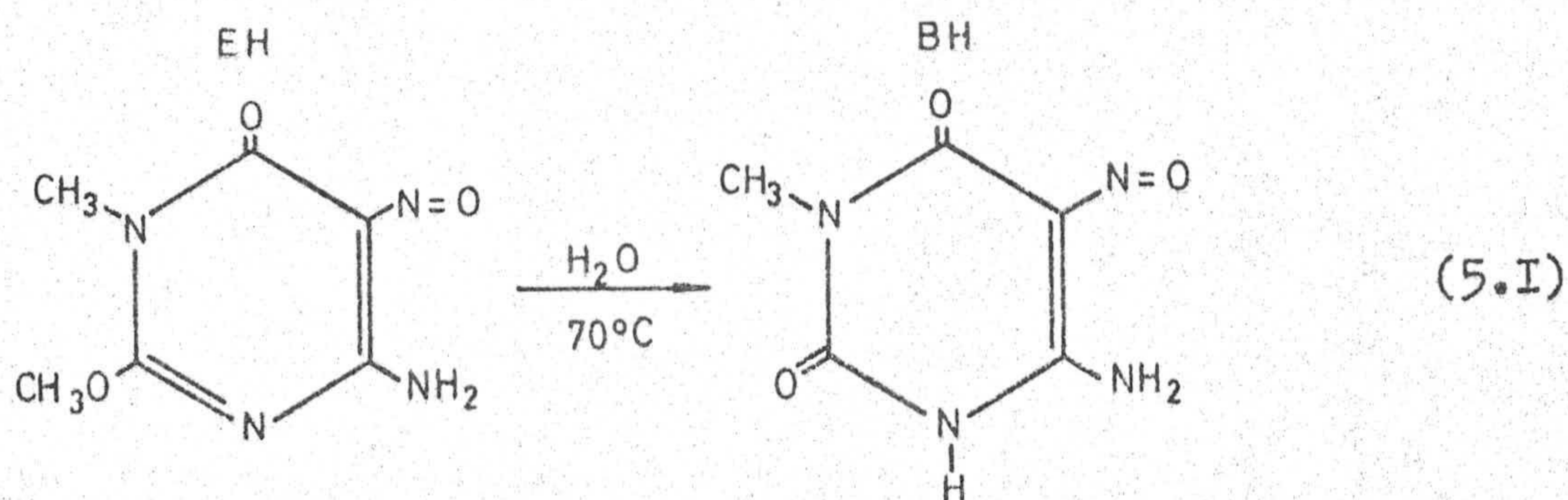
Estos valores son inferiores (aproximadamente un tercio) a los encontrados por Moreno y col. (38) al estudiar el proceso de hidrólisis ácida del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo, que conduce a ácido 1-metil violúrico.

A la vista de estos hechos, podría pensarse que esta reacción es un método óptimo para la síntesis del BH ; sin embargo, el rendimiento de la reacción es del orden del 25%. Aún así, el método presenta el interés de que conduce a la obtención del BH en un alto estado de pureza.

5.2.- CARACTERIZACION DEL PRODUCTO DE HIDROLISIS DEL EH

El producto resultante de la hidrólisis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina se ha caracterizado utilizando para ello las técnicas descritas en los apartados 3.2.1 a 3.2.6, que condujeron a los resultados indicados en el apartado 4.2.

Los datos de análisis químico del BH han permitido establecer para el mismo una fórmula empírica, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$, que es la que presenta el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo. Según esto, la reacción de hidrólisis del EH podría escribirse, de forma simplificada, como sigue



La información bibliográfica que hemos encontrado sobre este compuesto es bastante escasa (39)(49)(50), por lo que creímos conveniente proceder a una caracterización más amplia del mismo con objeto de poder interpretar mejor los resultados a la hora de estudiar los posibles complejos que pudiera formar esta base pirimidínica con los iones metálicos.

El espectro de absorción en las zonas del ultravioleta y del visible de una disolución acuosa de 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (Figura 4.2) es típico de derivados 5-nitroso pirimidínicos, presentando tres bandas de absorción con máximos a 222, 315 y 523 nm. Las bandas a 222 y 315 nm se han asignado, de acuerdo con la bibliografía (40)(51)(52), a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente.

La banda a 523 nm (de bajo coeficiente de extinción) se debe a la presencia de un grupo cromóforo ($-N=O$) con un doble enlace conjugado con el anillo pirimidínico.

El espectro infrarrojo del BH , dispersado en KBr, presenta un elevado número de bandas de absorción, de entre

las cuales se han seleccionado y asignado las que aparecen en la Tabla 5.2.

Además de las asignaciones reseñadas en la Tabla anterior, hay que indicar que en la zona comprendida entre 2800 y 2200 cm^{-1} , el espectro presenta una banda ancha que puede deberse a la presencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas del BH (53).

Las asignaciones realizadas para las bandas del espectro infrarrojo del BH estarían de acuerdo con la estructura molecular del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo e indican, al mismo tiempo, que éste, en fase sólida, se encuentra preferentemente en la forma tautómera 5-nitroso y no en forma oxímica, como es común en otros derivados pirimidínicos análogos al aquí estudiado (54).

En DMSO-d_6 , el espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del BH presenta tres señales a 3'2, 7'8 (ancha) y 11'4 ppm ; estas dos últimas desaparecen cuando se adiciona al medio D_2O . La señal a 3,2 ppm se ha asignado, por su posición e integración (3 protones), a los átomos de hidrógeno del grupo metilo. La señal ancha, centrada a 7,8 ppm y que integra dos protones, se ha asignado a los hidrógenos amínicos y, por último, la centrada a 11,3 ppm, por su integración (1H) y posición, se ha asignado al átomo de hidrógeno unido al nitrógeno cíclico.

Todo el conjunto de datos espectroscópicos obtenido

Tabla 5.2 : Asignaciones tentativas para las bandas más características del espectro i.r. de B-H.

<u>cm⁻¹</u>	<u>Asignación</u>
3200	ν (N-H)
2960	ν (C-H) en CH ₃
1740	ν (C=O)
1680	δ (N-H) en NH ₂
1645	ν (C=C)
1505	ν (N=O)
1430	δ_{as} (C-H) en CH ₃
1380	δ_s (C-H) en CH ₃

dos en la caracterización del BH están perfectamente de acuerdo con la estructura molecular indicada en 5.I.

Se ha procedido, además, a estudiar el comportamiento térmico del BH a partir de sus diagramas de A.T.G. y C.D.S., los cuales aparecen en la Figura 4.2.

Ambos diagramas indican que el BH es estable térmicamente a temperaturas inferiores a 275°C, no presentando ni agua de cristalización, ni punto de fusión definido, ya que no se observa en el diagrama de C.D.S. ningún efecto endotérmico que pueda asignarse a la deshidratación o fusión de la muestra.

A partir de 275°C, el BH sufre un brusco efecto de pérdida de peso, que continúa, a partir de 310°C, con otra pérdida de peso menos acusada que finaliza a 625°C con la combustión total de la muestra. Este proceso de degradación pirolítica es el responsable de los cuatro efectos exotérmicos centrados a 267, 285, 295 y 456°C; en los tres primeros se produce el desprendimiento global de $73,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Por otra parte, es interesante conocer el comportamiento ácido-base del BH en disolución acuosa, ya que éste puede influir notablemente en la formación de complejos con iones metálicos. Por esta razón, se procedió, en primer lugar, a determinar el valor de la constante de disociación ácida del BH, operando según se describe en el apartado 3.2.6.

Los resultados obtenidos para K_1 , siguiendo dicho método, aparecen indicados en la Tabla 4.3 en la que puede observarse que dichos valores oscilan entre $3,2 \cdot 10^{-6}$ y $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, aumentando a medida que lo hace la temperatura.

Los valores encontrados para K_1 son del mismo orden que los encontrados para la constante de disociación ácida del 6-amino-5-nitroso uracilo (35) y del ácido metil-violúrico (55) y muy diferentes de los determinados para el 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (40), 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo (41) y 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (42).

A partir de los datos indicados en la Tabla 4.3 se ha procedido a obtener información acerca de las magnitudes termodinámicas del proceso de disociación del BH en disolución acuosa. Para ello, se han representado los valores del $\text{p}K_1$ en función de $1/T$, obteniéndose la recta que aparece en la Figura 5.3. A partir de su pendiente y ordenada en el origen se calcularon los valores de la entalpía y entropía aparentes de disociación, que resultaron ser:

$$\Delta H = 8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S = - 75,6 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

A la vista de estos valores se puede afirmar que, en medio acuoso, la disociación del 6-amino-3-metil-5-nitroso

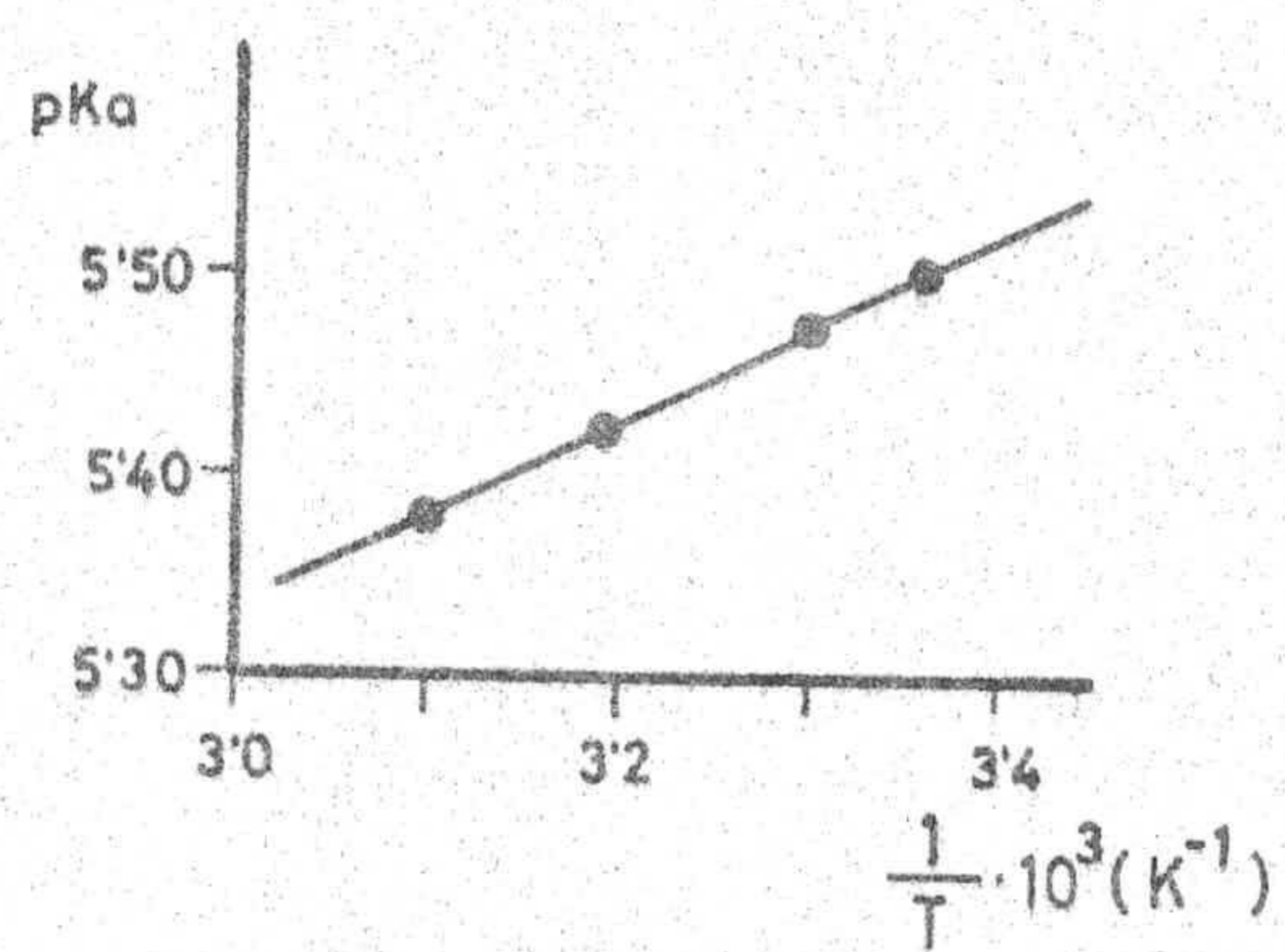


Figura 5.3: Variación del pK_a del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH) frente a $1/T$ ($I = 0'1 M$ en KNO_3).

uracilo (BH) transcurre en régimen endotérmico y exoentrópico; este mismo comportamiento, en lo que a ΔH e ΔS se refiere, ha sido observado por otros autores (40)(55) al estudiar compuestos análogos al 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo.

Todo el conjunto de información obtenido en la caracterización del producto designado por BH, viene a confirmar que el mismo es el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo, producto sintetizado por vez primera por Engelman (49) en 1909 y cuya estructura molecular ha sido confirmada por Nogueras y col. (56). De este derivado pirimidínico no se ha encontrado hasta la fecha ninguna referencia en lo que respecta a su capacidad complejante frente a iones metálicos.

5.3.- EFECTO DE LA FUERZA IONICA SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DETECTADOS EN LOS SISTEMAS M^{n+} /LIGANDO, EN DISOLUCION ACUOSA

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento como ligandos de los derivados pirimidínicos 6-amino-5-nitroso uracilo (AH), 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH), 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH), 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo (DH) y 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH) frente a los iones $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ y $Hg(II)$, en disolución acuosa, con fuerza iónica controlada. Para ello, y debido a que dichos compuestos, en disolución acuosa, se comportan como ácidos débiles, se ha utilizado la potenciometría como técnica, a la hora de

detectar la posible interacción metal-ligando en disolución.

El método utilizado, en todos los casos, ha sido el de preparar disoluciones acuosas en las que la relación metal/ligando era igual a 1/1, obteniéndose a continuación las curvas de valoración potenciométrica para diferentes valores de la fuerza iónica y temperatura constante (25°C).

La aplicación del método de Bjerrum (46) a dichas curvas ha permitido obtener resultados positivos únicamente para los sistemas M^{n+}/LH , donde $L = C, D$ y E , los cuales se han indicado en las Tablas 4.4 a 4.15. La representación de los datos que aparecen en dichas tablas, en la forma pA en función de \bar{n} , ha conducido a las gráficas mostradas en las Figuras 4.5 a 4.10, de las que se obtuvieron los valores de las constantes de estabilidad indicados en las Tablas 4.16 a 4.18.

Los valores encontrados para las constantes de estabilidad de los complejos detectados son del mismo orden de magnitud que los encontrados por López González y col. al estudiar los complejos del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo con $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ y $Cu(II)$ (31) y los complejos de la 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina con $Ni(II)$ (57), por Jain y col. (58) en complejos de $Zn(II)$ y $Cd(II)$ con la 5-amilazo-2-metiltio-4-hidroxi-6-metil pirimidina y por Randhawa y col. (59) al estudiar los complejos de $Zn(II)$, $Cd(II)$ y $Hg(II)$ con hipoxantina.

Se ha estudiado la influencia que ejerce la fuerza iónica sobre el valor de las constantes de estabilidad de cada una de las especies complejas detectadas, obteniéndose los resultados que aparecen indicados en la Figura 5.4. En ella puede observarse una apreciable influencia de la fuerza iónica sobre el valor de la constante de estabilidad en los complejos que forman las bases pirimidínicas CH, DH y EH con el ión Hg(II), no observándose, por el contrario, variaciones significativas para el resto de los complejos detectados. Estos hechos están de acuerdo con las investigaciones realizadas por Debye (60), el cual observó que, en general, la estabilidad de los complejos disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, ya que la actividad de un ión metálico para formar complejos con un determinado ligando generalmente disminuye cuando se encuentra en presencia de otros iones, debido al apantallamiento que le producen éstos.

Por otra parte, y a fin de obtener los valores de las constantes de estabilidad termodinámicas, se ha representado el valor del pK_1 frente a la raíz cuadrada de la fuerza iónica; dicha representación (Figura 5.5) conduce en todos los casos a líneas rectas, que se han extrapolado a fuerza iónica cero, obteniendo, de esta manera, los valores que aparecen en la Tabla 5.3.

Una vez calculados los valores de K a fuerza iónica cero, se procedió a obtener los valores de ΔG asociados a la formación de estos complejos; dichos valores aparecen,

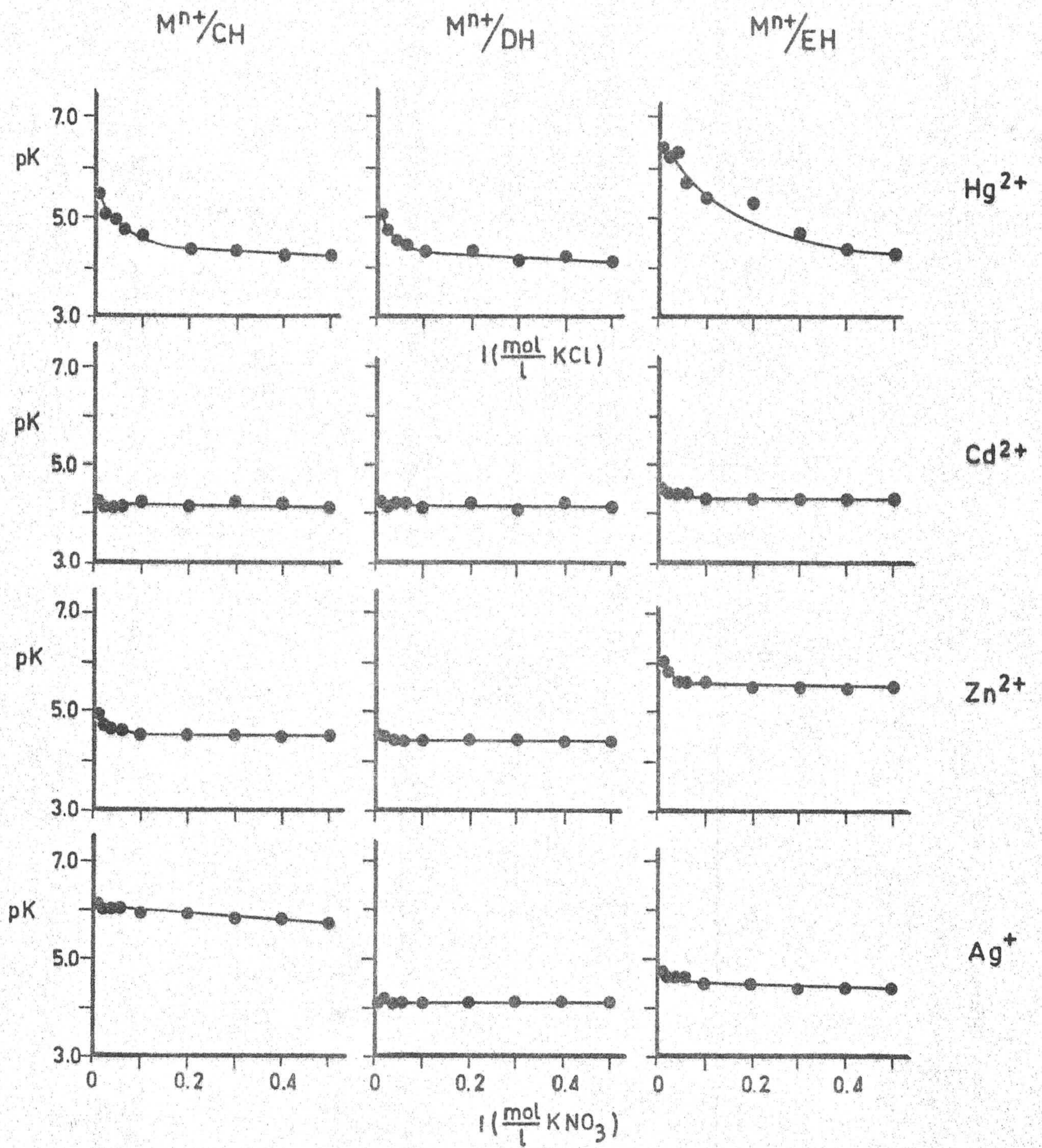


Figura 5.4: Variación del pK_{est} de los complejos en función de la fuerza iónica del medio.

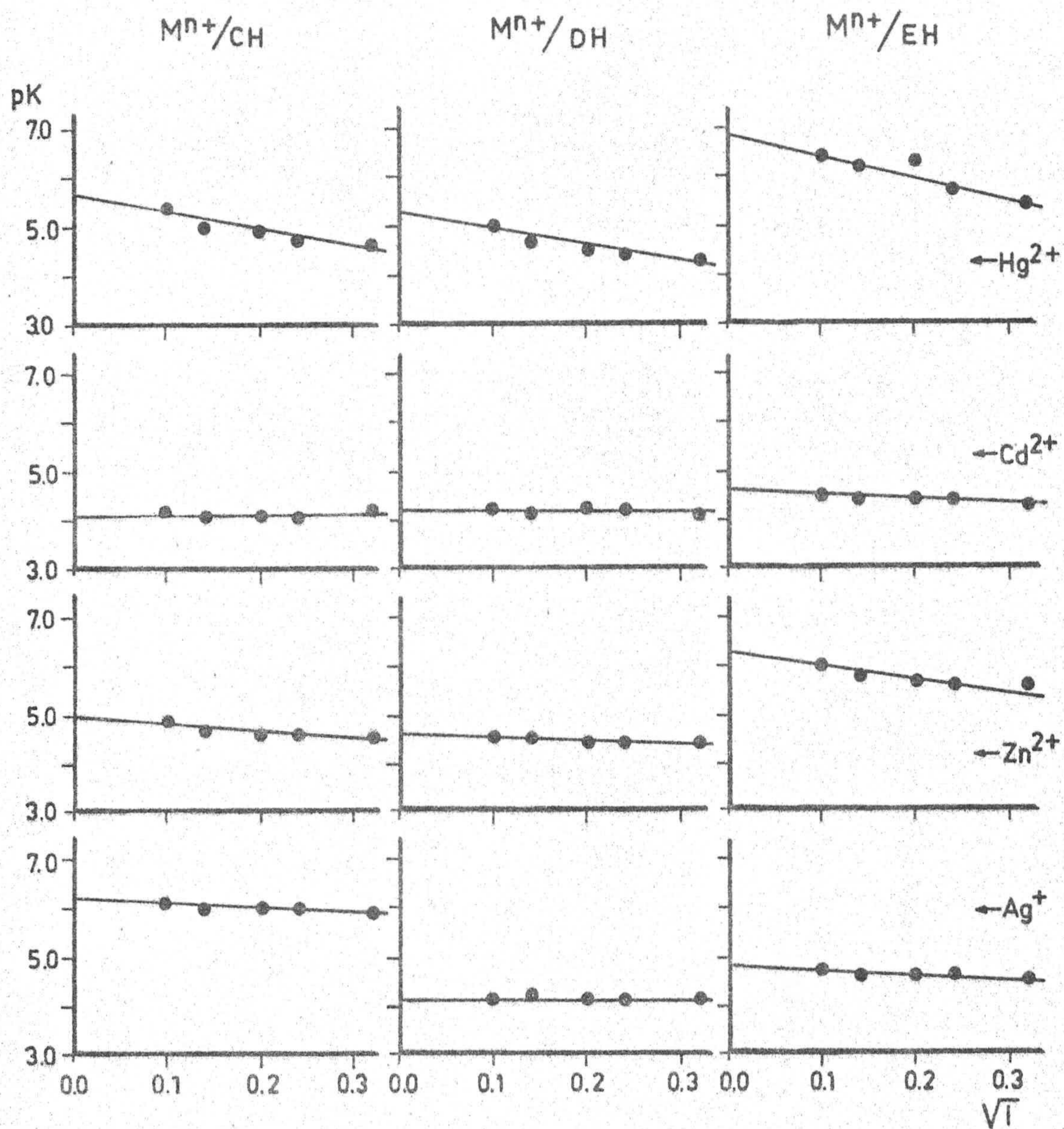


Figura 5.5: Variación del pK_{est} en función de la raíz cuadrada del valor de la fuerza iónica del medio.

Tabla 5.3 : Constantes de estabilidad termodinámica de los complejos de Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con 5-nitropirimidinas a 25°C (I=0).

	M^{n+}/CH		M^{n+}/DH		M^{n+}/EH	
	K(※)	$-\Delta G(※)$	K	$-\Delta G$	K	$-\Delta G$
Ag ⁺	$1.6 \cdot 10^6$	35.4	$1.3 \cdot 10^4$	23.5	$6.3 \cdot 10^4$	27.4
Zn ²⁺	$1.0 \cdot 10^5$	28.5	$4.0 \cdot 10^4$	26.3	$2.0 \cdot 10^6$	36.0
Cd ²⁺	$1.3 \cdot 10^4$	23.5	$1.6 \cdot 10^4$	24.0	$4.0 \cdot 10^4$	26.3
Hg ²⁺	$5.0 \cdot 10^5$	32.5	$2.0 \cdot 10^5$	30.3	$6.3 \cdot 10^6$	38.8

(※) Valores de ΔG en $Kj.mol^{-1}$ y de K en $l.mol^{-1}$.

igualmente, en la Tabla 5.3 y oscilan entre $-23,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-38,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para los complejos que forma el DH con el ión Ag(I) y el EH con el ión Hg(II) , respectivamente.

Los valores de ΔH e ΔS no han podido ser calculados debido a que las experiencias encaminadas a obtener las constantes de estabilidad de los complejos se realizaron a una sola temperatura.

5.4.- CARACTERIZACION DE LAS DISTINTAS FASES SOLIDAS OBTENIDAS

Como resultado del estudio de la interacción de los derivados pirimidínicos 6-amino-5-nitroso uracilo (AH), 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH), 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH), 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo (DH) y 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina (EH) con los iones Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) y Hg(II) se han obtenido un total de diecisiete fases sólidas diferentes; cuatro de ellas contienen AH o A^- como ligando, seis contienen BH o B^- , otras seis contienen CH o C^- y una que contiene como ligando D^- .

Las diecisiete fases sólidas aisladas han sido caracterizadas empleando las técnicas descritas en el apartado 3.5. La aplicación de estas técnicas ha permitido obtener los resultados que aparecen recogidos en la Tabla 4.19 y en las Figuras 4.11 a 4.27.

Con objeto de poder comparar entre sí los complejos formados por un mismo ión y diferentes ligandos pirimidínicos, la discusión de los resultados anteriores se hará de forma conjunta.

Finalmente, hay que indicar que la obtención de los complejos formados por B^- o BH con los iones $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ y $Hg(II)$ se ha llevado a cabo por dos caminos diferentes: a partir de disoluciones que contenían EH y el correspondiente ión metálico, tanto en caliente como en frío, y a partir de disoluciones que contenían BH y el correspondiente ión metálico, obteniéndose por ambos procedimientos los mismos seis complejos que se estudian en el presente trabajo. La justificación a este hecho ya se ha indicado al comienzo de esta discusión de resultados (apartado 5.1).

5.4.1.- Complejos de Ag(I) con 5-nitroso pirimidinas

5.4.1.- Complejos de Ag(I) con 5-nitroso pirimidinas

Siguiendo los métodos descritos en el apartado 3.4.1, se han aislado cuatro fases sólidas que contienen Ag(I) como ión metálico y los aniones de los derivados AH, BH, CH y DH como ligandos.

Los datos de análisis elemental orgánico (C, H, N) y análisis del componente metálico, han permitido obtener los resultados indicados en la Tabla 4.19, a partir de los cuales, y teniendo en cuenta la composición de cada uno de los derivados pirimidínicos, se han propuesto las fórmulas simplificadas que se indican en el apartado 4.4. Dichas fórmulas muestran que, de los cuatro compuestos aislados, los correspondientes a AH y BH cristalizan con una molécula de agua, mientras que los compuestos de Ag(I) con CH y DH precipitan en forma anhidra. Estos hechos han sido puestos de manifiesto a partir de los diagramas de análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de scanning, que aparecen indicados en las Figuras 4.11 a 4.14.

El diagrama de A.T.G. del compuesto que forma el 6-amino-5-nitroso uracilo (AH) con el ión Ag(I) presenta un efecto de pérdida de peso que comienza a 125°C y finaliza a 190°C (Figura 4.11.d); en dicho efecto se produce la eliminación de un 6,9% del peso inicial de la muestra y se ha asignado a la eliminación de la molécula de agua que presenta el compuesto (la pérdida calculada teóricamente es del 6,41%).

Este hecho viene confirmado en el diagrama de C.D.S. por la presencia del efecto endotérmico centrado a 172°C . La energía necesaria para el proceso de deshidratación del $\text{AgA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se ha calculado a partir del área del citado efecto, encontrando para la misma el valor de $43,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este alto valor de temperatura al que se produce la deshidratación podría sugerir que dicha molécula de agua se encontrase coordinada directamente al ión Ag(I) , o bien, que se tratara de agua de cristalización fuertemente retenida en la estructura cristalina del citado compuesto.

El compuesto resultante de la deshidratación del $\text{AgA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ es estable térmicamente hasta alrededor de los 300°C , temperatura por encima de la cual dicho compuesto experimenta un brusco efecto de pérdida de peso que finaliza a 360°C . Desde esta temperatura hasta 520°C , se produce una pérdida continua de peso, quedando al final, en el crisol portamuestras, un residuo formado por plata metálica, hecho que se ha podido comprobar experimentalmente. La pérdida acumulada de peso registrada corresponde al 61,0%, valor que está en buen acuerdo con el calculado suponiendo que la pirolisis del $\text{AgA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ conduce a Ag (61,59%). En el diagrama de C.D.S., el proceso pirolítico del compuesto está asociado a los dos efectos exotérmicos centrados a 346 y 483°C ; la energía desprendida en cada uno de estos dos procesos es de $47,7$ y $722,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

El compuesto que forma el ión Ag(I) con el 6-ami-

no-3-metil-5-nitroso uracilo ($\text{AgB.H}_2\text{O}$) experimenta un proceso de deshidratación en el intervalo de 100 a 190°C (Figura 4.12.d). La pérdida de peso observada en dicho intervalo (5,8%) está en buen acuerdo con la calculada teóricamente (6,10%). Al igual que en el caso anterior, dicho proceso viene confirmado por el efecto endotérmico centrado a 171°C que presenta el diagrama de C.D.S. del $\text{AgB.H}_2\text{O}$ (Figura 4.12.e) y al que va asociada una energía de 56,9 kJ.mol^{-1} . Este valor indica que dicha molécula se encuentra ligeramente más retenida que en el caso del $\text{AgA.H}_2\text{O}$.

El compuesto AgB es estable térmicamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 190 y 240°C. A partir de 240°C, la descomposición del AgB hasta Ag , tiene lugar en cuatro etapas, como puede verse en el diagrama de D.T.G. de la Figura 4.12.d. La pérdida acumulada de peso observada al final de estas cuatro etapas (62,6%) se corresponde bastante bien con la calculada teóricamente suponiendo que el residuo final de la pirolisis es Ag (63,41%), hecho que ha podido ser comprobado experimentalmente. El proceso pirolítico que conduce al AgB hasta Ag es el responsable de los dos efectos exotérmicos centrados a 290 y 456°C. La energía liberada en cada uno de estos procesos es de 57,1 y 1068,4 kJ.mol^{-1} , respectivamente.

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. de los dos restantes compuestos de Ag(I) (AgC y AgD) no presentan efecto alguno que pueda ser asignado a una posible deshidratación, he-

cho que viene, por tanto, a corroborar la información obtenida en base a los datos de análisis químico.

El diagrama de A.T.G. del compuesto que forma el 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH) con el ión Ag(I) (Figura 4.13.c) indica que dicho compuesto es estable térmicamente hasta 267°C; a esta temperatura se produce una rápida descomposición, seguida de otro proceso de pérdida de peso más lento, que finaliza alrededor de 600°C. A esta temperatura, la pérdida acumulada de peso observada es del 62,0% (la pérdida calculada teóricamente es del 61,03%), y se debe a la pirolisis del compuesto hasta Ag; este proceso es el responsable de los efectos exotérmicos centrados a 302 y 451°C. La energía liberada en cada uno de estos procesos es de 110,5 y 607,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Finalmente, tampoco los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del compuesto que forma el ión Ag(I) con el 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo (Figuras 4.14.d y e) presentan efectos que puedan ser asignados a procesos de deshidratación. El compuesto es estable térmicamente hasta 235°C, temperatura a la que comienza un fuerte efecto de pérdida de peso, seguido de otros dos más débiles, fácilmente distinguibles en el diagrama de D.T.G.. A 560°C, el peso se estabiliza, habiéndose perdido un 62,5% de la muestra original. Esta pérdida de peso se ha asignado a la pirolisis del anillo pirimidínico y formación de Ag. Si se supone esta hipótesis, la pérdida de peso calculada teóricamente sería del 62,91%, valor que es prácticamente

ticamente coincidente con el observado experimentalmente. Al proceso pirolítico del AgD se deben los dos efectos exotérmicos que aparecen centrados a 255 y 484°C y en los que se liberan 48,6 y 111,0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Los espectros de absorción en las zonas del ultravioleta y del visible de estos cuatro compuestos de Ag(I), registrados utilizando la técnica de reflectancia difusa, aparecen en las Figuras 4.11 a 4.14. Las posiciones de los máximos de absorción de estos complejos, así como las de los correspondientes derivados pirimidínicos, se han recogido en la Tabla 5.4.

En general, los cuatro compuestos de Ag(I) presentan un número de bandas igual al del derivado pirimidínico que actúa como ligando. Las asignaciones realizadas para dichas bandas se han efectuado de acuerdo con la información existente en bibliografía para este tipo de compuestos (50) (51) (52) (61) (62) (63) (64) y se han indicado, igualmente, en la Tabla 5.4.

Como puede observarse en dicha tabla, todos los compuestos presentan las bandas \underline{x} e \underline{y} predichas por Mason y que corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja y alta energía (bandas centradas alrededor de 250 y 215 nm, respectivamente). En el caso del derivado pirimidínico BH sólo se ha podido detectar una de ellas.

Tabla 5.4 : Bandas de reflectancia difusa en los derivados AH, BH, CH y DH y en sus compuestos con Ag(I).

Compuesto	Máximos de absorción (nm)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Cromóforo
AH	220, 244(h)	321	545
AgA.H ₂ O	220, 250	320	520
BH (*)	222	315	523
AgB.H ₂ O	213, 251	313	525
CH	215, 242	318	545
AgC	218, 255	323	552
DH	215, 245	315	555
AgD	218, 248	300	559

(*) Espectro en disolución acuosa.

En la zona del visible, los espectros de las bases libres y de sus compuestos con Ag(I) presentan una única banda debida a la presencia de un grupo cromóforo que posee un doble enlace conjugado con el anillo pirimidínico, siendo esta conjugación la responsable del color de estos compuestos. Esta banda, en algunos casos, se afecta profundamente (caso del $\text{AgA} \cdot \text{H}_2\text{O}$) cuando el derivado pirimidínico se une al ión Ag(I), lo que puede interpretarse en el sentido de que dicho grupo puede intervenir directamente en la unión al ión Ag(I).

El estudio conjunto de los espectros infrarrojos y de $^1\text{H-R.M.N.}$ de los cuatro compuestos de Ag(I) aislados nos ha permitido proponer un posible modo de coordinación de estos derivados 4-amino-5-nitroso pirimidínicos al catión Ag(I).

En el caso del compuesto $\text{AgA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, su espectro infrarrojo, en KBr (Figura 4.11.a), presenta, entre otras, las siguientes bandas más significativas:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3450	$\nu(\text{O-H})$ agua
3320	$\nu(\text{N-H})$ imino
2960	$\nu(\text{N-H})$
2785	$\nu(\text{N-H})$
1685	$\nu(\text{C=O})$
1510	$\nu(\text{N=O})$
1295	$\nu(\text{C-N})$
1255	$\nu(\text{C-N})$

Asimismo, hay que indicar que en la zona comprendida entre 1550 y 1650 cm^{-1} , el espectro infrarrojo del compuesto presenta dos bandas, una de ellas ancha, centradas a 1640 y 1590 cm^{-1} ; la primera de ellas podría asignarse a $\nu(\text{C}=\text{N})$ de un grupo imino y la segunda englobaría a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\delta(\text{H}_2\text{O})$; sin embargo, estas asignaciones, de acuerdo con lo indicado en la bibliografía (65)(66), hay que tomarlas con cierta reserva, pues podrían estar intercambiadas.

Con objeto de obtener información sobre posibles interacciones Ag-N en este complejo, se procedió a registrar la zona de 650-200 cm^{-1} , dispersando la muestra en polietileno de pureza espectroscópica. Los resultados obtenidos aparecen en las Figuras 5.6.a y 5.7.a. La comparación entre los espectros infrarrojos en polietileno del 6-amino-5-nitroso uracilo (Figura 5.6.a) y de su complejo de plata (Figura 5.7.a) ha permitido detectar una nueva y débil banda en el espectro del complejo, centrada a 235 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(\text{Ag}-\text{N})$.

Por otra parte, el espectro de ^1H -R.M.N. del $\text{AgA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.11.b) viene a complementar en alguna medida los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja. En dicho espectro se observan seis señales fácilmente identificables. Así, a 2,5 ppm aparece la señal correspondiente a los hidrógenos del DMSO, a 3,4 ppm aparece una intensa y ancha señal que se ha atribuido a los hidrógenos del agua presente en el complejo. Las dos señales que aparecen a ambos lados de es

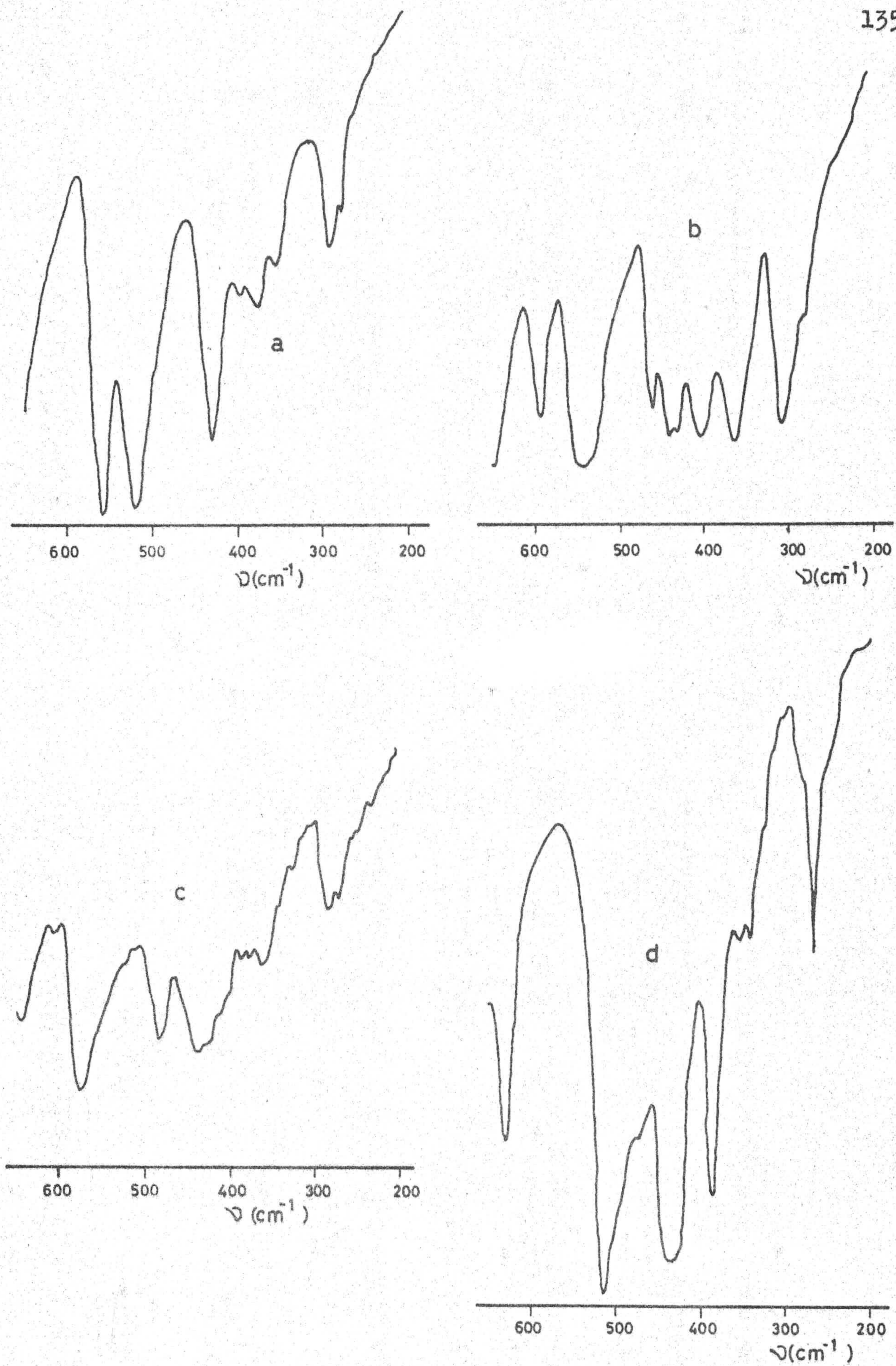


Figura 5.6: Espectro I.R., en polietileno, de los derivados pirimidínicos. a) AH, b) BH, c) CH y d) DH.

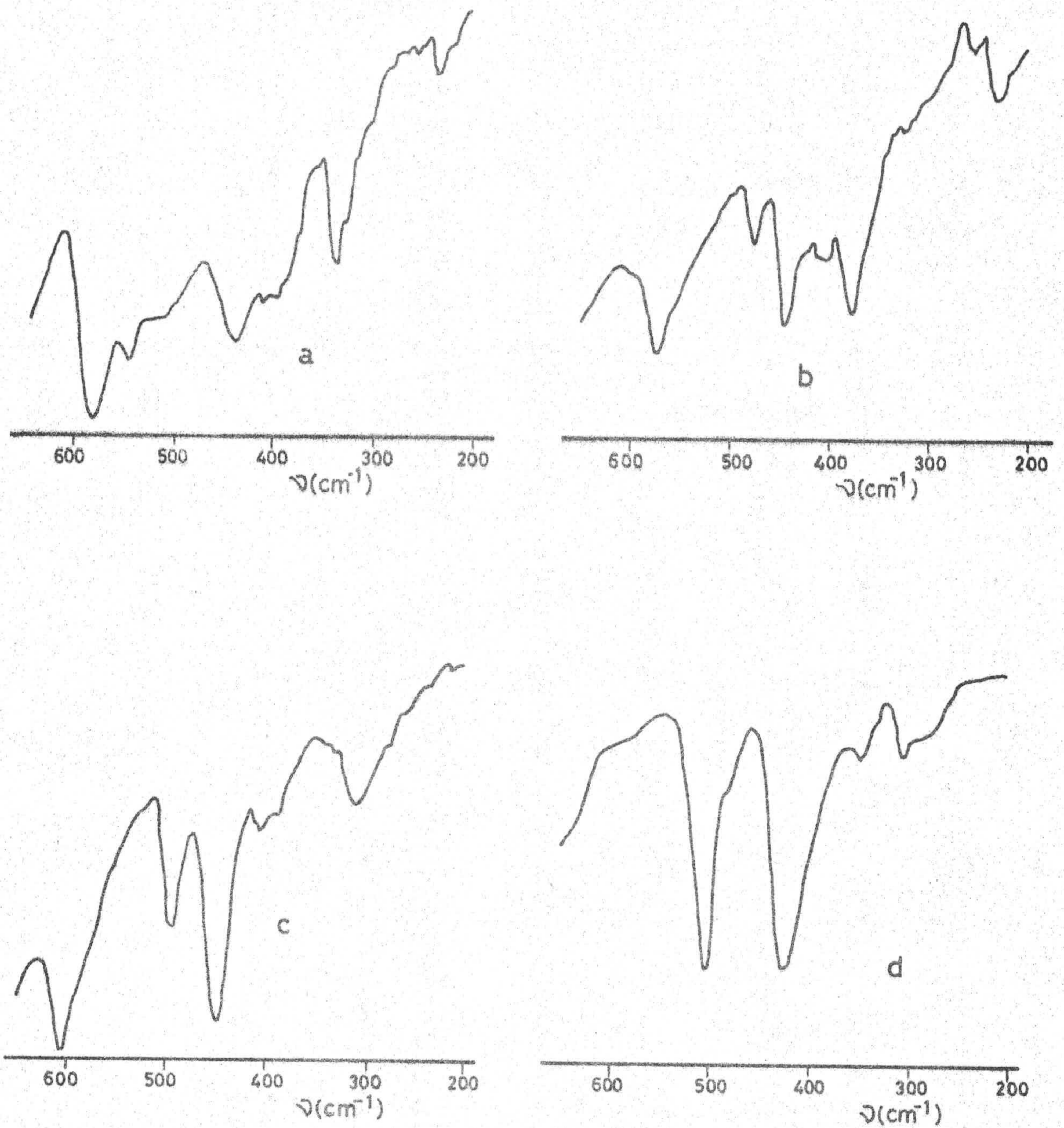
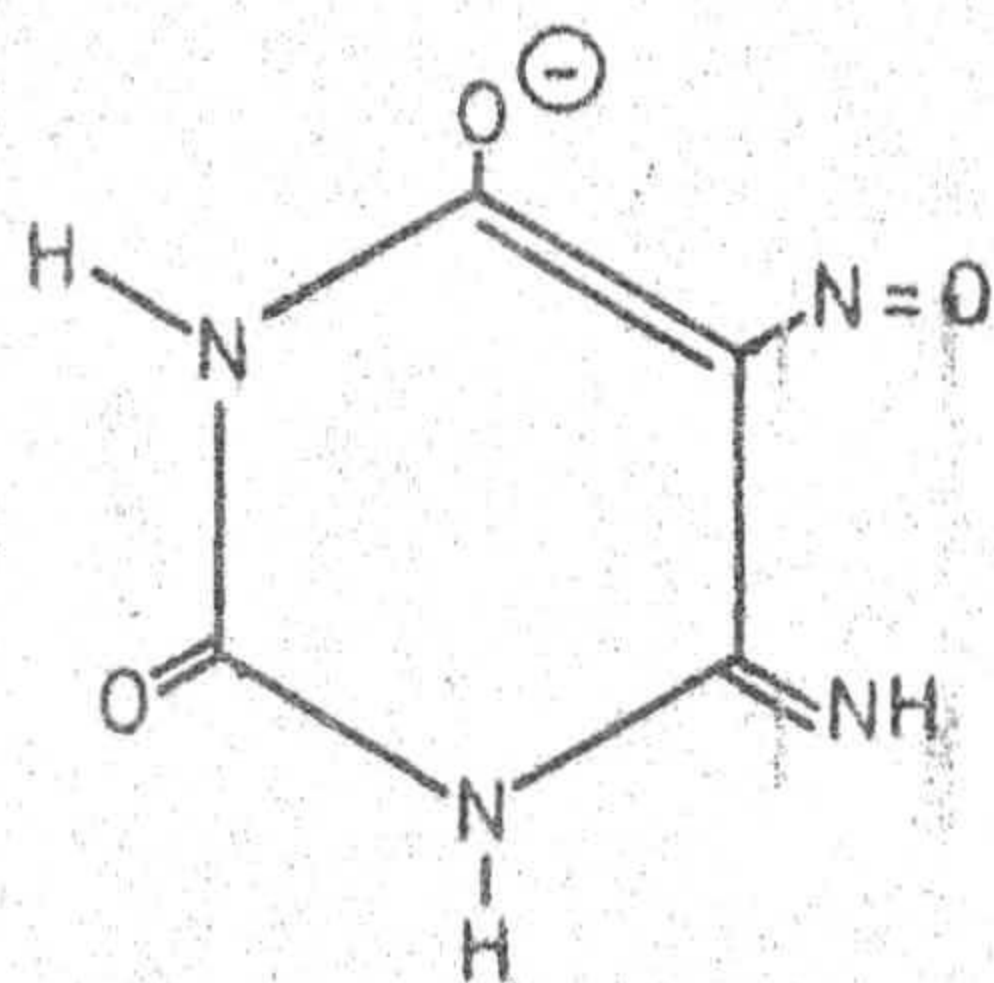


Figura 5.7: Espectro I.R., en polietileno, de los complejos de plata. a) $\text{AgA.H}_2\text{O}$, b) $\text{AgB.H}_2\text{O}$, c) AgC , d) AgD .

ta señal son bandas satélites. Finalmente, a 10,8 y 11,4 ppm aparecen dos nuevas señales que, por su integración se han asignado, de acuerdo con la bibliografía, a la resonancia de los dos hidrógenos unidos a los nitrógenos del ciclo (50). De estas dos señales, la que aparece a 10,8 ppm, asignada a N_1-H , se encuentra desplazada una ppm con relación a su posición en el ligando libre (50); este desplazamiento podría justificarse fácilmente si se considera que se ha producido la transformación del grupo 6-amino en 6-imino.

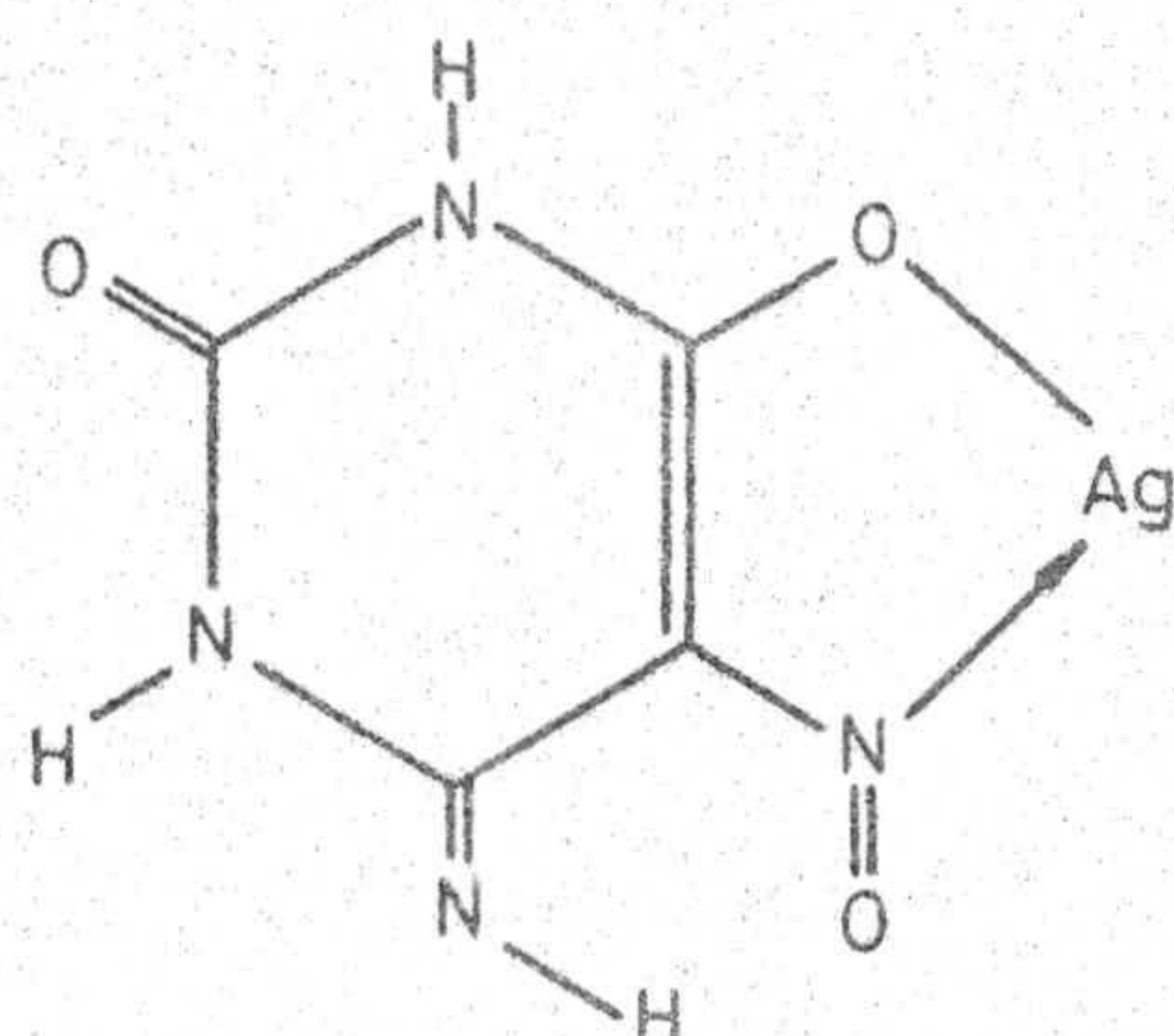
A la vista del conjunto de información suministrada por el espectro infrarrojo y de $^1H-R.M.N.$ del $AgA.H_2O$ se saca como conclusión más importante que en el citado complejo el ligando que realmente se une al catión $Ag(I)$ es la forma tautómera del anión del 6-amino-5-nitroso uracilo que se indica a continuación:



(5.II)

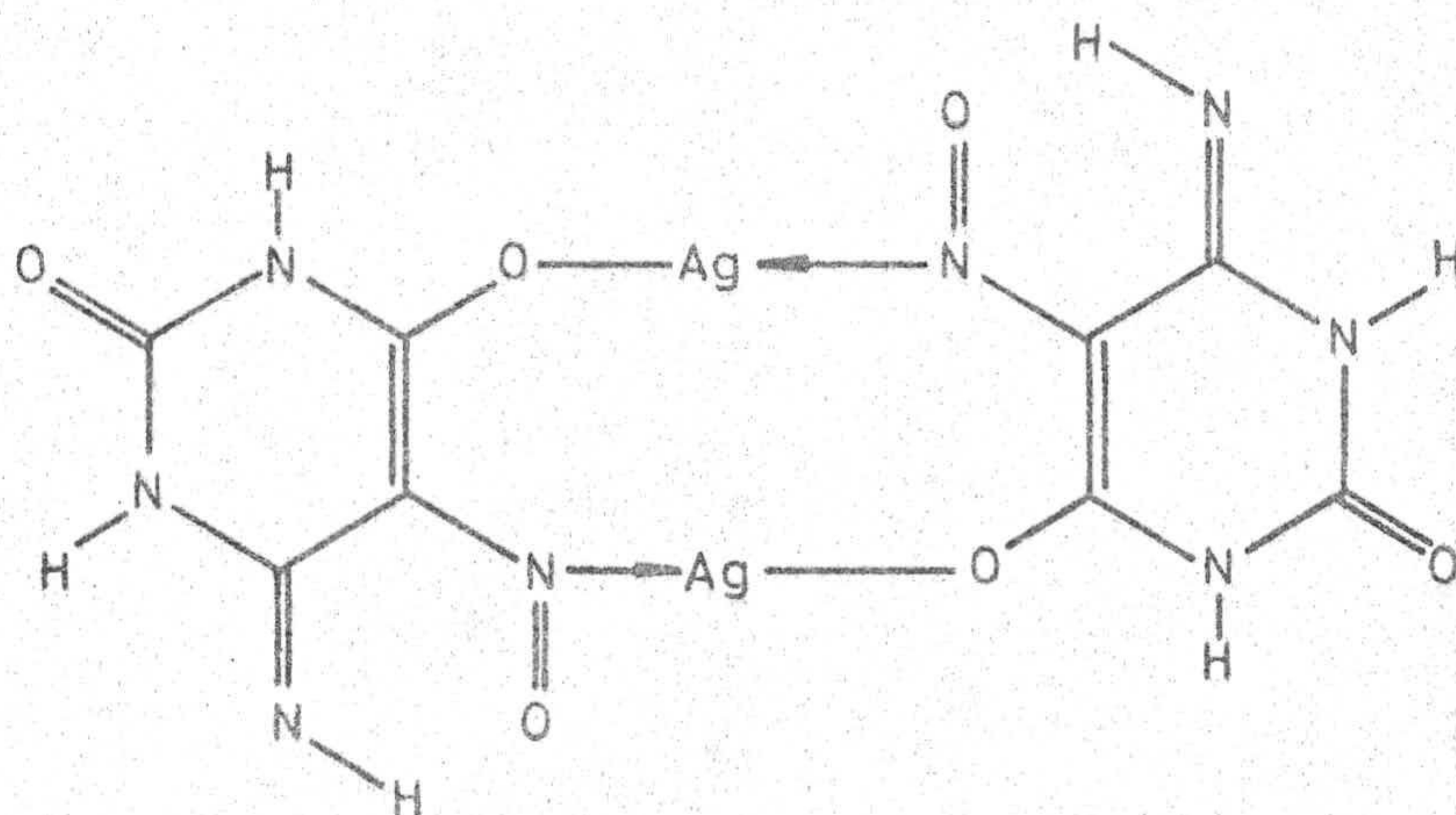
La forma tautómera 5.II podría unirse al ión $Ag(I)$ a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno sustituyentes en las posiciones seis y cinco, respectivamente. Esta unión se podría dar de dos formas diferentes. Una daría lugar a la formación de un ciclo de cinco miembros, que comunicaría es-

tabilidad al sistema:



(5.III)

Este tipo de comportamiento ya ha sido observado en otros ligandos parecidos al aquí estudiado (31)(67). Otra posible forma de unión sería el establecimiento de una estructura dimérica del tipo indicado en el Esquema 5.IV:



(5.IV)

Dicha estructura ha sido sugerida por Beauchamp y col. (68) al estudiar la interacción del ión Ag(I) con la 1-metil timina. Para discernir de qué tipo de estructura se trata habría que acudir a métodos de difracción de rayos X y a técnicas de determinación de masas moleculares, ninguna de las cuales nos ha sido posible emplear.

Por último, sugerimos que el agua presente en el complejo $\text{AgA.H}_2\text{O}$ no está directamente unida al catión,

sino que estará unida fuertemente, mediante enlaces de hidrógeno, con alguno de los grupos, aptos para ello, del anillo pirimidínico.

El estudio mediante espectroscopía infrarroja y de $^1\text{H-R.M.N.}$ de complejo $\text{AgB.H}_2\text{O}$ ha permitido obtener los resultados que se indican en las Figuras 4.12.a y 4.12.b. A partir del espectro infrarrojo de la Figura 4.12.a se procedió a la asignación de las bandas más significativas, las cuales se indican a continuación:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3450	$\nu(\text{O-H})$ agua
3315	$\nu(\text{N-H})$ imino
3250	$\nu(\text{N-H})$
2960	$\nu(\text{C-H})$
1680	$\nu(\text{C=O})$
1510	$\nu(\text{N=O})$
1295	$\nu(\text{C-N})$
1260	$\nu(\text{C-N})$
1230	$\nu(\text{C-N})$
1085	$\nu(\text{C-O})$

Asímismo, en la zona comprendida entre 1650 y 1530 cm^{-1} , el espectro infrarrojo del $\text{AgB.H}_2\text{O}$ presenta una banda ancha en la que estarían englobadas las bandas correspondientes a $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$ y $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

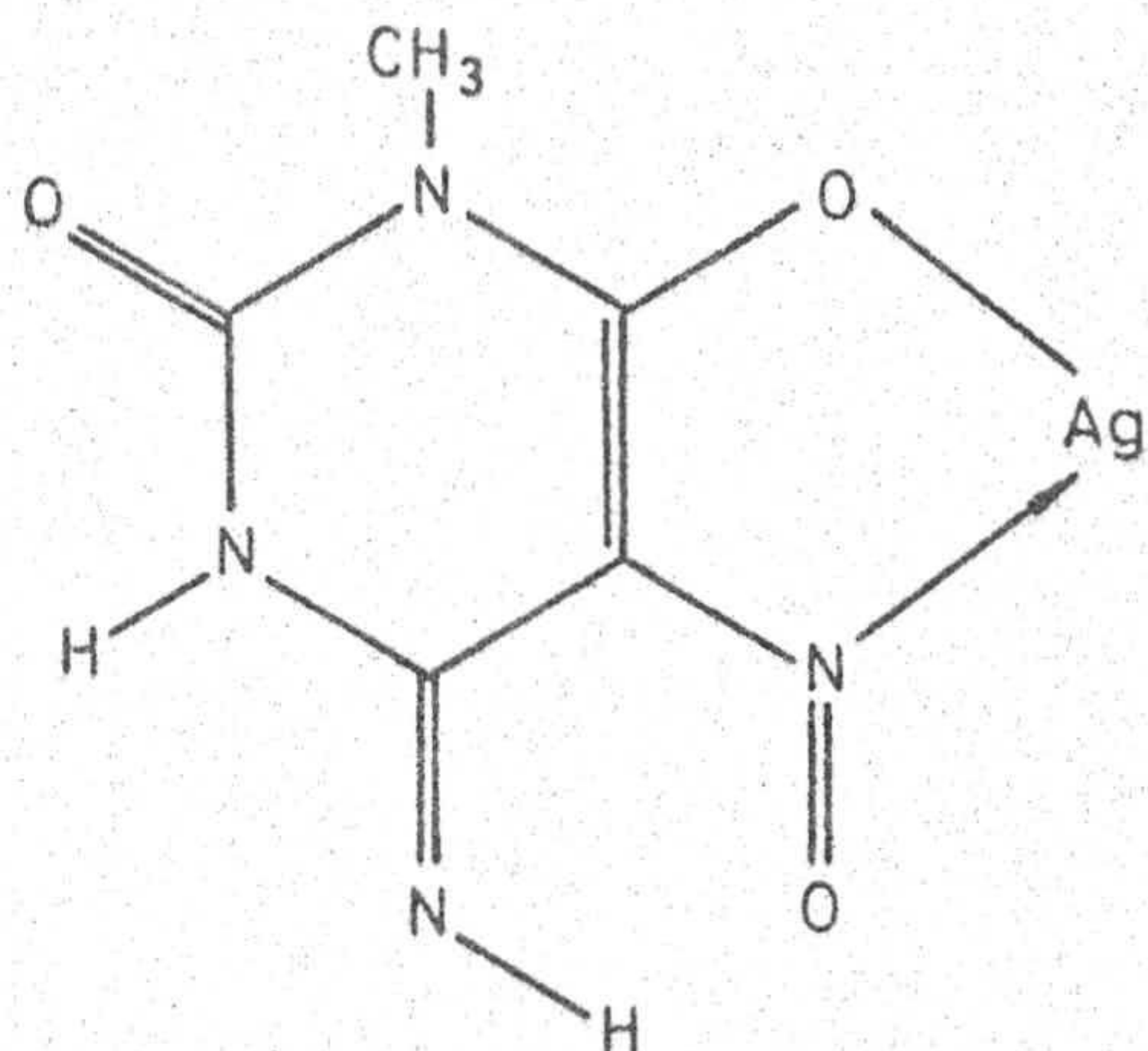
En la zona baja del espectro ($650-200\text{ cm}^{-1}$), el complejo presenta una banda centrada a 230 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(\text{Ag-N})$ (Figura 5.7.b) y la desaparición de algunas bandas que presenta el ligando libre (Figura 5.6.b).

El espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo $\text{AgB.H}_2\text{O}$ (Figura 4.12.b) presenta cinco señales que han sido asignadas como se indica a continuación:

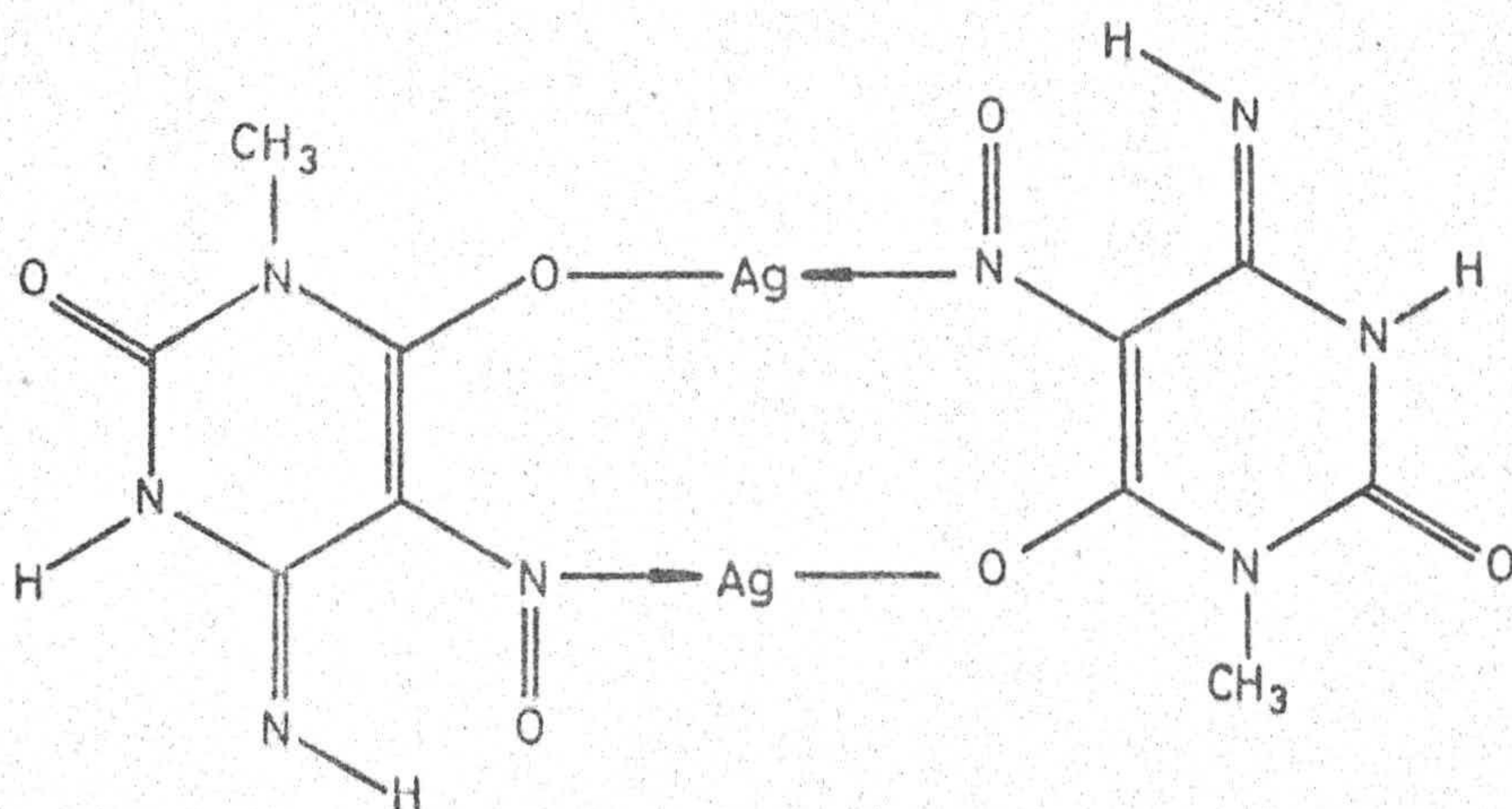
<u>$\delta(\text{ppm})$</u>	<u>Asignación</u>
2,5	Disolvente
3,3	$\text{N}_3\text{-CH}_3$
3,4	OH_2
8,3	=N-H
11,1	$\text{N}_1\text{-H}$

La posición de la señal centrada a 8,3 ppm está de acuerdo, por su integración (1H) con la transformación del grupo 6-amino en 6-imino.

A la vista del conjunto de resultados obtenidos al estudiar este compuesto por las técnicas anteriormente descritas, podemos proponer para el mismo, al igual que en el caso anterior, dos posibles estructuras, sin que podamos con los medios de que disponemos en este momento, decidirnos por una u otra.



(5.V)



(5.VI)

Asímismo, y como ocurre en el complejo $\text{AgA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, el agua que presenta el complejo $\text{AgB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ parece no encontrarse directamente ligada al catión Ag(I) , pero sí interaccionando de forma intensa, posiblemente mediante enlaces de hidrógeno, con uno o varios de los átomos del ligando.

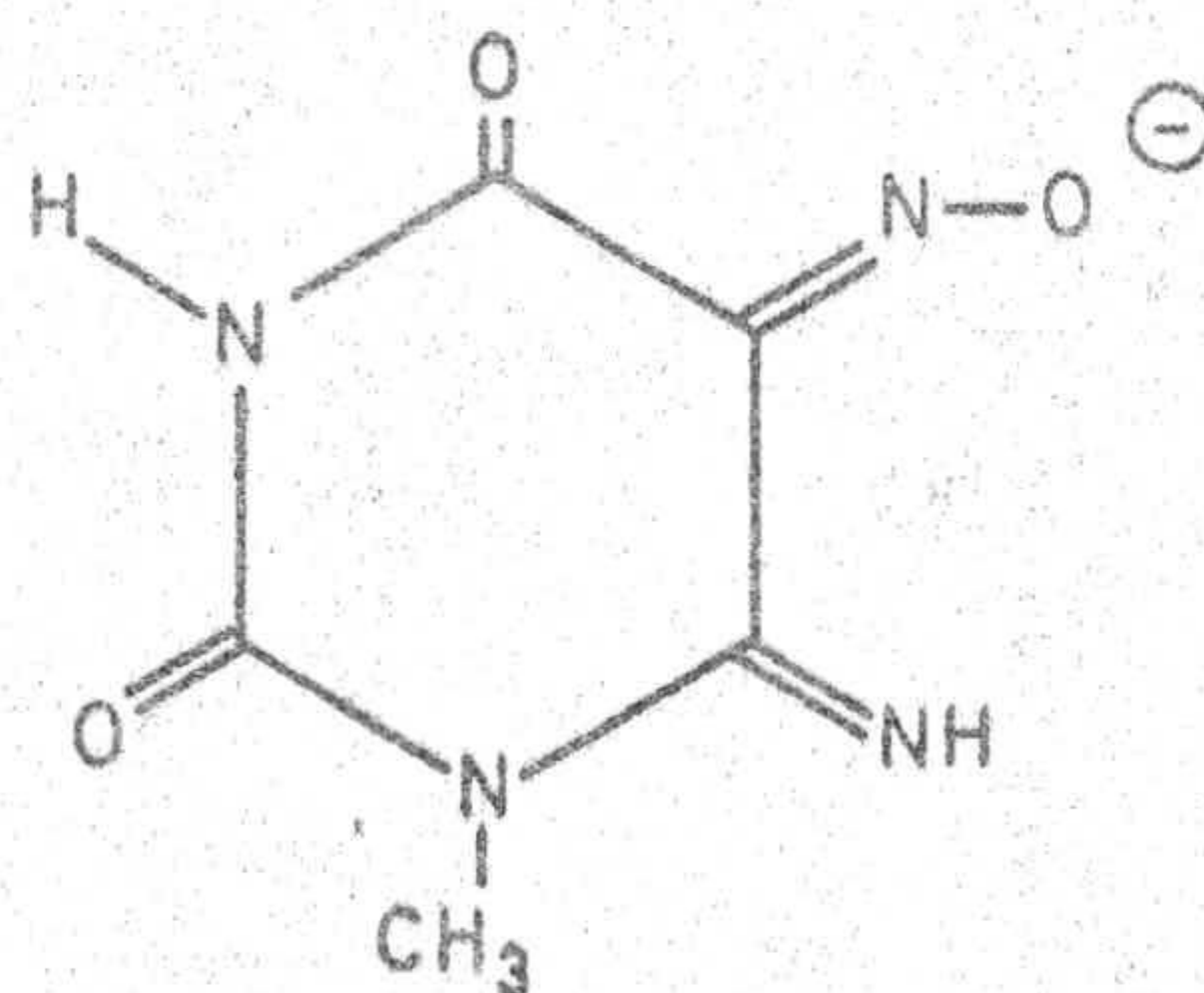
En lo que respecta al sólido aislado del sistema Ag(I)/CH , hemos visto que sus datos de análisis químico y análisis térmico indicaban claramente la ausencia de cualquier tipo de agua en su composición. Este hecho viene corroborado por los datos de espectroscopía infrarroja. El espectro infrarrojo del AgC presenta, entre otras, las siguientes bandas (Figura 4.13.a):

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3300a	$\nu(\text{N-H})$
3040	$\nu(\text{C-H})$
1675a	$\nu(\text{C=O})$
1415	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
1370	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$
1275	$\nu(\text{C-N})$
1220	$\nu(\text{C-N})$
910	$\nu(\text{N-O})$ oxima

(a) Banda ancha

Además, en la zona comprendida entre 1650 y 1500 cm^{-1} , dicho espectro presenta una banda ancha en la que estarían englobadas las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=N})$ de un grupo imino y un grupo oxima.

Lo más destacable del espectro infrarrojo del AgC es la banda que aparece a 910 cm^{-1} y que se ha asignado a $\nu(\text{N-O})$ de un grupo oxima; este hecho sugiere que, en este caso, la forma tautómera del anión del ligando 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo que se une al ión Ag(I) es la indicada a continuación:



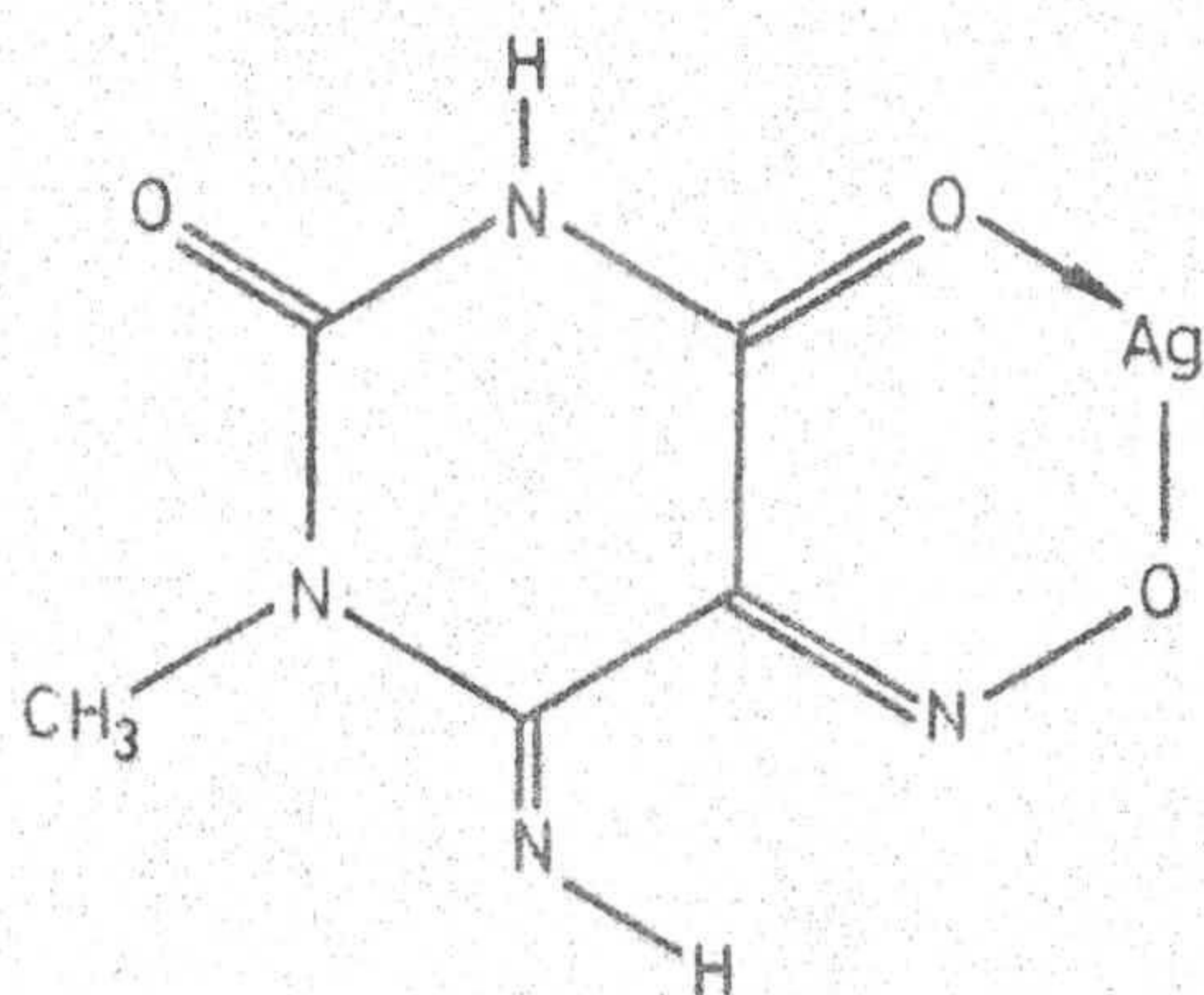
(5.VII)

Este tipo de coordinación ya ha sido observado en otros complejos metálicos de derivados pirimidínicos descritos en la bibliografía (67)(69) en los que parece existir un equilibrio mesómero entre las formas ceto-oxímica y nitroso-fenólica.

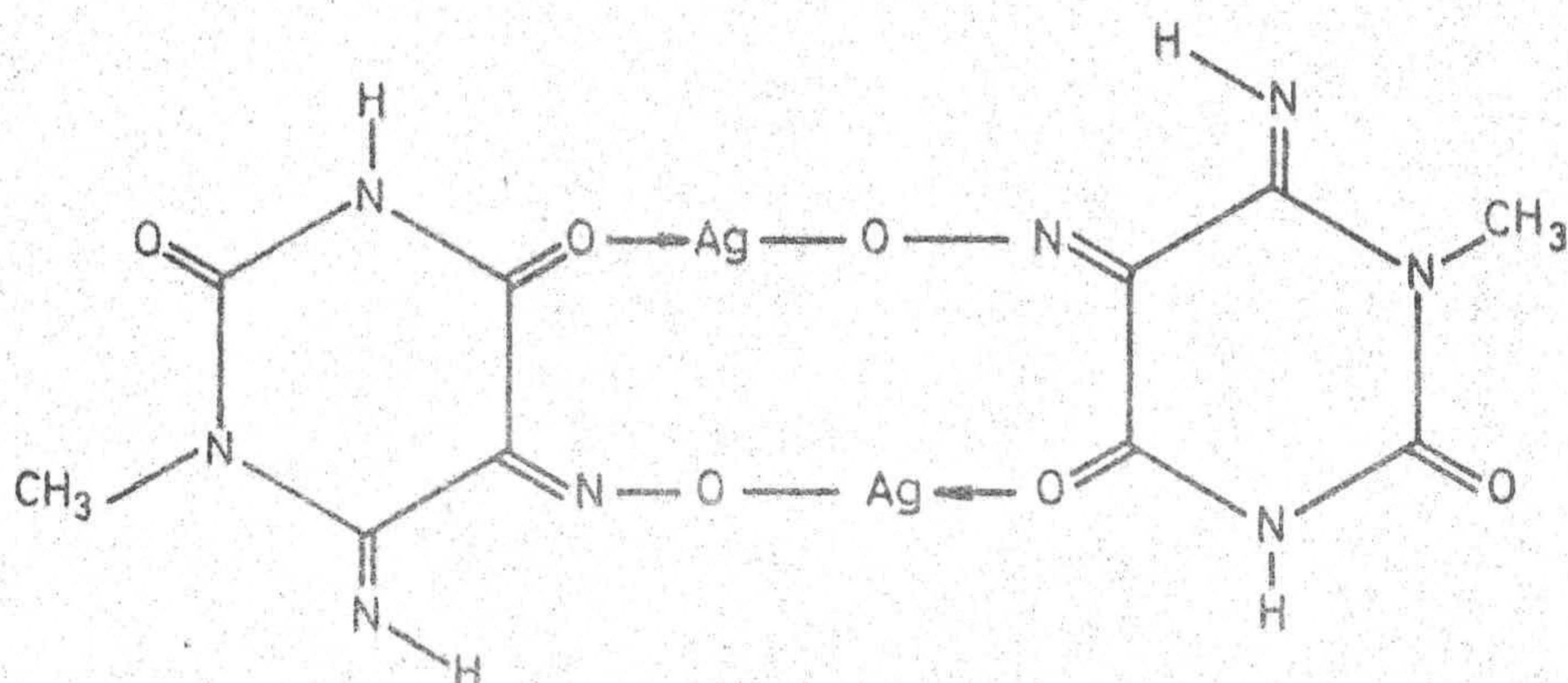
El desplazamiento de la señal correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$ desde 1730 cm^{-1} , en el ligando libre (40), a 1675 cm^{-1} sugiere una fuerte interacción entre uno de los grupos carbonilo y el ión $\text{Ag}(\text{I})$.

Por otra parte, también se registró el espectro infrarrojo del ligando y del AgC , dispersados en polietileno. Los resultados obtenidos aparecen en las Figuras 5.6.c y 5.7.c. De la comparación de ambos espectros se deduce que, en este caso, no parece existir una interacción $\text{Ag}-\text{N}$, ya que no se observa ninguna nueva banda en la zona comprendida entre 300 y 200 cm^{-1} . Sin embargo, sí podrían existir interacciones entre el oxígeno del grupo 5-oxima y el catión $\text{Ag}(\text{I})$, las cuales no pueden ser observadas debido a que dichas bandas suelen aparecer por debajo de 200 cm^{-1} .

Según cuanto acabamos de exponer, podríamos proponer, en principio, para el compuesto AgC , dos posibles estructuras, las cuales se indican en los Esquemas 5.VIII y 5.IX.



(5.VIII)



(5.IX)

Finalmente, debemos indicar aquí que, a partir del estudio comparado de los espectros infrarrojos del AgC y del CH libre (6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo), creemos que éste se encuentra en fase sólida como tal y no en su forma imino-fenólica, tal y como se describe en un trabajo de este mismo Departamento (40) realizado en 1980. Este hecho está de acuerdo con lo encontrado por Rodríguez Melgarejo al estudiar dicho derivado pirimidínico (50) y con lo comunicado por Elguero (70).

El estudio por espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de protones del complejo obtenido al hacer reaccionar en medio amoniacal, el 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo con el AgNO₃, ha permitido obtener los da-

tos que se indican a continuación (Figuras 4.14.a y b):

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3510	$\nu(\text{O-H})$ enlace de hidrógeno intramolecular
3140	$\nu(\text{N-H})$
2950	$\nu(\text{C-H})$
1720	$\nu(\text{C=O})$
1650	$\nu(\text{C=N})$ imino
1595	$\nu(\text{C=C})$
1485	$\nu(\text{N=O})$
1455	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
1380	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$
1280	$\nu(\text{C-N})$
1255	$\nu(\text{C-N})$
1220	$\nu(\text{C-N})$
1060	$\nu(\text{C-O})$
300	$\nu(\text{Ag-N})$

$\delta(\text{ppm})$	Asignación
3,3	$\text{N}_1\text{-CH}_3$ y $\text{N}_3\text{-CH}_3$
12,6	=N-H

De los datos obtenidos a partir de la comparación del espectro infrarrojo del ligando libre con el correspondiente al compuesto AgD, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

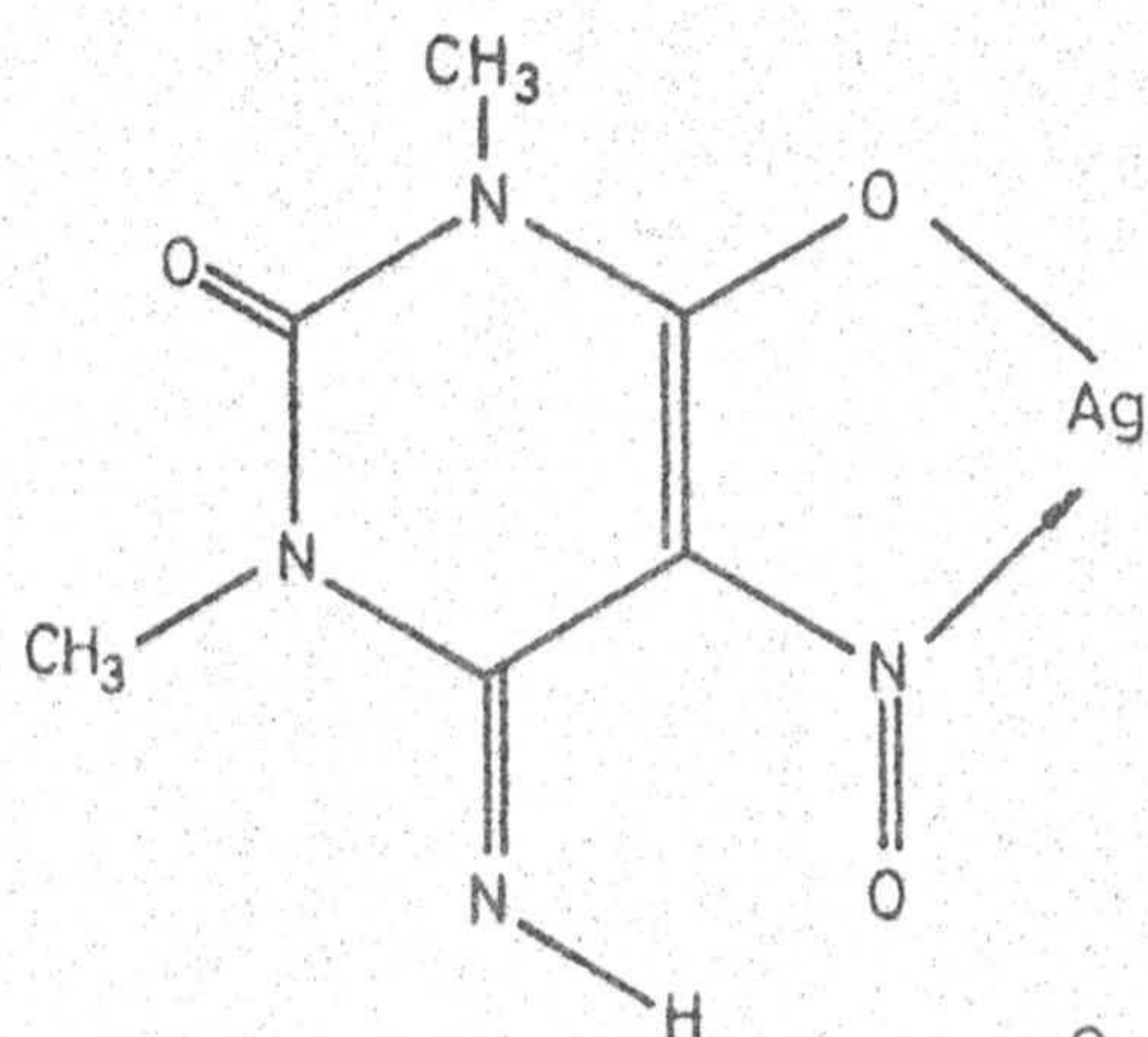
a.- Desaparición de las bandas correspondientes

a las vibraciones $\nu(\text{O-H})$, $\delta(\text{O-H})$ y $\gamma(\text{O-H})$ de un grupo fenol, que el DH libre presenta a 3550, 1145 y 635 cm^{-1} , respectivamente (41).

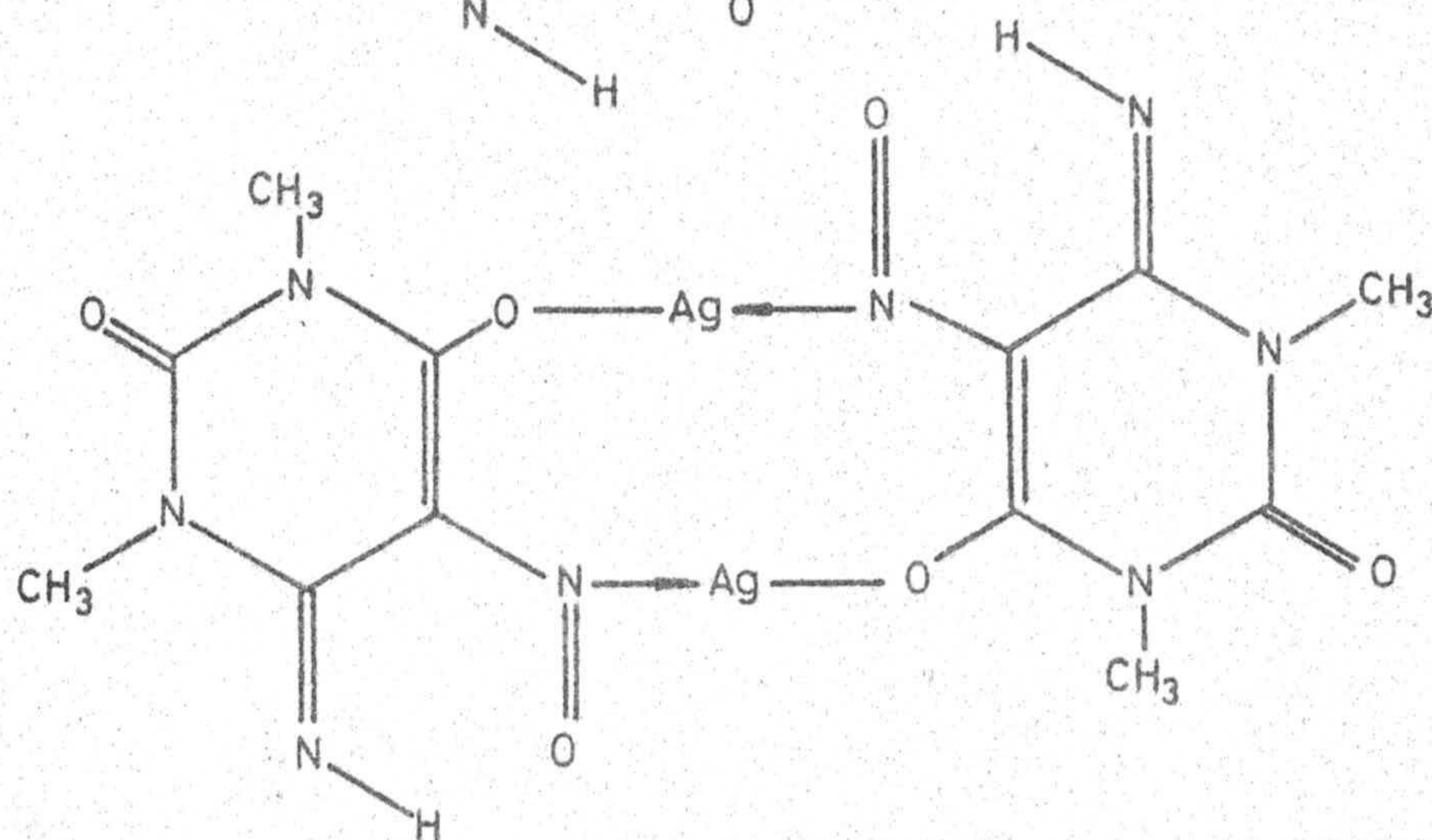
b.- Desplazamiento, hacia menores valores del número de onda, del orden de 25 cm^{-1} de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{N=O})$ y $\nu(\text{C-N})$.

Todo este conjunto de hechos indica que en el complejo AgD, la unión del ligando al catión Ag(I) tiene lugar en forma aniónica, utilizándose como posiciones de coordinación los átomos de nitrógeno y oxígeno sustituyentes en las posiciones cinco y seis, respectivamente, del anillo pirimidínico. Ahora bien, al igual que en los tres casos anteriores, este tipo de coordinación puede dar lugar a dos tipos de estructura, análogos a los indicados en 5.III y 5.IV.

Por otra parte, el hecho de que la señal correspondiente a la resonancia del protón imínico aparezca a campo tan bajo (12,6 ppm) sugiere la existencia de una interacción por enlace de hidrógeno intramolecular entre dicho grupo y el grupo 5-nitroso, lo cual estaría de acuerdo, a su vez, con la aparición de la banda a 3510 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del AgD.



(5.X)



(5.XI)

Ninguna de las dos estructuras sugeridas para este compuesto está de acuerdo con la indicada por Ruzicka y col. (54) para el mismo, en base a datos espectrofotométricos.



5.4.2.- Complejos de Zn(II) con 5-nitroso pirimidinas

5.4.2.- Complejos de Zn(II) con 5-nitroso pirimidinas

Siguiendo los métodos descritos en el apartado 3.4.2, se han aislado cuatro fases sólidas que contienen Zn(II) como ión metálico central y como ligandos los aniones de los derivados AH, BH y CH, siendo dos los complejos que se han obtenido de este último ligando.

Los datos de análisis químico obtenidos para estos compuestos se han indicado en la Tabla 4.19, junto con las fórmulas simplificadas obtenidas a partir de los mismos. En dichas formulaciones se puede observar que los cuatro complejos aislados presentan agua en su composición. La presencia del agua ha sido, además, corroborada a partir de los diagramas de análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido, los cuales se hayan indicados en las Figuras 4.15 a 4.18.

El diagrama de A.T.G. del $ZnA_2 \cdot 2H_2O$ indica que dicho compuesto es estable térmicamente hasta la temperatura de $200^\circ C$, a la que se inicia un efecto de pérdida de peso, que comienza de una forma muy acusada para, a medida que aumenta la temperatura, hacerse más suave y finalizar a $740^\circ C$. A esta temperatura, el residuo que queda en el crisol portamuestras constituye el 22,8% de producto inicial; dicho valor está en buen acuerdo con el calculado teóricamente si se supone, como ha podido ser comprobado experimentalmente (I.R. y rayos X), que el producto final de la pirolisis del $ZnA_2 \cdot 2H_2O$ es

ZnO (20,27%).

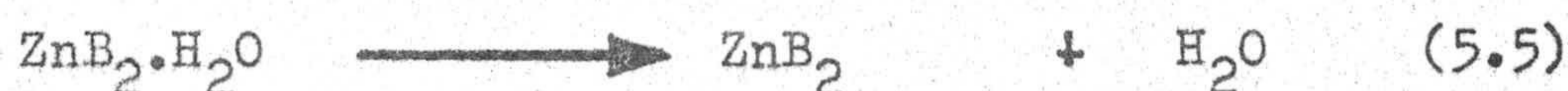
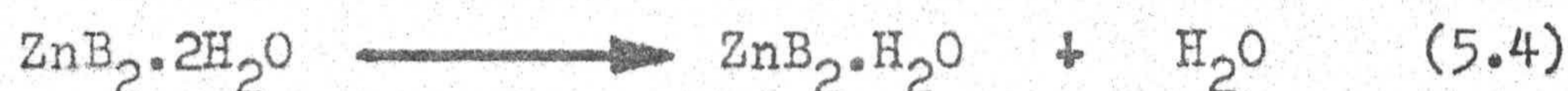
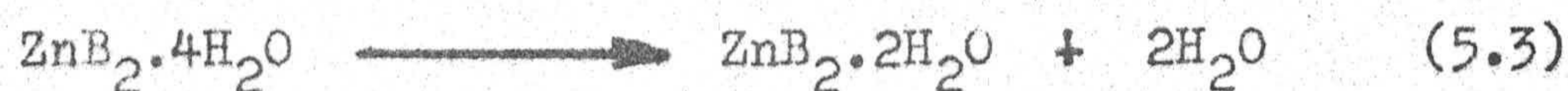
El diagrama de C.D.S. del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.15. e) presenta un efecto endotérmico centrado a 260°C , seguido inmediatamente de otro efecto exotérmico, centrado a 275°C , y de un posterior efecto exotérmico a 540°C ; el efecto endotérmico lo hemos asignado a la deshidratación total del complejo. La entalpía de deshidratación, calculada a partir del área encerrada por el citado efecto, es de $-46,5 \text{ kJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$, valor que indica una apreciable interacción entre dichas moléculas y el ión central, o bien la existencia de enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua y las de derivado pirimidínico.

Una vez deshidratado, el producto descompone inmediatamente. Esta descomposición se pone de manifiesto por la aparición de los dos efectos exotérmicos centrados a 275 y 540°C .

Los estudios de análisis térmico llevados a cabo sobre el complejo que forma el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH) con el ión Zn(II) aparecen indicados en la Figura 4.16 y ponen igualmente de manifiesto la presencia de agua en dicho compuesto. Ahora bien, en este caso, tanto el diagrama de A.T.G. como el de C.D.S. son muy ilustrativos acerca del tipo de moléculas de agua presentes en el complejo.

Así, el diagrama de A.T.G. del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presen-

ta cinco efectos claros de pérdida de peso, fácilmente distinguibles en el diagrama de D.T.G.. Los tres primeros corresponden a la eliminación de las cuatro moléculas de agua del compuesto, según el siguiente esquema:

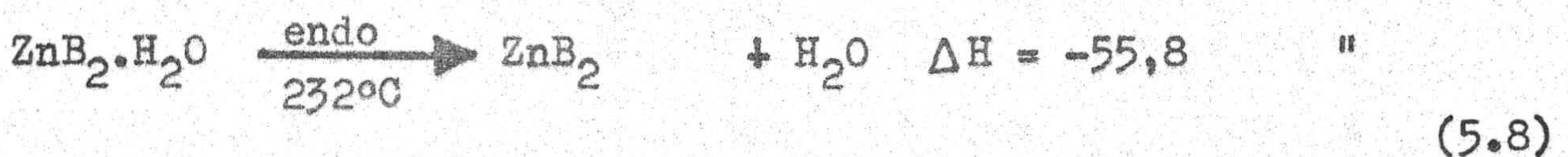
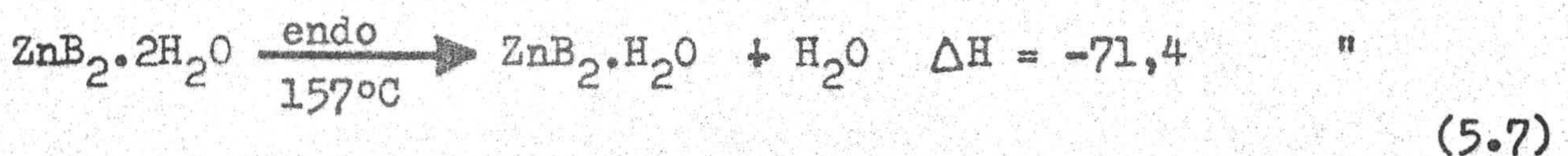
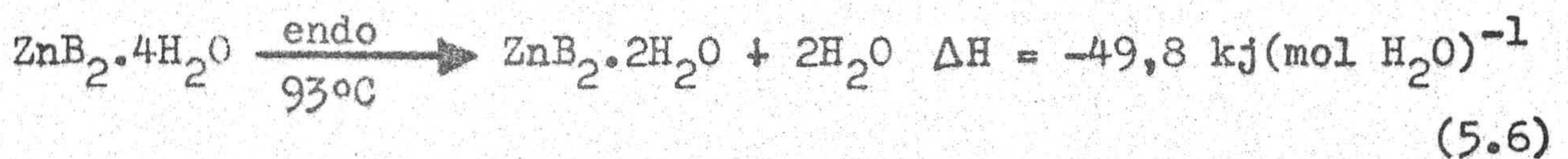


Las pérdidas de peso calculadas experimentalmente para cada uno de esos tres procesos son 6,6%, 4,7% y 3,8%, respectivamente. Estos valores están en buen acuerdo con los calculados teóricamente, suponiendo que el proceso transcurre como hemos indicado anteriormente (7,57%, 3,78% y 3,78%).

El producto anhidro (ZnB_2) descompone a partir de 250°C, perdiendo peso desde dicha temperatura hasta 680°C. A esta última temperatura se ha producido la eliminación del 84,6% de la muestra inicial, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente si se supone que se produce ZnO (lo cual se ha comprobado experimentalmente) como residuo final de la pirolisis (82,88%).

El diagrama de calorimetría diferencial de barrido del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta en total seis efectos nítidos; tres de ellos son endotérmicos (centrados a 93, 157 y 232°C) y otros tres exotérmicos (a 265, 429 y 516°C). Los tres efectos endotérmicos se corresponden con los tres efectos de pérdida

de peso que hemos asignado a la deshidratación de la muestra. A partir del área de cada efecto se ha calculado la energía necesaria para la deshidratación del compuesto, los cuales se indican a continuación:

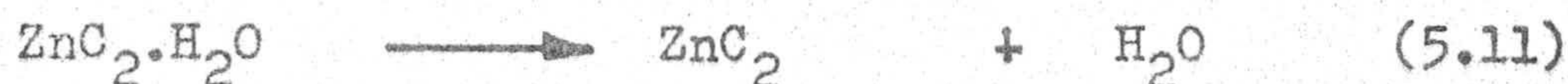
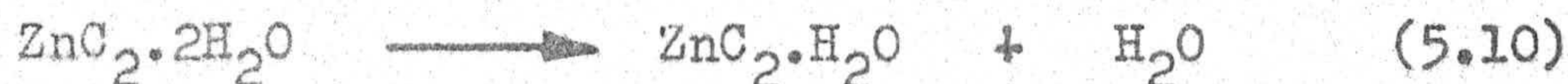
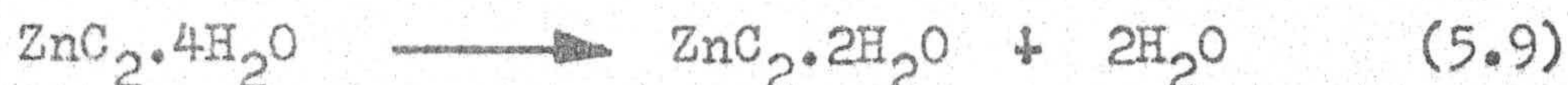


La forma del diagrama de C.D.S. de la Figura 4.16 indica que las cuatro moléculas de agua no son equivalentes y que, probablemente, dos de ellas (las que se eliminan en primer lugar) corresponden a agua de cristalización, mientras que las dos restantes (que se eliminan a mayor temperatura) corresponden a agua de coordinación. Estos hechos se reflejan, igualmente, en los valores encontrados para la entalpía de deshidratación.

En lo que respecta a las fases sólidas cuya composición responde a $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el estudio por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido ha permitido obtener los resultados que se indican en las Figuras 4.17 y 4.18.

El diagrama de A.T.G. de la Figura 4.17.e presenta un primer efecto de pérdida de peso que se inicia a 50°C y

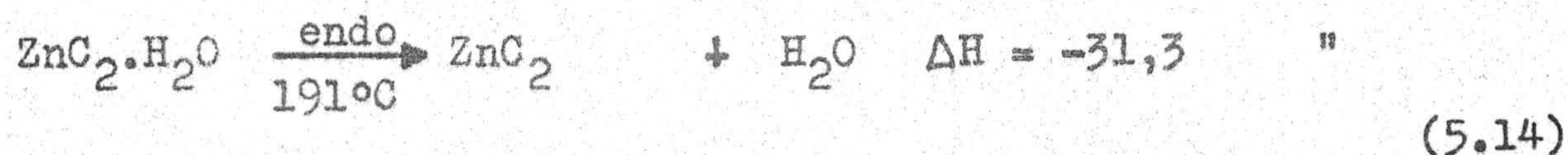
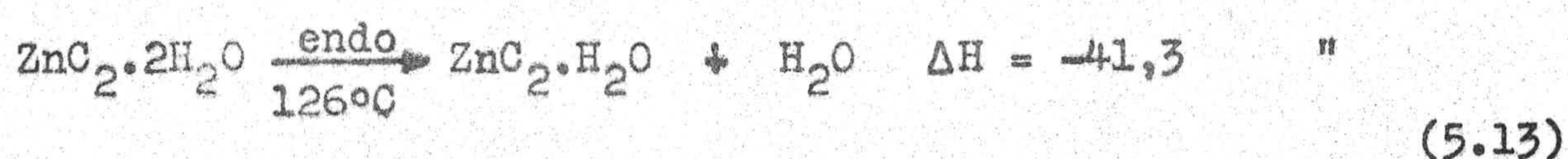
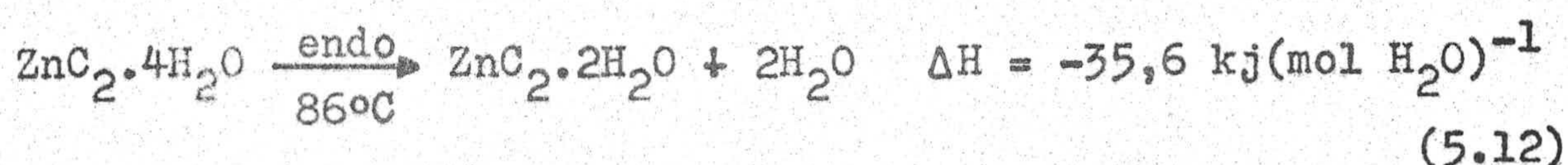
finaliza a unos 100°C y en él se pierde el 8,4% de la muestra inicial; este valor es prácticamente coincidente con el calculado teóricamente para la eliminación de dos de las moléculas de agua que presenta el $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7,58%). A partir de 100°C, el diagrama de D.T.G. del citado compuesto presenta dos nuevos efectos de pérdida de peso centrados a 125 y 180°C; en estos efectos se eliminan el 3,7 y 3,6%, respectivamente, valores que también están en muy buen acuerdo con la pérdida en cada uno de ellos de una molécula de agua (3,79%). A la vista de estos datos, podemos indicar que el proceso de deshidratación del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ transcurre de una forma análoga a como sucede en el $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



El ZnC_2 anhidro permanece estable en un corto intervalo de temperatura (200-240°C). A 240°C comienza la pirolysis del anillo pirimidínico, que es la causa de los tres efectos de pérdida de peso que se inician de una forma brusca a la citada temperatura y que finalizan a 550°C; a esta última temperatura el residuo que queda en el crisol porta-muestras corresponde al 20,1% de la muestra inicial y está constituido por ZnO (comprobado por rayos X).

El diagrama de C.D.S. del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ viene a corroborar las afirmaciones efectuadas anteriormente a partir del

diagrama de A.T.G., ya que presenta tres efectos endotérmicos centrados a 86, 126 y 191°C. A partir de las áreas de los citados efectos se han calculado las energías necesarias para la eliminación de las moléculas de agua; las correspondientes entalpías de deshidratación resultaron ser:



El diagrama de C.D.S. presenta, además, tres efectos exotérmicos, centrados a 265, 415 y 550°C, que se deben a la pirolisis del anillo pirimidínico.

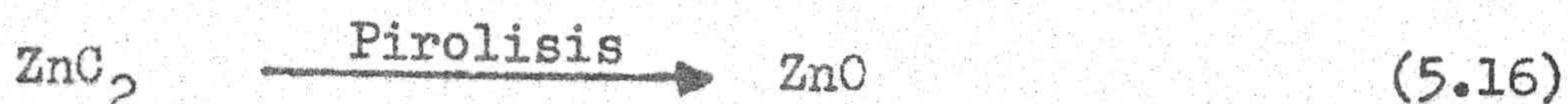
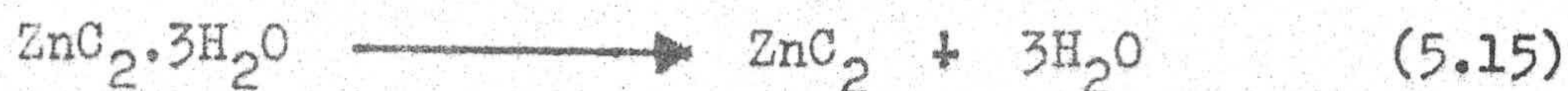
El estudio comparado de los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sugiere, al igual que en el caso del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la existencia de tres tipos diferentes de moléculas de agua; así, de las cuatro moléculas, las dos que se eliminan en el proceso (5.12) serían, probablemente, de cristalización y las que se eliminan en los dos siguientes procesos corresponderían a agua de coordinación o bien de cristalización más fuertemente ligada.

En el caso del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sus diagramas de A.T.G. y C.D.S. vienen a confirmar la existencia de las tres moléculas

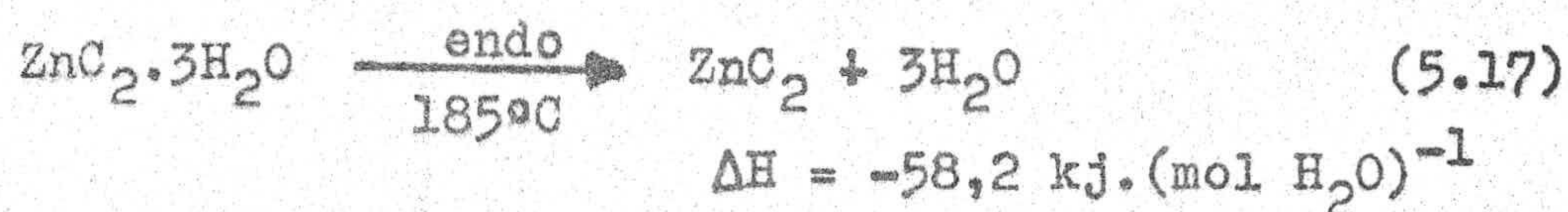
las de agua por molécula de compuesto indicadas por el análisis químico. El diagrama de A.T.G. (Figura 4.18.d) es bastante diferente al del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y presenta tres efectos netos de pérdida de peso (que se observan más claramente en el diagrama de D.T.G.); el primero de ellos se inicia a 180°C y finaliza a 225°C y en él se elimina el 11,9% de la muestra inicial (valor teórico para la eliminación de las tres moléculas de agua, 11,81%). Este efecto, tal y como puede verse en el diagrama de D.T.G., es ancho y asimétrico y sugiere la no equivalencia entre las tres moléculas de agua, hecho que se pone de manifiesto, igualmente, en el diagrama de C.D.S. (efecto endotérmico a 185°C) como veremos más adelante.

El diagrama de A.T.G. del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, por encima de los 230°C , es análogo en su forma al del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y presenta tres efectos nítidos de pérdida de peso, al final de los cuales la pérdida acumulada de peso experimental toma el valor de 81,5%, el cual está en muy buena concordancia con el calculado teóricamente si se considera que la pirolisis del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ conduce a ZnO como producto final (82,22%), lo cual ha podido ser comprobado experimentalmente mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja.

A la vista de los datos suministrados por el diagrama de A.T.G. del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se podría proponer como mecanismo de descomposición térmica el que se indica a continuación:



El diagrama de C.D.S. del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.18. e) viene a confirmar dicho mecanismo, ya que presenta un efecto endotérmico asimétrico centrado a 185°C que se puede asignar fácilmente a la deshidratación de la muestra:



El elevado valor de la entalpía de deshidratación sugiere una fuerte interacción de las moléculas de agua con el Zn(II) o bien una fuerte interacción por enlaces de hidrógeno entre dichas moléculas y alguno o algunos de los átomos del ligando pirimidínico.

Finalmente, es necesario indicar aquí que la forma del efecto endotérmico de la Figura 4.18.e es asimétrica, tal y como puede verse más claramente en la Figura 5.8 y sugiere la no equivalencia de las tres moléculas de agua.

El diagrama de C.D.S. de la Figura 4.18.e indica, por último, que el ZnC_2 se descompone pirolíticamente, siendo su pirolisis la responsable de los efectos exotérmicos centrados a 250 , 425 y $>550^\circ\text{C}$.

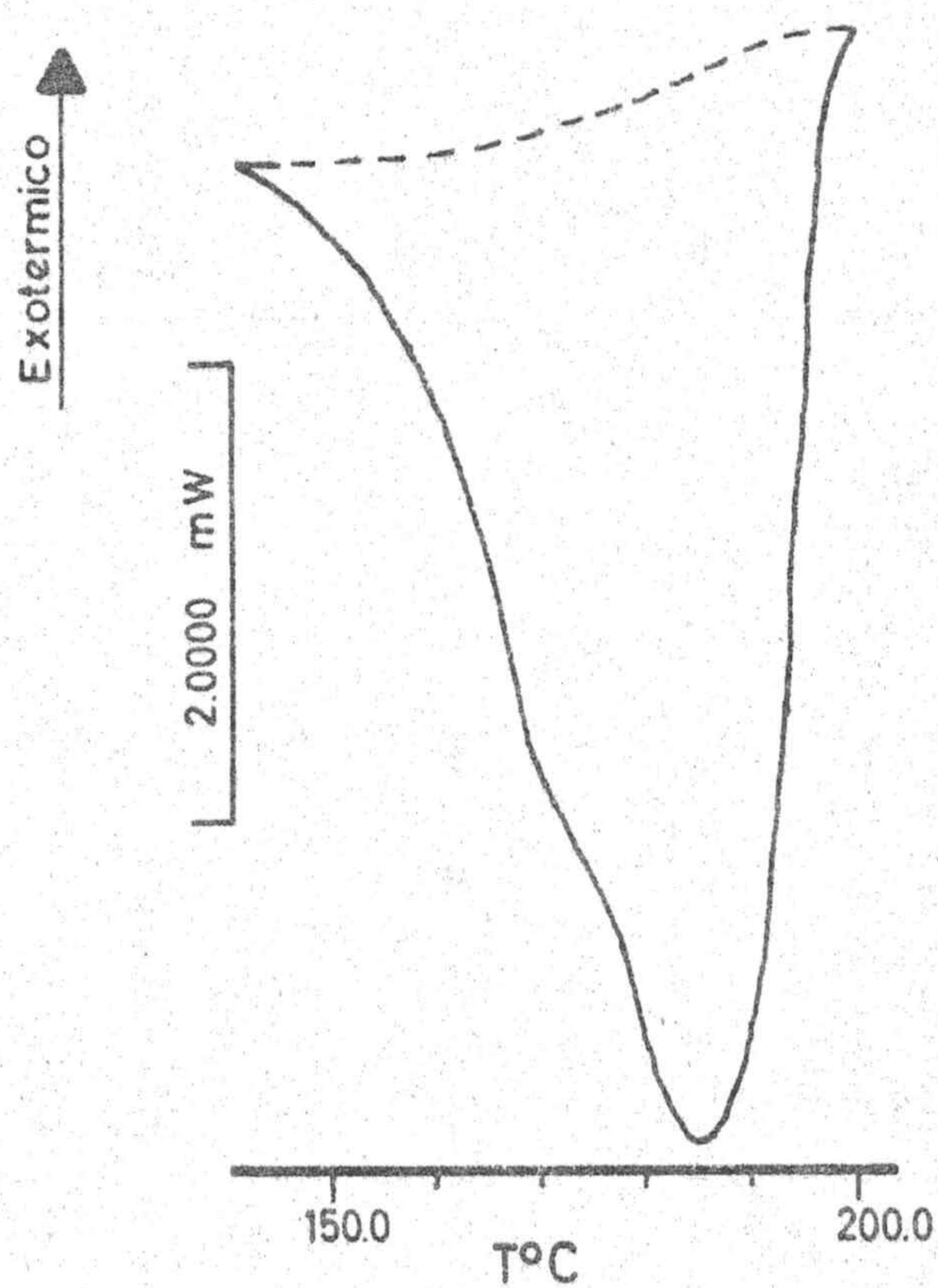


Figura 5.8: Diagrama de C.D.S. del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 200°C.

El estudio por espectroscopía ultravioleta-visible de los cuatro complejos de Zn(II) aislados ha permitido obtener los resultados que se indican en la Tabla 5.5. A la vista de dicha tabla, se puede observar que, como cabía esperar, dada la configuración electrónica del ión central (d^{10}), no presentan ninguna banda adicional a la del grupo cromóforo en la zona del visible. Ahora bien, lo que sí se observa es un desplazamiento acusado en la posición de la banda correspondiente a dicho grupo en el caso de los complejos $ZnA_2 \cdot 2H_2O$ (55 nm) y $ZnB_2 \cdot 4H_2O$ (38 nm), mientras que en el caso de los complejos $ZnC_2 \cdot 4H_2O$ y $ZnC_2 \cdot 3H_2O$ este desplazamiento es mucho más pequeño (del orden de 10 nm). Esto parece sugerir que el grupo cromóforo se encuentra fuertemente afectado cuando los ligandos 6-amino-5-nitroso uracilo (AH) y 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (BH) se unen al ión Zn(II).

En la zona del ultravioleta, los cuatro complejos aislados presentan tres bandas fácilmente asignables, de acuerdo con la bibliografía (51)(52), a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (bandas centradas alrededor de 200 y 220 nm) y $n \rightarrow \pi^*$ (banda centrada alrededor de 315 nm).

Con objeto de proponer una posible estructura para estos complejos aislados, procedimos a un estudio comparado de los espectros infrarrojos de los cuatro complejos y de los correspondientes a los ligandos libres (35)(40), así como a registrar los espectros de 1H -R.M.N. de los complejos (el espectro de 1H -R.M.N. del $ZnC_2 \cdot 3H_2O$ no pudo registrarse

Tabla 5.5 : Bandas de absorción, en la zona ultravioleta-visible, de los complejos de Zn(II) y asignación de las mismas.

Compuesto	Máximos de absorción (nm)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Cromóforo
ZnA ₂ ·2H ₂ O (*)	220, 255	325	490
ZnB ₂ ·4H ₂ O	202, 221	315	485
ZnC ₂ ·4H ₂ O	192, 218	310	515
ZnC ₂ ·3H ₂ O	192, 218	310	520

(*) Espectro de reflectancia difusa.

debido a su baja solubilidad en los disolventes ensayados).

El espectro infrarrojo del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.15.

a) presenta, entre otras, las siguientes bandas significativas:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	<u>Asignación</u>
3430a	$\nu(\text{O-H})$ agua
3310	$\nu(\text{N-H})$ imino
2950	$\nu(\text{N-H})$
2790	$\nu(\text{N-H})$
1315	$\nu(\text{C-N})$
1285	$\nu(\text{C-N})$
900	$\nu(\text{N-O})$ oxima
395	$\nu(\text{Zn-OH}_2)$

(a) Banda ancha

Por otra parte, en la zona comprendida entre 1750 y 1570 cm^{-1} el espectro infrarrojo del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta una banda ancha, que no ha podido ser completamente resuelta, a pesar de haberlo intentado varias veces con diferentes cantidades de muestra y diversas velocidades de barrido; en dicha banda deberán estar englobadas las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=N})$ y $\delta(\text{H}_2\text{O})$, siendo, probablemente, esta última banda la causante de la baja resolución alcanzada en esta zona del espectro. Asimismo, aparece una banda, centrada a 1505 cm^{-1} , que puede asignarse a la vibración de tensión del grupo nitroso. La coexistencia de esta banda con la banda de 900 cm^{-1} (asignada a $\nu(\text{N-O})$ de un grupo oxima) es

difícil de justificar, ya que para que ambas existieran sería necesario, igualmente, que apareciera una nueva banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C-O})$ y ésta no ha sido observada.

Si se compara el espectro infrarrojo del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el del AH libre se puede observar, en primer lugar, la desaparición de una de las bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$ en $-\text{NH}_2$; ésto indica que, al igual que en el caso del $\text{AgA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, hay una transformación del grupo amino en imino, lo que a su vez justifica el desplazamiento de la señal hacia mayor valor del número de onda (3310 cm^{-1}).

Por otra parte, se observa también un desplazamiento de 50 cm^{-1} , hacia menor valor del número de onda, de una de las señales correspondientes a la vibración $\nu(\text{N-H})$ de uno de los nitrógenos anulares, mientras que la otra permanece inamovible. Esto podría justificarse en base a una interacción por enlace de hidrógeno, posiblemente con una de las moléculas de agua.

Asímismo, hemos de indicar que también se puede observar en este espectro infrarrojo un desplazamiento hacia menor número de onda de la banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos carbonilo, lo que sugiere una posible interacción de uno de estos grupos con el ión metálico.

A la vista de todo cuanto acabamos de exponer,

cabría pensar que la información que nos suministra el espectro I.R. del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es escasa para proponer qué átomos del ligando 6-amino-5-nitroso uracilo se hayan directamente coordinados al ión Zn(II) ; sin embargo, suministra información clara en los tres siguientes aspectos:

- a.- Existencia de agua.
- b.- Presencia de un grupo imino.
- c.- Presencia de agua de coordinación. (banda a 395 cm^{-1}) (71).

Si comparamos el espectro I.R. del complejo, en polietileno, con el correspondiente a la base libre (Figuras 5.9.a y 5.6.a, respectivamente), podemos observar, asimismo, la presencia de una banda a 250 cm^{-1} fácilmente asignable a $\nu(\text{Zn-N})$. La posición de esta banda está de acuerdo con la encontrada por Child y col. (72) al estudiar los complejos de Zn(II) con diazinas y las encontradas por Goodgame y col. (73) (74) al estudiar los complejos que forma el ión Zn(II) con la 2-oxo pirimidina; dicha banda sugiere una interacción directa entre uno de los átomos de nitrógeno del ligando y el ión Zn(II) .

El espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ viene a completar la información suministrada por el espectro infrarrojo, ya que en el mismo puede observarse la presencia de tres señales centradas a 2,5 ppm (DMSO), 3,5 ppm (H_2O) y 10,1 ppm. Esta última señal, que integra dos protones, se ha

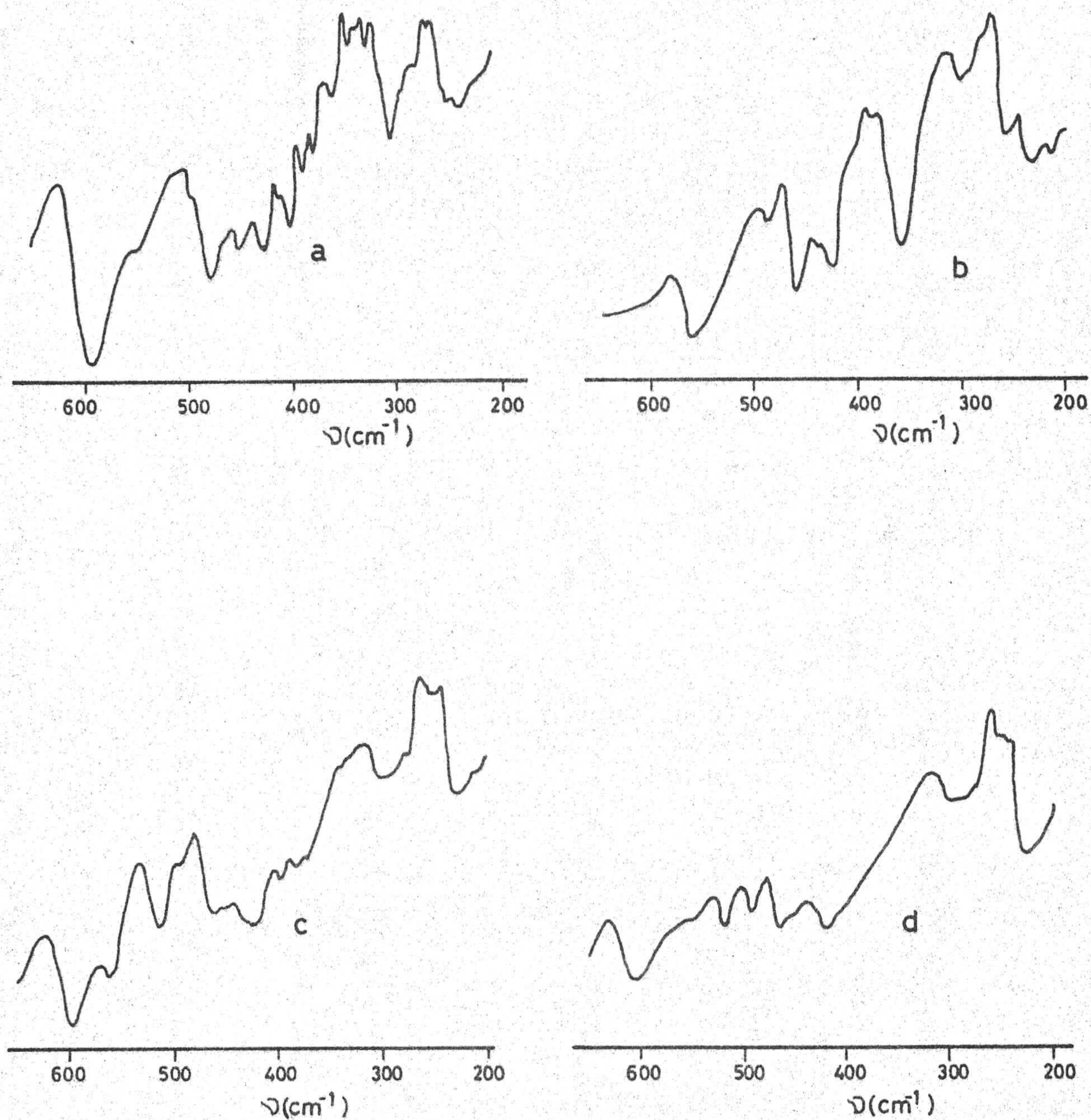
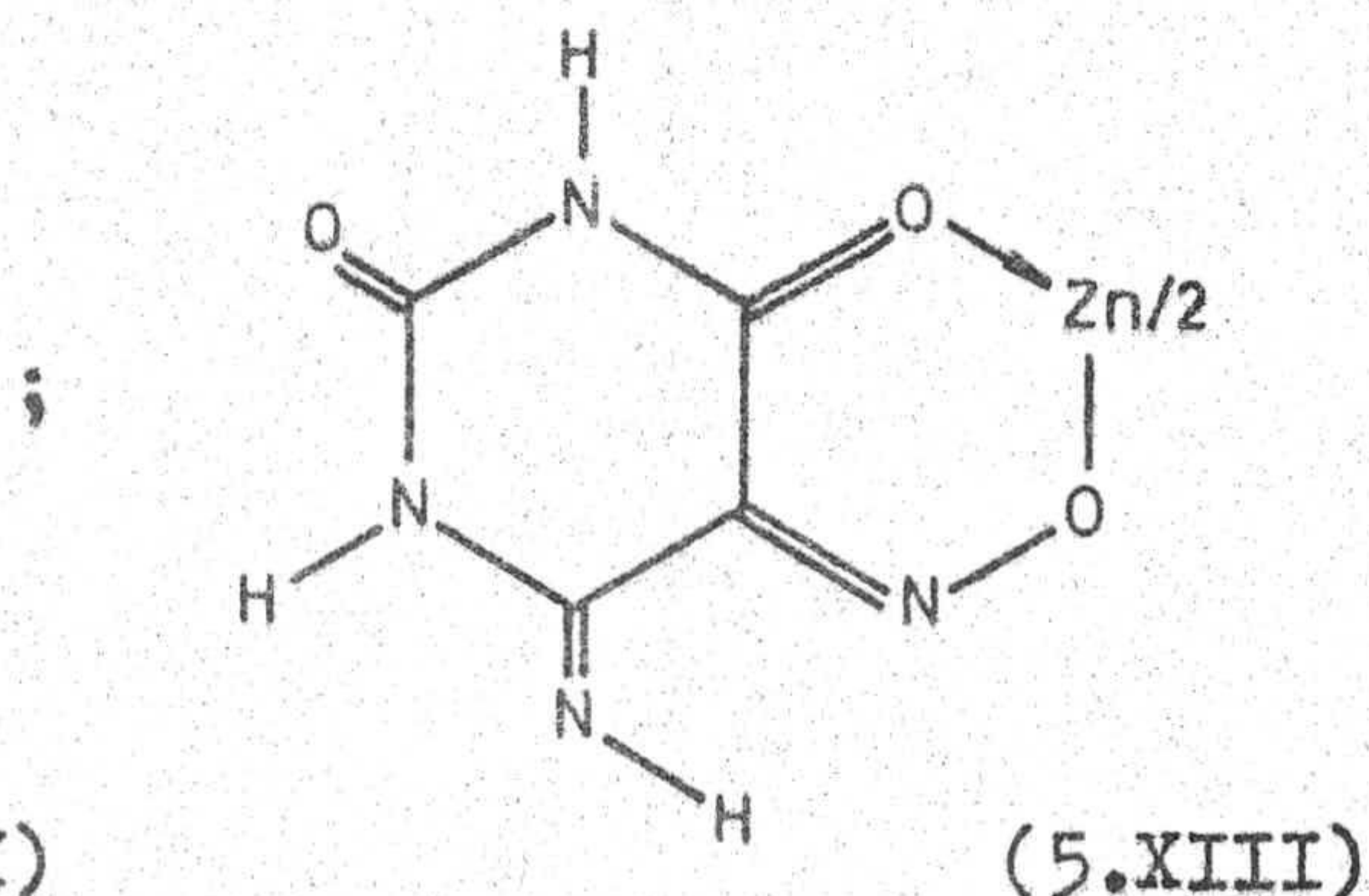
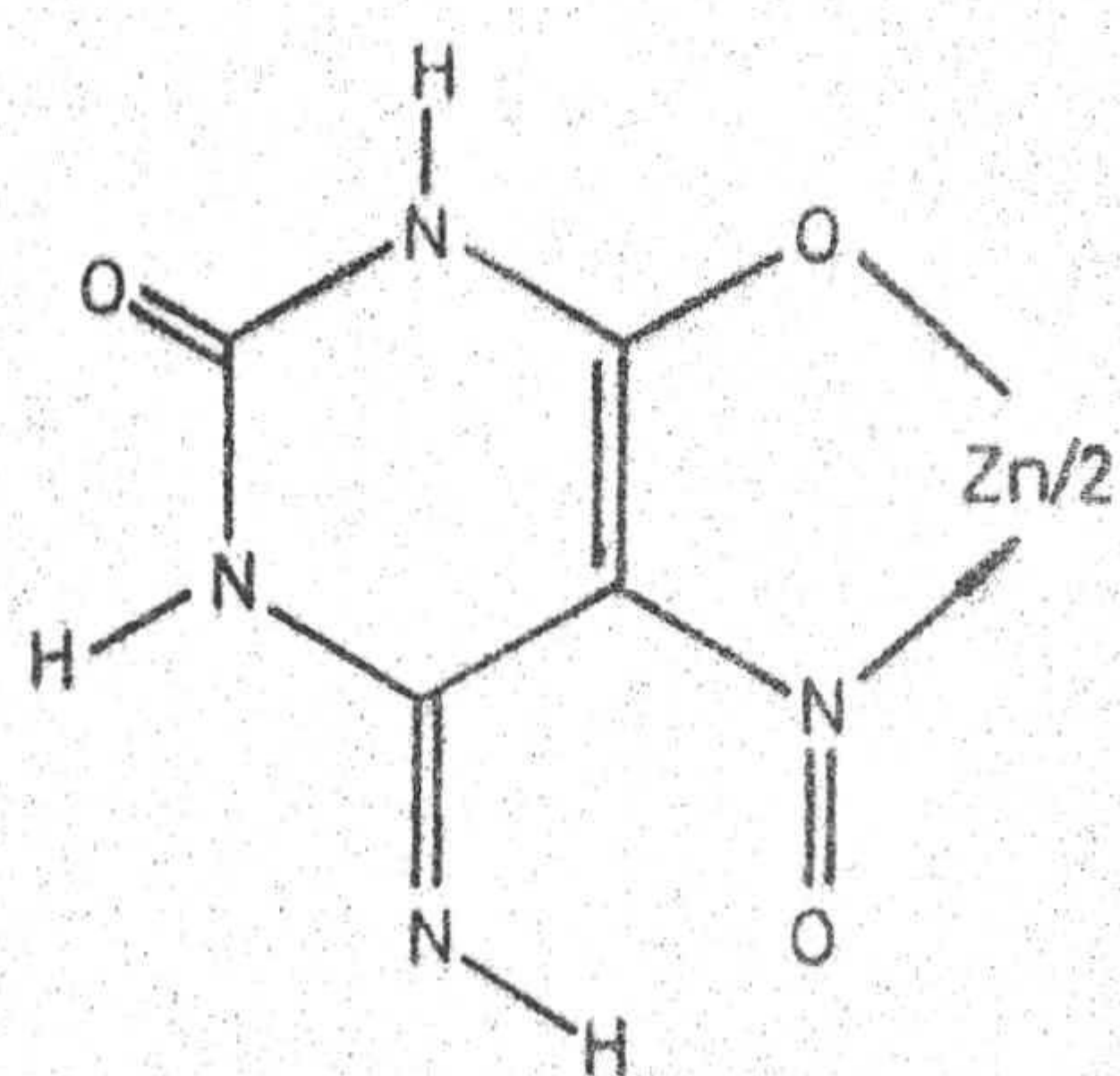
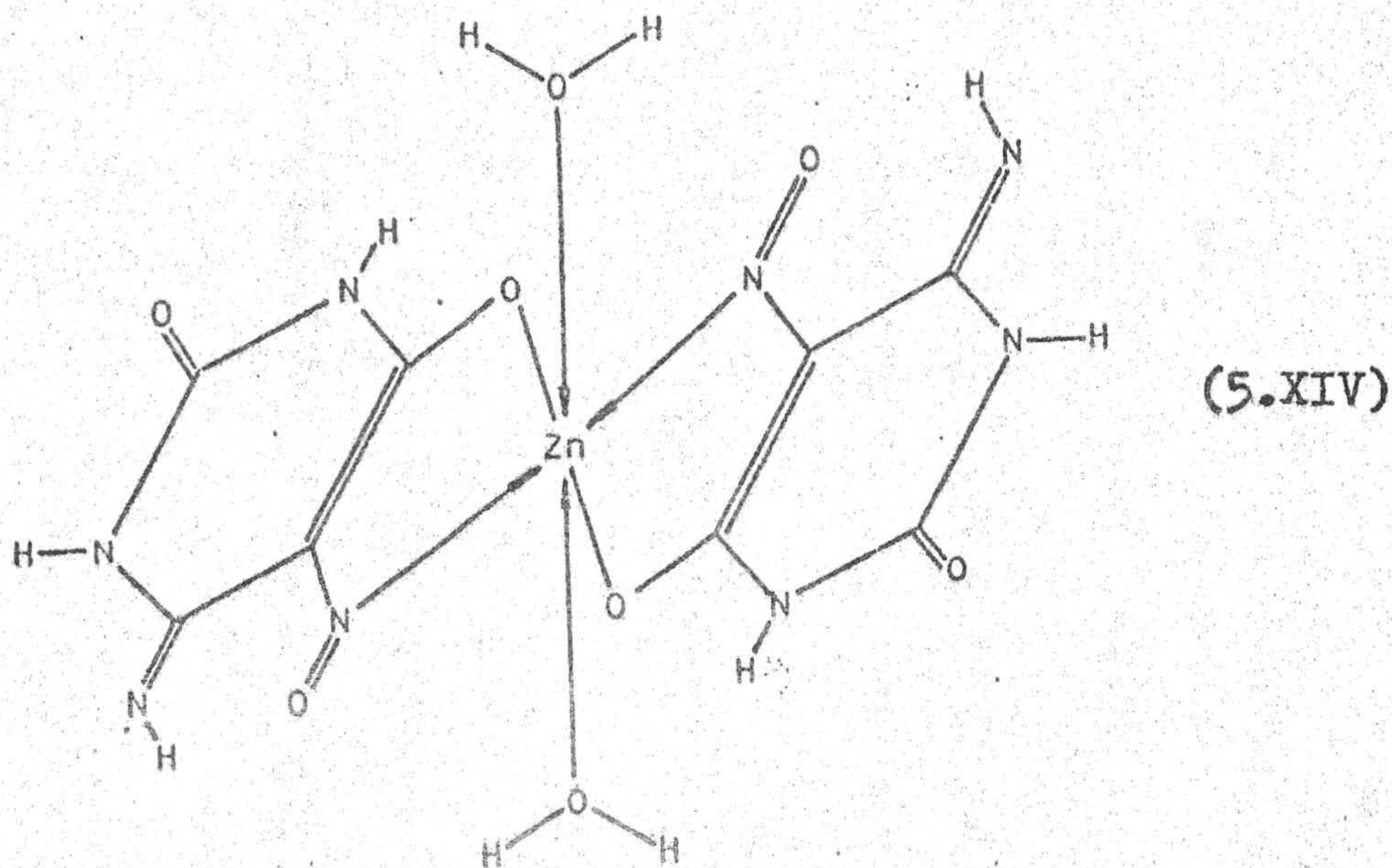


Figura 5.9: Espectro I.R., en polietileno, de los complejos de cinc. a) $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

asignado, por su posición, a los dos hidrógenos unidos a los nitrógenos cíclicos; ésto indica que la coordinación del 6-amino-5-nitroso uracilo al Zn(II) no puede establecerse por ninguna de estas dos posiciones, con lo cual las posibilidades de coordinación del anión del 6-amino-5-nitroso uracilo se reducen a las indicadas a continuación:



De las dos posibles estructuras, la 5.XIII debe ser descartada, ya que en ella no se observa ninguna unión Zn-N. Sin embargo, el espectro infrarrojo del $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta a 250 cm^{-1} una banda atribuible a $\nu(\text{Zn-N})$, por lo que, en principio, cabría sugerir para el complejo de Zn(II) aislado la estructura siguiente:



Es decir, una estructura octaédrica deformada en donde las dos moléculas de derivado pirimidínico ocuparían posiciones ecuatoriales, uniéndose al Zn(II) a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno de las posiciones 5, 5', 6 y 6', respectivamente; las dos moléculas de agua ocuparían posiciones apicales. Este hecho justificaría fácilmente la elevada temperatura a que se eliminan ambas moléculas de agua.

El espectro infrarrojo del complejo $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta como bandas más significativas las que se indican a continuación:

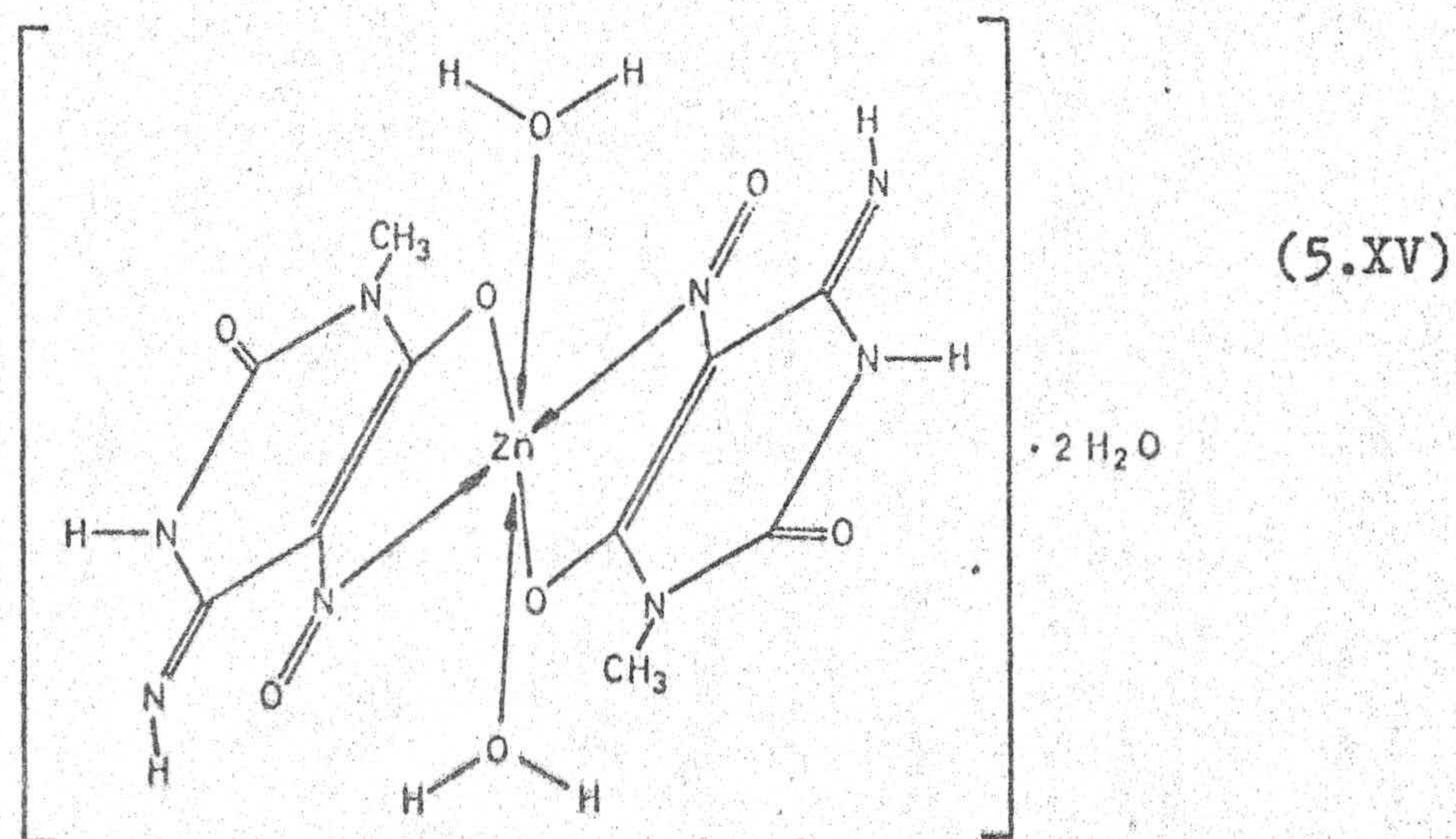
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3550	$\nu(\text{O-H})$
3360	$\nu(\text{O-H})$
3260	$\nu(\text{N-H})$ imino
1675	$\nu(\text{C=O})$
1460	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$
1380	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$
1300	$\nu(\text{C-N})$
1280	$\nu(\text{C-N})$
1245	$\nu(\text{C-N})$

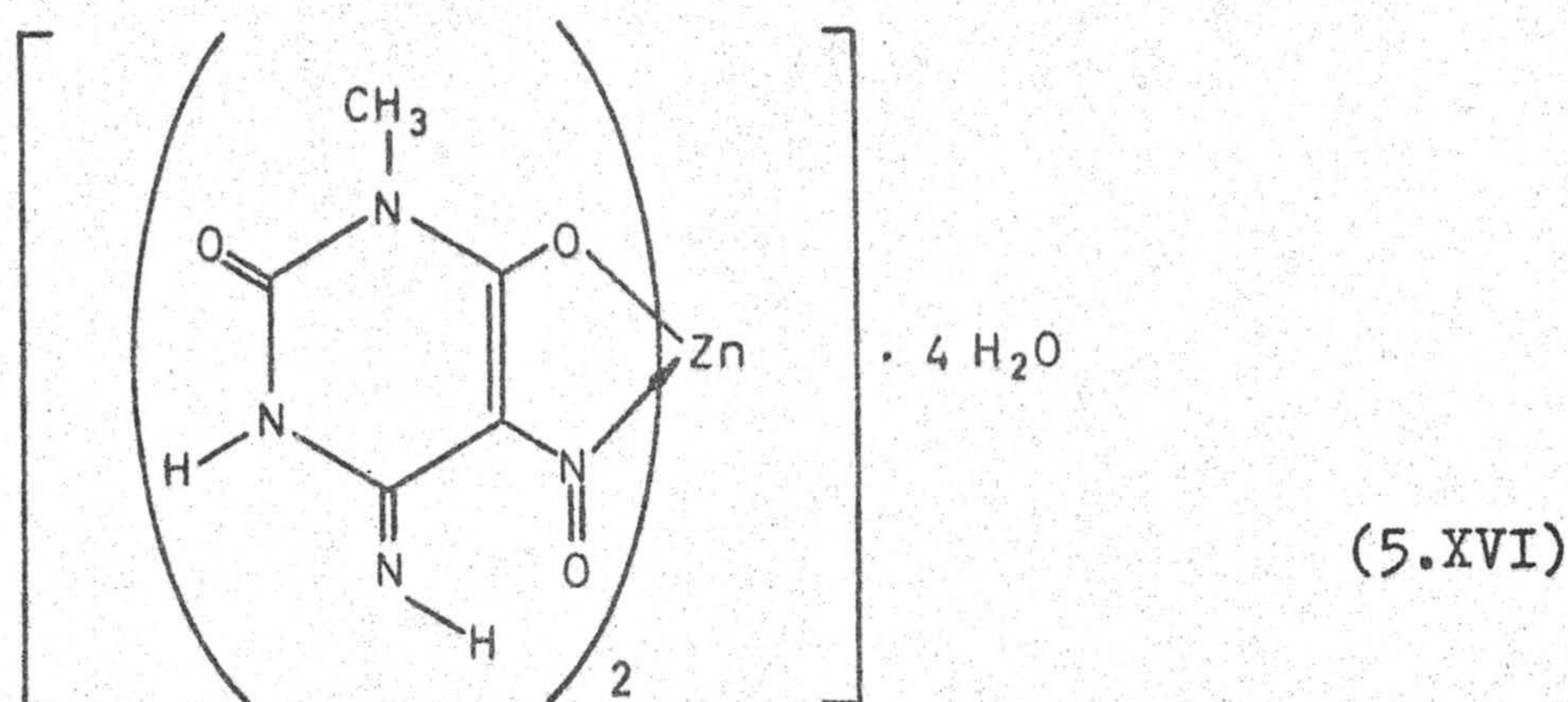
En la zona comprendida entre 1650 y 1500 cm^{-1} , el espectro del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.16.a) presenta una banda ancha, en la que pueden estar englobadas tres bandas ($\nu(\text{C=N})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ y $\nu(\text{C=C})$) e incluso podría englobarse la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo nitro

so. Por otra parte, el espectro del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, registrado a partir de una muestra de dicha sustancia dispersada en polietileno, presenta dos bandas a 255 y 230 cm^{-1} , que se han asignado a $\nu(\text{Zn-N})$ (72). Este hecho, unido a que el espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo (Figura 4.16.b) presenta dos señales a 8,1 y 9,7 ppm, cuyas integraciones corresponden a un hidrógeno, nos induce a sugerir, en este caso, que el BH se une al ión Zn(II) en la forma aniónica 4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-6-óxido.

El desplazamiento de estas señales hacia campo más bajo (8,1 ppm) y hacia campo más alto (9,7 ppm) sugiere, por un lado, la transformación del grupo amino en imino y, por otro, la ruptura de los enlaces de hidrógeno existentes en el BH libre. El resto de las señales, que aparecen a 2,5, 3,2 y 3,4 ppm, se han asignado, respectivamente, al disolvente, grupo metilo y agua.

A partir de la información suministrada por las diferentes técnicas utilizadas en el estudio del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se podrían proponer para este complejo las dos siguientes estructuras:





De estas dos estructuras, la primera la hemos eliminado en base a que en el espectro infrarrojo del $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no se observa ninguna banda asignable a $\nu(\text{Zn}-\text{OH}_2)$ y, por otra parte, la diferencia energética encontrada para la eliminación de las dos segundas moléculas de agua es muy grande, lo que sugiere la no equivalencia de las mismas con respecto a las dos primeras e incluso entre ellas mismas. Es evidente que debería existir entonces una fuerte distorsión en el octaedro.

Por el contrario, la estructura tetraédrica distorsionada propuesta en 5.XVI para el $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está más de acuerdo con los datos de infrarrojo; ahora bien, en este caso, la no equivalencia entre las cuatro moléculas de agua (véase la discusión de resultados del análisis térmico) solamente podría ser justificada si se considera que las cuatro moléculas de agua están inicialmente unidas a posiciones diferentes o que durante el proceso de calentamiento (Figura 4.16.f) se produce una modificación estructural que conllevaría situaciones energéticas diferentes para las dos últimas moléculas de agua.

La estructura sugerida en 5.XVI sería análoga a



la encontrada para los complejos de Zn(II) con el anión 8-quinolino-5-sulfonato (75) y en algunos complejos de dicho ión con la salicilaldimina (76).

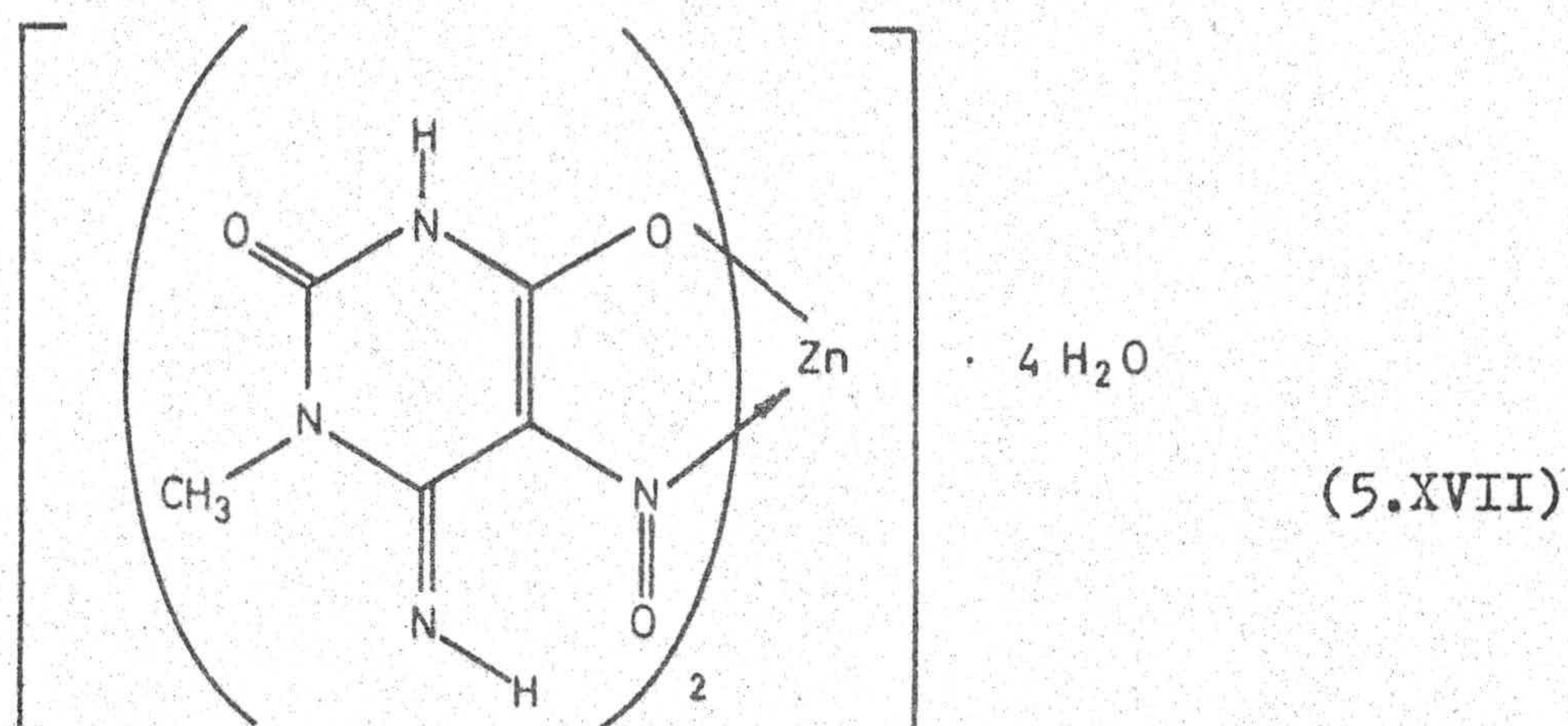
En lo que respecta al complejo $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, su espectro infrarrojo aparece recogido en la Figura 4.17.a. En este caso, dicho espectro no es de demasiada utilidad, debido a que la presencia del agua enmascara la región correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ y produce, al mismo tiempo, un ensanchamiento de bandas en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo. No obstante, sí se observa claramente un desplazamiento, hacia menor número de onda, de una de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$ (50), que aparece ahora, en el $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a 1685 cm^{-1} . El resto de las bandas significativas aparecen a los siguientes valores de número de onda: 1440 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$); 1380 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$); 1280 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$) y 1245 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$).

Asímismo, cuando se registra el espectro I.R. del complejo en polietileno (Figura 5.9.c) se observa la presencia, a 230 cm^{-1} , de una banda que no aparecía en el espectro I.R. del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH); dicha banda se ha asignado a $\nu(\text{Zn-N})$ y su presencia indica claramente que la unión del CH al ión Zn(II) tiene lugar a través de un átomo de nitrógeno. Por otra parte, en el espectro de la Figura 5.9.c no se observa ninguna banda que pueda ser asignada a una vibración $\nu(\text{Zn-OH}_2)$ de agua coordinada.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protones del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta las siguientes señales cuyas asignaciones aparecen indicadas entre paréntesis: 2,5 ppm (disolvente), 3,2 ppm ($\text{N}_1\text{-CH}_3$), 3,4 ppm (H_2O) y 12,1 ppm ($\text{N}_3\text{-H}$). No se observa, en este caso, la señal correspondiente al grupo imino.

A la vista de los datos de ^1H -R.M.N., lo que puede indicarse claramente es que la unión del derivado pirimidínico no tiene lugar a través del átomo de nitrógeno en posición tres, ya que el espectro presenta la señal correspondiente a la resonancia del hidrógeno unido a dicho átomo de nitrógeno a 12,1 ppm, señal que en el espectro de ^1H -R.M.N. del ligando libre aparecía a 13 ppm (50). Como por otra parte, el ligando CH se coordina en forma aniónica al Zn(II), forzosamente deberá perder un átomo de hidrógeno del grupo amino y dar lugar a la formación de un anión que presentaría dos formas tautómeras: una, nitroso-fenólica y, otra, ceto-oxímica. Una de estas dos formas se coordinaría como ligando bidentado al ión Zn(II).

A la vista de estos datos, es difícil proponer la estructura del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; no obstante, el comportamiento térmico de este compuesto es completamente análogo al observado para el $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ambos compuestos son isómeros), lo que podría sugerir una estructura similar para ambos.



Esta estructura estaría de acuerdo con la aparición de la banda a 230 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, registrado en polietileno, del $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y la no aparición de bandas asignables a agua coordinada al ión Zn(II) .

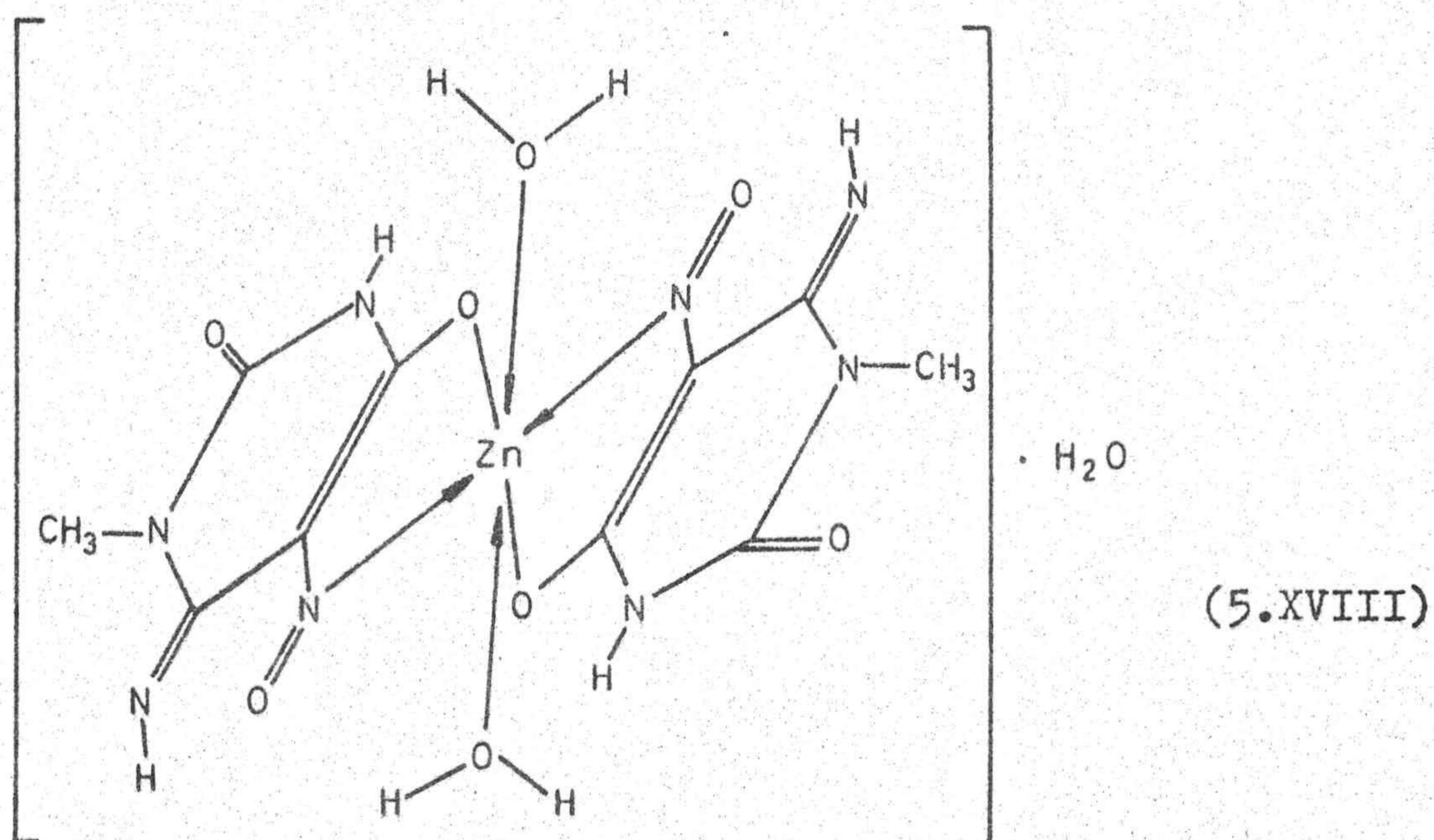
Finalmente, en el caso del complejo $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el espectro infrarrojo presenta una mayor resolución (Figura 4.18.a), y en él se pueden observar las siguientes bandas:

$\bar{\nu}(\text{cm})^{-1}$	Asignación
3580	$\nu(\text{O-H})$
3380	$\nu(\text{O-H})$
3170	$\nu(\text{N-H})$
3020	$\nu_{25}(\text{C-H})$
2860	$\nu_3(\text{C-H})$
1690	$\nu(\text{C=O})$
1475	$\nu(\text{N=O})$
1450	$\delta_{25}(\text{C-H})$
1385	$\delta_3(\text{C-H})$
1295	$\nu(\text{C-N})$
1280	$\nu(\text{C-N})$

1245	$\nu(\text{C-N})$
1015	$\nu(\text{C-O})$
520	$\gamma(\text{H}_2\text{O coordinada})$
495	$\gamma(\text{H}_2\text{O coordinada})$

Al registrar el espectro infrarrojo del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en polietileno (Figura 5.9.d), con objeto de poder obtener una información más precisa de las posibles bandas correspondientes a las uniones Zn-N y Zn-OH_2 , se ha observado la persistencia de las bandas centradas a 520 y 495 cm^{-1} que se han asignado, de acuerdo con la bibliografía (71), a la vibración de deformación fuera del plano de moléculas de agua coordinadas. Asimismo, en dicho espectro se observa una nueva banda a 230 cm^{-1} , fácilmente asignable a $\nu(\text{Zn-N})$. Si a esto unimos el desplazamiento que experimenta la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo nitroso, que en el ligando libre aparecía a 1505 cm^{-1} , y que en el espectro infrarrojo del $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aparece a 1475 cm^{-1} , podemos sugerir que la coordinación del anión del CH se produce a través del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso. Por otra parte, la aparición de la banda a 1015 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{C-O})$, indica claramente que es la forma nitroso-fenólica del anión del CH la que se coordina al ión Zn(II) , actuando esta forma, pues, como ligando bidentado.

A la vista de estos resultados se podría proponer para el $\text{ZnC}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ una estructura octaédrica distorsionada como la que se indica a continuación:



Esta estructura estaría de acuerdo con los datos obtenidos mediante análisis térmico (Figura 5.8), en donde puede observarse la presencia de dos tipos diferentes de moléculas de agua que se eliminan en el intervalo comprendido entre 140 y 200°C.

La estructura indicada en 5.XVIII es análoga a la encontrada en otros complejos de derivados pirimidínicos con iones de transición (44)(69)(77).

5.4.3.- Complejos de Cd(II) con 5-nitroso pirimidinas

5.4.3.- Complejos de Cd(II) con 5-nitroso pirimidinas

Según lo indicado en el apartado 3.4.3, la reacción entre los derivados pirimidínicos utilizados y el ión Cd(II) ha permitido la obtención de un total de cuatro fases sólidas.

Los métodos de análisis químico aplicados a estos cuatro complejos aislados permitieron obtener los resultados que se muestran en la Tabla 4.19, a partir de los cuales, se han propuesto como fórmulas más simples para dichos complejos las que se indican en el apartado 4.4. De los cuatro complejos, tres presentan agua en su composición y el cuarto cristaliza en forma anhidra.

Los datos de análisis termogravimétrico de estos complejos vienen a confirmar dichas suposiciones. Así, el diagrama de A.T.G. del complejo $CdA_2 \cdot 3H_2O$ (Figura 4.19.d) presenta dos efectos nítidos de pérdida de peso, centrados en el diagrama de D.T.G. a 175 y 370°C; en el primero de ellos se elimina el 12,0% de la muestra inicial, que corresponde a la pérdida de las tres moléculas de agua del $CdA_2 \cdot 3H_2O$. El diagrama de C.D.S. de este complejo viene a confirmar la suposición anterior, ya que presenta un efecto endotérmico, centrado a 172°C; este efecto endotérmico no presenta asimetría, lo que sugiere que las tres moléculas de agua son equivalentes.

El complejo anhidro permanece estable térmicamen-

te en el intervalo de temperaturas comprendido entre 210 y 275°C; a partir de esta última temperatura comienza un intenso efecto de pérdida de peso, que finaliza alrededor de los 380°C y desde esta temperatura hasta 650°C, la pérdida de peso continúa produciéndose de una forma relativamente suave. A partir de 650°C, el peso de la muestra no experimenta variación alguna, quedando un residuo que corresponde a una pérdida acumulada de peso del 72,5% de la muestra original, valor que está en muy buen acuerdo con el calculado teóricamente, si se supone, como ha podido comprobarse experimentalmente, que el producto final de la pirolisis es CdO (73,05%).

En el intervalo comprendido entre 300 y 500°C, el diagrama de C.D.S. del $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.19.e) presenta dos efectos exotérmicos nítidos y uno no definido totalmente (debido a las características técnicas del equipo empleado) centrados a las temperaturas de 490, 510 y >550°C.

A partir del área del efecto endotérmico centrado a 172°C se calculó la energía necesaria para la deshidratación del complejo, la cual resultó ser igual a $46,5 \text{ kJ}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$.

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aparecen indicados en las Figuras 4.20.e y f. El diagrama de A.T.G. presenta un efecto de pérdida de peso, centrado a 220°C en el diagrama de D.T.G.; en dicho efecto se elimina el 7,5% de la muestra puesta en el crisol; dicha pérdida de

peso se ha asignado a la deshidratación total del complejo (7,40%, pérdida teórica). El diagrama de calorimetría diferencial de barrido confirma la suposición anterior, ya que presenta un efecto endotérmico centrado a 224°C. A partir del área del citado efecto, se calculó la energía necesaria para esta deshidratación que resultó ser 80,5 $\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$; sin embargo, este valor hay que tomarlo con cierta reserva debido al solapamiento que se produce entre el proceso de deshidratación y el inicio de la descomposición del CdB_2 anhidro, ya que, como puede verse, tanto en el diagrama de A.T.G. como en el de C.D.S., el intervalo de estabilidad de la especie anhidra, CdB_2 , es mínimo, descomponiéndose rápidamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 650°C. En dicho intervalo, el diagrama de C.D.S. presenta varios efectos exotérmicos, centrados a 290, 420 y >550°C, que son consecuencia de la pirolisis del CdB_2 .

A partir de 650°C, el peso del crisol que contenía la muestra de $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permanece constante; la pérdida acumulada de peso hasta dicha temperatura fue de 73,6%, valor que coincide con la pérdida acumulada de peso calculada teóricamente, teniendo en cuenta que como producto final de la pirolisis se forma CdO .

Los diagramas de A.T.G. y C.D.S. del complejo CdB_2 , obtenidos según el método indicado en el apartado 3.5.6, aparecen reflejados en las Figuras 4.21.e y f y ponen de manifiesto la ausencia total de agua en el complejo aislado y,

además, que dicho compuesto debe tener una estructura diferente a la del $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ya que sus diagramas de análisis térmico son muy diferentes.

El diagrama de A.T.G. del CdB_2 indica que dicho compuesto es térmicamente estable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 35 y 380°C; a partir de esta última temperatura, se inicia una rápida descomposición que finaliza alrededor de los 650°C, con una pérdida de peso total del 72,9% de la muestra original, valor que está en buen acuerdo con el calculado teóricamente si se considera que la pirolisis del CdB_2 conduce en último extremo a CdO , hecho que se ha podido comprobar experimentalmente (71,49%).

El diagrama de C.D.S. del CdB_2 no presenta ningún efecto endotérmico y sí tres efectos exotérmicos centrados a 365, 400 y 540°C, que se originan en el proceso de pirolisis del complejo. Por otra parte, este diagrama de C.D.S. es muy parecido, en su forma, al correspondiente al ligando libre (Figura 4.2.f), con la única diferencia de que los efectos exotérmicos están desplazados en el primero hacia valores más altos de temperatura; ésto podría interpretarse en el sentido de que, como consecuencia de la coordinación del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo al Cd(II) se produce un aumento de la estabilidad térmica del anillo pirimidínico.

Finalmente, los resultados obtenidos en los estudios térmicos realizados sobre el $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se han in-

dicado en las Figuras 4.22.e y f. El diagrama de A.T.G. presenta, en primer lugar, a 165°C, un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 6,8% de la muestra inicial; dicha pérdida de peso se ha asignado a la eliminación de las dos moléculas de agua que presenta el complejo (pérdida teórica, 6,43%), ya que en el diagrama de C.D.S. dicha eliminación está asociada a un efecto endotérmico centrado a 162°C, a partir de cuya área se calculó el valor de la entalpía para el proceso de deshidratación que resultó ser de $-42,7 \text{ kJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$.

El complejo anhidro presenta un corto intervalo de estabilidad térmica (185-225°C); a esta última temperatura, comienza la pirolisis del complejo, que finaliza a 900°C, con una pérdida de peso acumulada del 97% de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Este hecho es de suma importancia, ya que indica que una gran parte del componente metálico se elimina durante el proceso de pirolisis, lo cual podría parecer extraño.

Con objeto de poder justificar este hecho y de acuerdo con otros datos existentes en este Departamento sobre complejos de cadmio con ligandos análogos al aquí descrito (78), se procedió a registrar el diagrama de A.T.G. del $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.10), observándose que el cloruro de cadmio sublima a temperaturas superiores a 570°C. Con esta información procedimos a comparar los diagramas de A.T.G. del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (40) y del $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

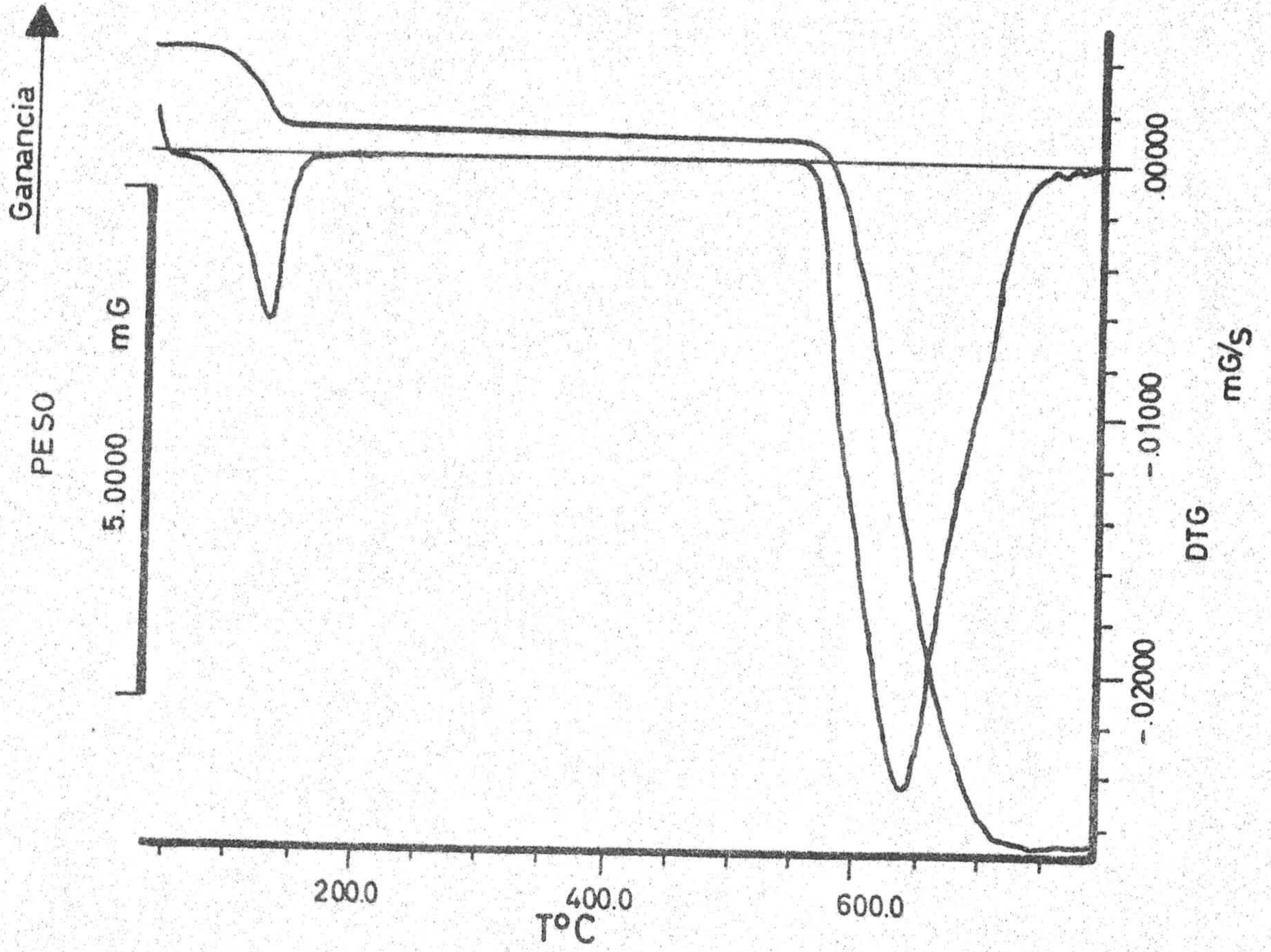


Figura 5.10: Diagrama de A.T.G. del $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$.

con el correspondiente diagrama de A.T.G. del $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, observando que, para temperaturas superiores a 650°C , se ha producido la pirolisis total del ligando libre, mientras que en el diagrama de A.T.G. del complejo aislado, dicha pirolisis no finaliza hasta una temperatura próxima a 900°C .

Este hecho puede justificarse muy fácilmente, en base al diagrama de A.T.G. de la Figura 5.10, si se considera que para temperaturas superiores a 650°C se produce la sublimación del CdCl_2 en el complejo aislado (en el intervalo de temperaturas comprendido entre 650 y 900°C se produce un efecto de pérdida de peso en el que se elimina un 29,1% de muestra, lo cual está en buen acuerdo con el valor teórico de la pérdida de peso que sufriría el complejo al eliminar el cloruro de cadmio, 32,8%).

Finalmente, hemos de indicar que el proceso pirolítico del $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es el responsable de los efectos exotérmicos centrados a 245 , 420 y $>550^\circ\text{C}$, que aparecen en el diagrama de C.D.S. de la Figura 4.22.f.

Los espectros electrónicos, en disolución acuosa, de los cuatro complejos de $\text{Cd}(\text{II})$ aislados presentan las cuatro bandas características de los ligandos libres, tal y como se indica en la Tabla 5.6 en la que, asimismo, se han indicado las asignaciones establecidas para las mismas, en base a la información existente en la bibliografía (51)(52).

Tabla 5.6 : Bandas de absorción, en la zona ultravioleta-visible, de los complejos de Cd(II) y asignación de las mismas.

Compuesto	Máximos de absorción (nm)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Cromóforo
$\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	196, 221	313	495
$\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200, 222	313	485
CdB_2	200, 222	313	485
$\text{Cl}_2\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	192, 222	313	525

En la Tabla 5.6 se observa, en todos los casos, excepto en el complejo $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un desplazamiento ipocrómico de la banda correspondiente al grupo cromóforo, lo que parece sugerir una interacción de dicho grupo con el ión Cd(II) .

El estudio mediante espectroscopía infrarroja y de $^1\text{H-R.M.N.}$ de los cuatro complejos de cadmio aislados ha permitido obtener los resultados que se indican en las Figuras 4.19 a 4.22.

El espectro infrarrojo del $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta como bandas más significativas las que se indican seguidamente:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3520	$\nu(\text{O-H})$ agua
3310	$\nu(\text{N-H})$ imino
3170	$\nu(\text{N-H})$
3000	$\nu(\text{N-H})$
1300	$\nu(\text{C-N})$
1280	$\nu(\text{C-N})$

En la zona comprendida entre 1700 y 1450 cm^{-1} , el espectro infrarrojo del $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta una banda ancha, que no ha podido ser resuelta, en la que probablemente se encontrarían englobadas las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C=O})$ (que se habría desplazado hacia menores valores del número de onda desde su posición en el ligando libre),

$\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ de cristalización, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e incluso la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo nitroso.

Cuando se registra el espectro I.R. del complejo, en la zona baja, utilizando polietileno como medio dispersante (Figura 5.11.a) no se observa ninguna banda que pueda asignarse a $\nu(\text{Cd}-\text{OH}_2)$, pero, en cambio, sí se observan dos débiles bandas a 230 y 210 cm^{-1} , que no aparecen en el espectro I.R. del ligando AH (Figura 5.6.a) y que pueden asignarse a vibraciones de tensión $\nu(\text{Cd}-\text{N})$.

Como en otros casos anteriores, los datos que nos suministra el espectro infrarrojo del $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no son muchos; sin embargo, indican claramente que la coordinación del anión del 6-amino-5-nitroso uracilo al ión $\text{Cd}(\text{II})$ tiene lugar en forma imínica. Este tipo de coordinación hace que, en algunos casos, no puedan sacarse demasiadas conclusiones de los espectros infrarrojos debido a la naturaleza de los grupos del propio ligando y a la presencia, en algunos complejos, de agua de cristalización o de coordinación (o ambas, simultáneamente). Estos dos factores hacen que, en algunos casos, la zona comprendida entre 1700 y 1500 cm^{-1} presente muy baja resolución debido al ensanchamiento de bandas que produce la existencia de las moléculas de agua. No obstante, si se establece que la coordinación del anión A^- tiene lugar en forma imínica, es claro que sólo existen dos posibles vías de coordinación, ambas en forma bidentada (ya que ésto conllevaría

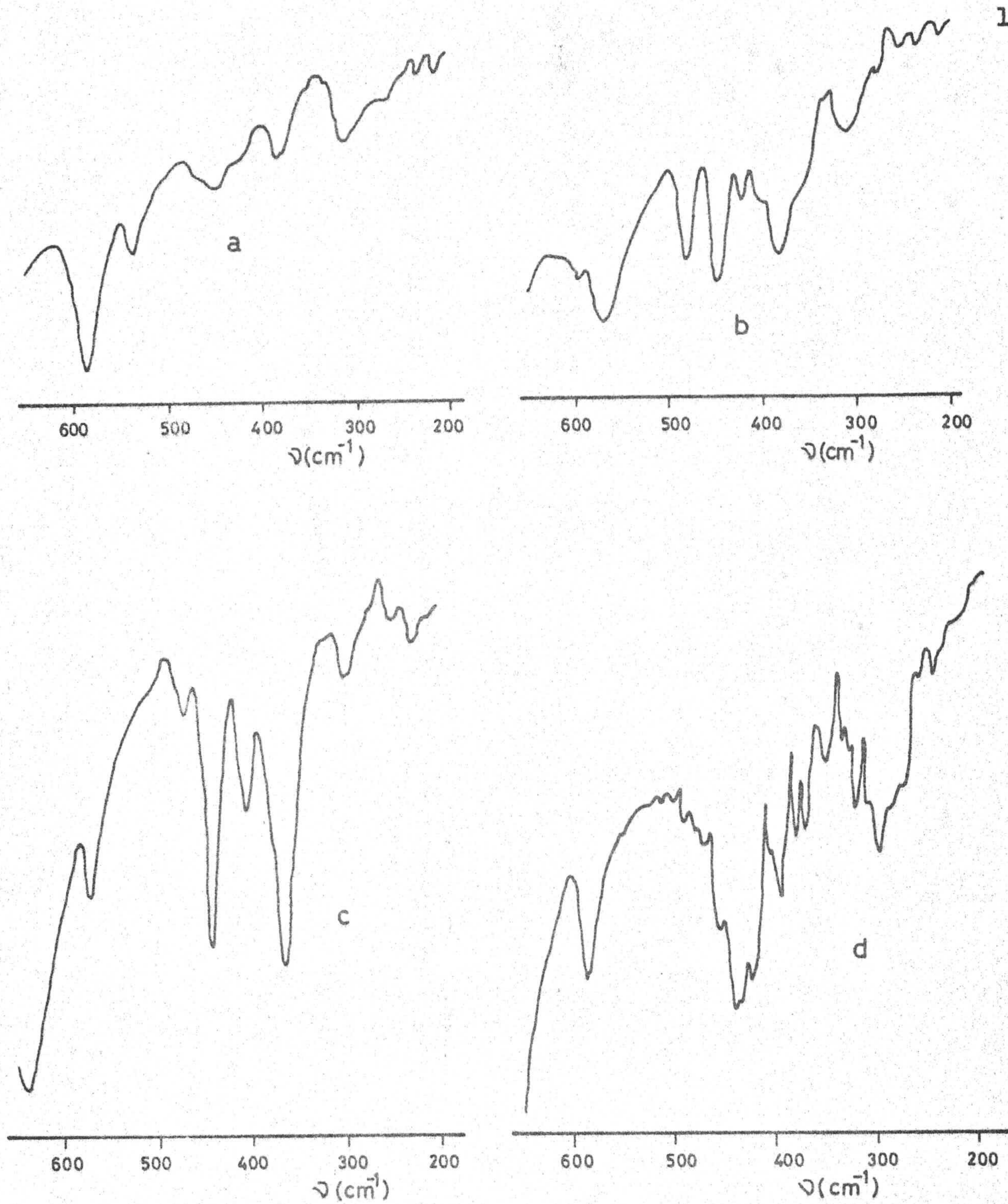
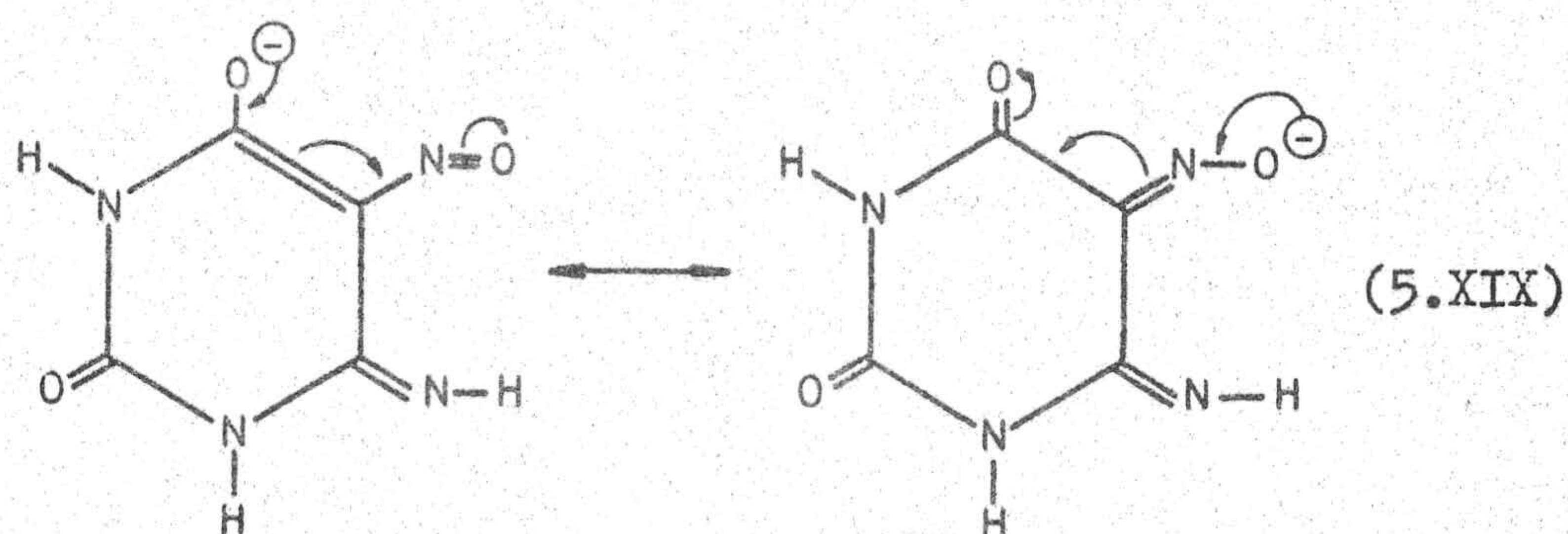
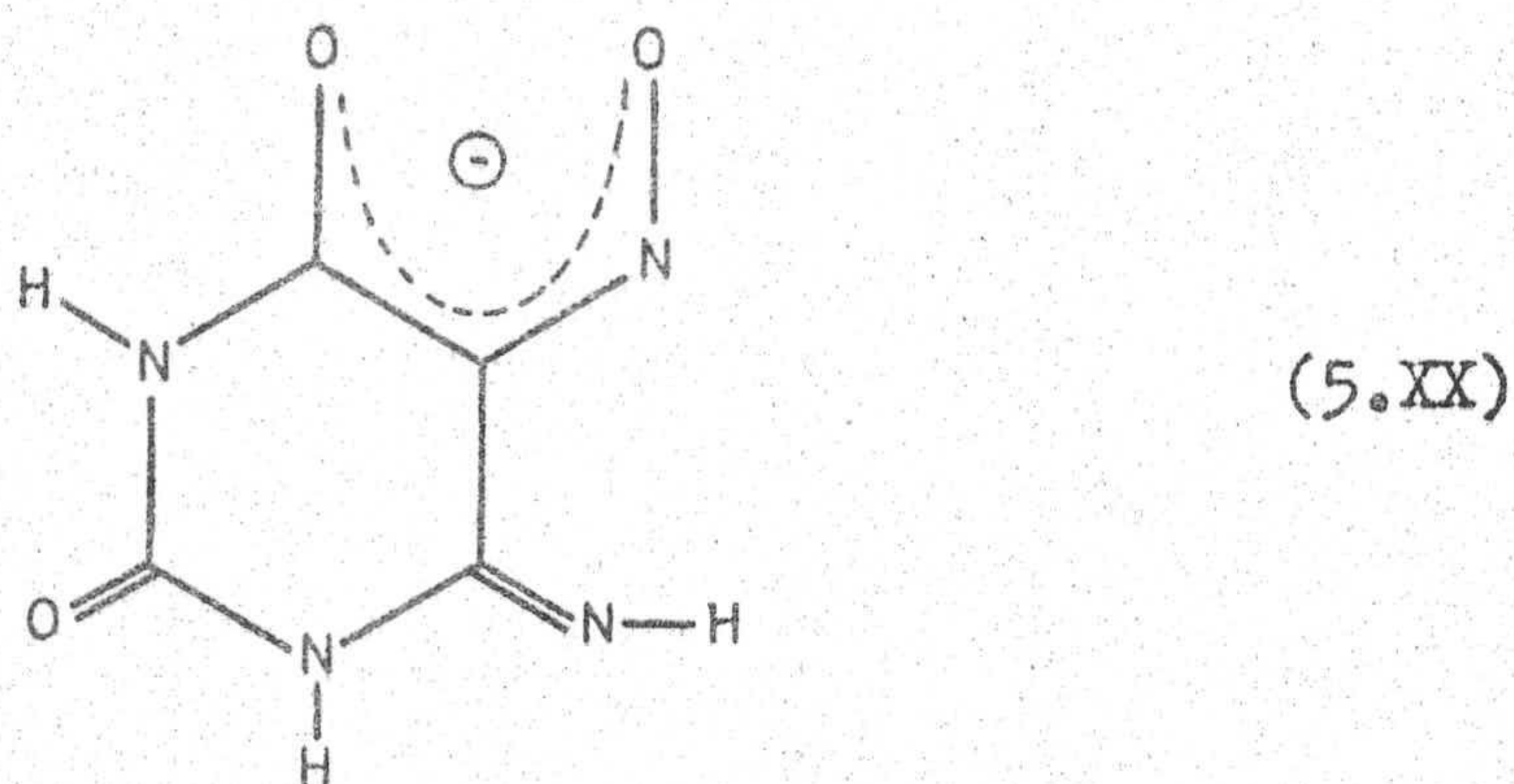


Figura 5.11: Espectro I.R., en polietileno, de los complejos de cadmio. a) $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) CdB_2 , d) $\text{Cl}_2\text{Cd}(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

aumento de estabilidad del complejo resultante, debido al efecto quelato):



las cuales pueden convertirse en una única forma debido a la posibilidad de deslocalización electrónica por conjugación, según se indica a continuación:



El desplazamiento de la carga negativa en uno u otro sentido (hacia el oxígeno en posición seis o hacia el oxígeno del grupo nitroso) haría que prevaleciera una de las dos formas tautomeras indicadas en 5.XIX.

En el caso que aquí nos atañe, la coordinación parece tener lugar en la forma nitroso fenólica, debido a la existencia de las bandas a 230 y 210 cm^{-1} (asignables a la vibración de tensión cadmio-nitrógeno).

A la vista de todos estos resultados, cabría proponer para el complejo $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ una estructura tetraédrica distorsionada análoga a la indicada para el $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (esquema 5.XVII).

En el caso del complejo $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, su espectro infrarrojo (Figura 4.20.a) presenta, entre otras, las siguientes bandas significativas:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3440	$\nu(\text{O-H})$
3310	$\nu(\text{N-H})$
3140	$\nu(\text{N-H})$
1685	$\nu(\text{C=O})$
1495	$\nu(\text{N=O})$
1290	$\nu(\text{C-N})$
1255	$\nu(\text{C-N})$
1230	$\nu(\text{C-N})$

Además, en la zona comprendida entre 1670 y 1510 cm^{-1} , el espectro de la Figura 4.20.a presenta una banda ancha en la que parecen englobadas tres bandas, que podrían corresponder a las vibraciones $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C=C})$, así como a la $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

Si se compara el espectro infrarrojo de la Figura 4.20.a con el correspondiente al ligando libre (Figura 4.2.a), se observa que se produce un desplazamiento hacia mayor

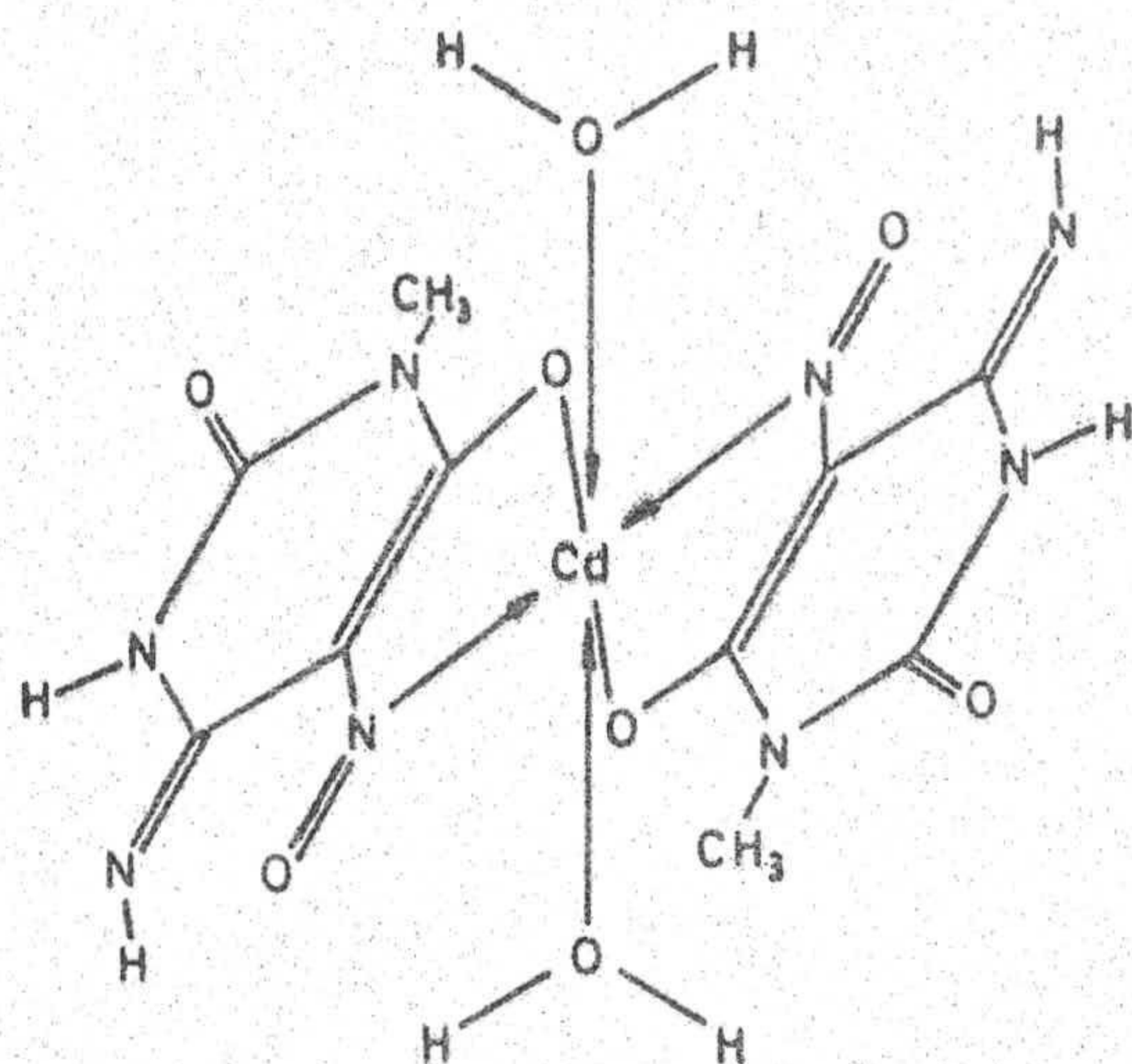
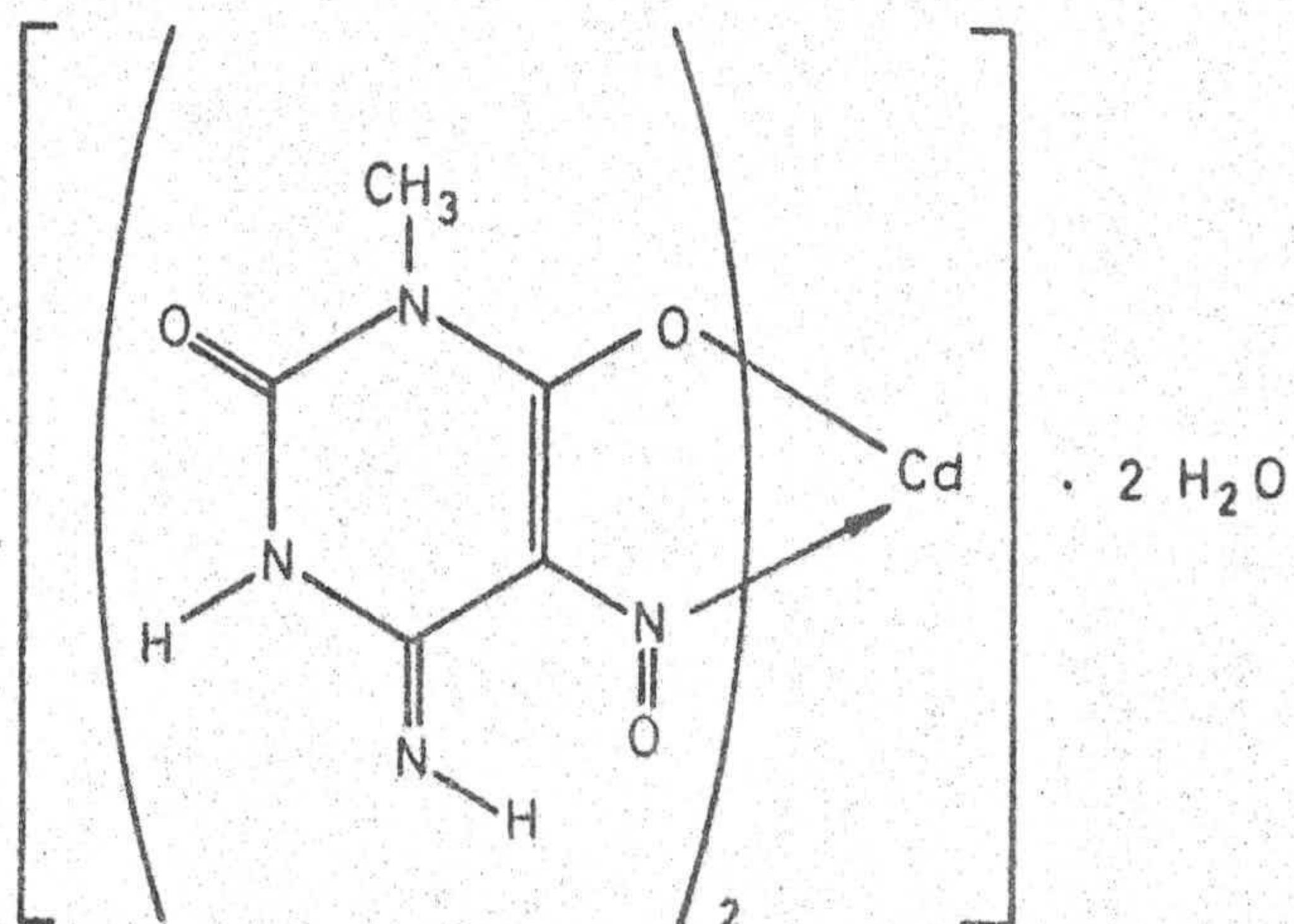
número de onda de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión nitrógeno-hidrógeno, lo cual podría ser justificado en base a la transformación del grupo amino en un grupo imino y a la desaparición de los enlaces de hidrógeno intermoleculares que existían en las moléculas de BH. La transformación del grupo amino en imino viene confirmada por el espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ya que éste presenta a 7,8 ppm una señal ancha que integra un protón y que se ha asignado a un protón imínico. La aparición de un grupo imino en el complejo $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ daría lugar a que la coordinación del anión del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo se estableciera de una manera análoga a la descrita en el Esquema 5. XX; esto justificaría, asimismo, el desplazamiento hacia menor número de onda de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{N=O})$.

Por otra parte, y en lo que respecta a la zona baja del espectro (Figura 5.11.b), el $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta dos bandas muy débiles a 230 y 210 cm^{-1} , que se pueden asignar, aunque con reservas, a $\nu(\text{Cd-N})$. Además, en el espectro de la Figura 5.11.b, no se observa banda alguna que pueda asignarse a la vibración $\nu(\text{Cd-OH}_2)$ de agua coordinada, aunque esto tampoco puede afirmarse taxativamente ya que dicha banda aparecería en una zona donde el ligando presenta numerosas bandas de absorción y, por tanto, podría encontrarse enmascarada.

Como ya hemos indicado anteriormente, el espectro

de $^1\text{H-R.M.N.}$ del $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.20.b) viene a confirmar la estructura propuesta en base a los datos de espectroscopía I.R.. En dicho espectro, además de la señal a 7,8 ppm, ya comentada, se pueden observar otras tres señales: dos muy próximas entre sí, a 3,3 ppm y otra a 10,5 ppm; las dos primeras se han asignado a los hidrógenos del grupo metilo y a los del agua presente en el complejo. La señal a 10,5 ppm se ha asignado, por su posición e integración (1H) a la resonancia del protón unido al N_1 . El desplazamiento de esta señal hacia campo fuerte podría justificarse de dos formas, bien por la desaparición de los enlaces de hidrógeno que existían en el BH libre, en los que podría estar involucrado dicho grupo (lo cual estaría de acuerdo con el desplazamiento hacia números de onda mayores, con respecto al espectro I.R. del ligando libre, de las bandas correspondientes a la vibración de tensión nitrógeno-hidrógeno, observado en el espectro infrarrojo del complejo) o bien, por la influencia que puede tener sobre dicho átomo de hidrógeno la transformación del grupo 6-amino en 6-imino.

Según todo cuanto acabamos de indicar, se podrían proponer como estructuras para el $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, las que se indican a continuación:



La estructura 5.XXII no debe ser descartada debido a que, como hemos indicado anteriormente al comentar el espectro infrarrojo del complejo, podría existir la banda $\nu(\text{Cd}-\text{OH}_2)$ y no ser observada por las razones antes indicadas. Por otra parte, el alto valor de la energía necesaria para la deshidratación del complejo ($80,5 \text{ kJ.}(\text{mol } \text{H}_2\text{O})^{-1}$) parece sugerir una interacción metal-oxígeno.

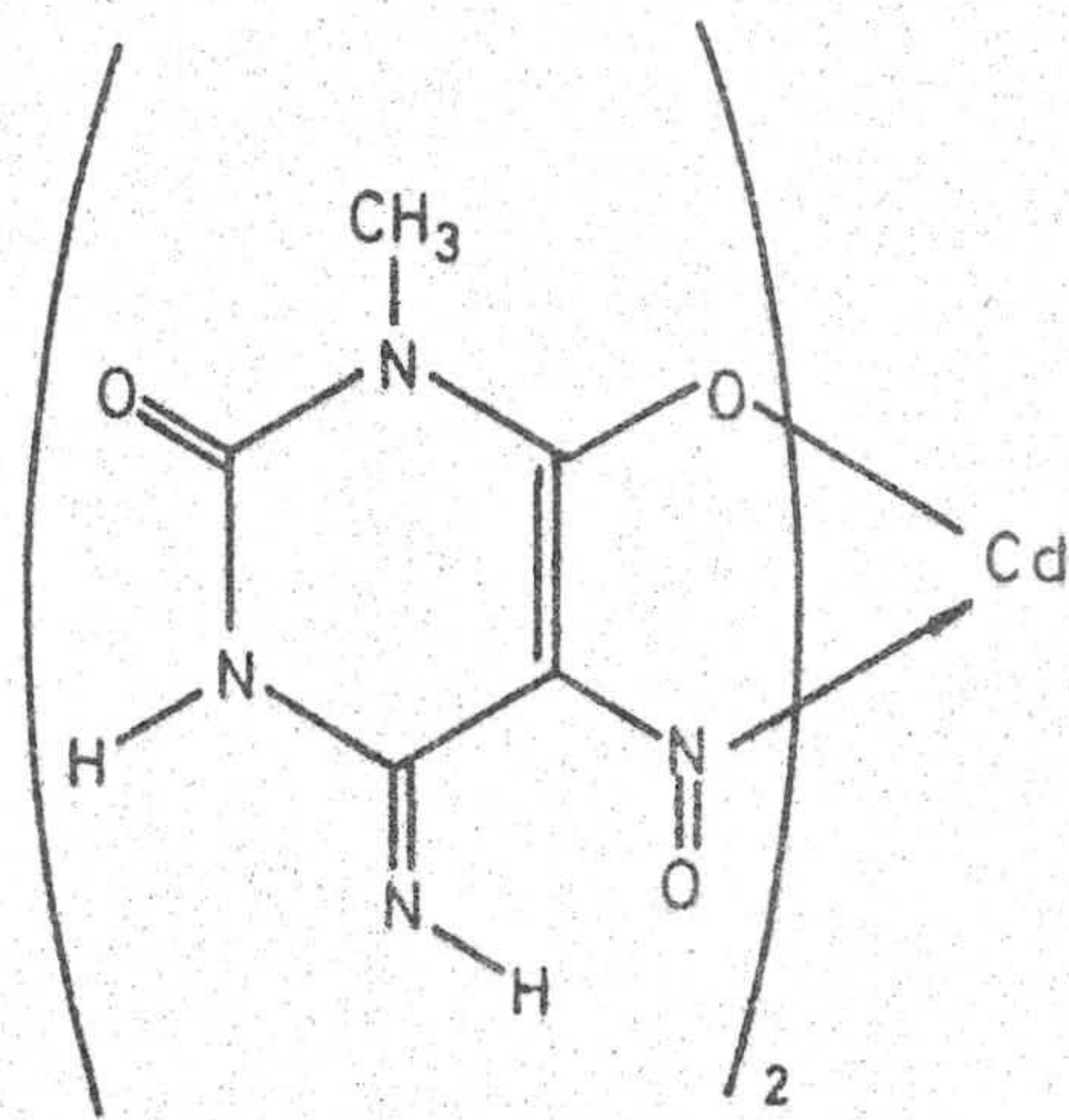
El espectro infrarrojo del CdB_2 (Figura 4.21.a) presenta, con respecto al correspondiente del $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, diferencias muy significativas. En primer lugar, no presenta el ensanchamiento de bandas que se produce en la zona de los carbonilos, debido a la ausencia, en este caso, de agua. Por otra parte, en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos N-H, el espectro infrarrojo del CdB_2

presenta una banda a 3400 cm^{-1} que se ha asignado a $\nu(=\text{N}-\text{H})$; dicha banda no aparecía en el espectro infrarrojo del ligando libre. Asimismo, la banda que presenta el CdB_2 a 3210 cm^{-1} se ha asignado a $\nu(\text{N}_1-\text{H})$. Dicha banda aparece ligeramente desplazada hacia mayores valores del número de onda en relación con la posición de la citada banda en el espectro infrarrojo del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (Figura 4.2. a).

En la zona de los carbonilos, el espectro infrarrojo del CdB_2 presenta una banda a 1675 cm^{-1} que se ha asignado a $\nu(\text{C}=\text{O})$, la cual aparece desplazada, aproximadamente, 70 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda y que sugiere una interacción del citado grupo en la coordinación con el ión $\text{Cd}(\text{II})$. La banda intensa, centrada a 1610 cm^{-1} , la hemos asignado a $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$, mientras que la banda a 1520 cm^{-1} se ha asignado a $\nu(\text{N}=\text{O})$.

Cuando se registra la zona comprendida entre 650 y 200 cm^{-1} utilizando polietileno como agente dispersante, (Figura 5.11.c), el espectro del CdB_2 presenta dos nuevas bandas a 245 y 225 cm^{-1} que podrían asignarse, aunque con reservas, a $\nu(\text{Cd}-\text{N})$; esto sugiere que la coordinación del anión del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo al $\text{Cd}(\text{II})$ tiene lugar a través de un átomo de nitrógeno, probablemente, y al igual que en el $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a través del grupo 5-nitroso de una forma tal y como se indica a continuación:





(5.XXIII)

El espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del CdB_2 (Figura 4.21. b), debido a la baja solubilidad del compuesto, no es de mucha utilidad; se observa una señal a 3,3 ppm que corresponde a los hidrógenos del grupo metilo y se insinúan, aunque muy débilmente, dos señales a 7,8 y 10,5 ppm.

Finalmente, y en lo que respecta al complejo $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, su espectro infrarrojo aparece indicado en la Figura 4.22.a, a partir de la cual se ha procedido a la asignación de las bandas más significativas, que se indican a continuación:

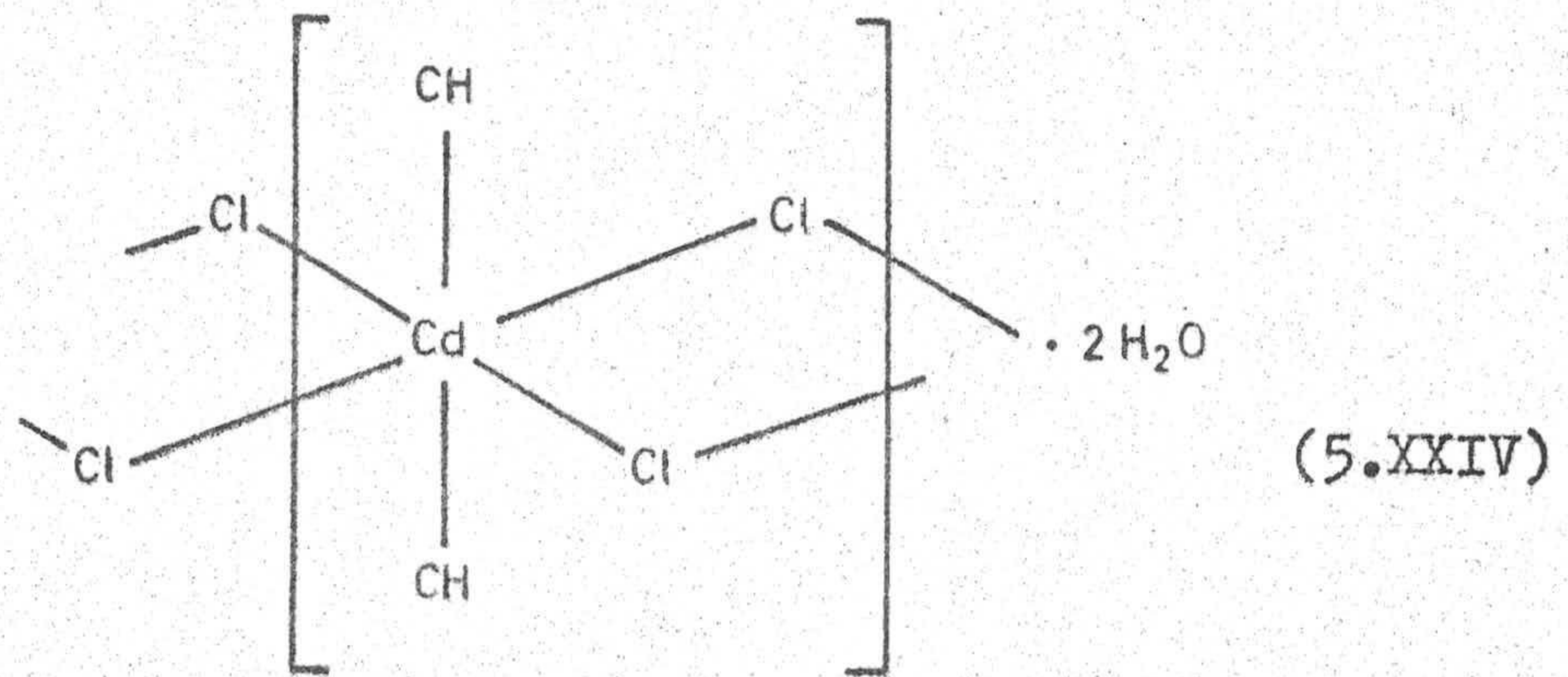
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3510	$\nu(\text{O-H})$
3460	$\nu(\text{O-H})$
3240	$\nu(\text{N-H})$
2990	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2810	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
1725	$\nu(\text{C=O})$
1685	$\nu(\text{C=O})$
1625	$\delta(\text{H}_2\text{O})$

1585	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1520	$\nu(\text{N}=\text{O})$
1415	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$
1285	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1250	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1215	$\nu(\text{C}-\text{N})$

En el espectro infrarrojo del $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lo primero que llama la atención es la posición de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ que apenas si aparecen desplazadas con respecto a su posición en el espectro infrarrojo del ligando libre (40), lo que sugiere que, en este caso, el 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo se coordina al ión $\text{Cd}(\text{II})$ en forma molecular.

Cuando se registra el espectro del complejo en polietileno (Figura 5.11.d) se observa, a 300 cm^{-1} , una nueva banda que se ha asignado, de acuerdo con la bibliografía (79), a la vibración $\nu(\text{Cd}-\text{N})$. Asimismo, a 250 y 230 cm^{-1} , se observan dos nuevas bandas que, por su posición, podrían deberse a vibraciones $\nu(\text{Cd}-\text{Cl})$, en complejos octaédricos con ligandos cloro puente (30)(79)(80).

Según cuanto acabamos de indicar, se podría sugerir como posible estructura del complejo la que se indica a continuación:

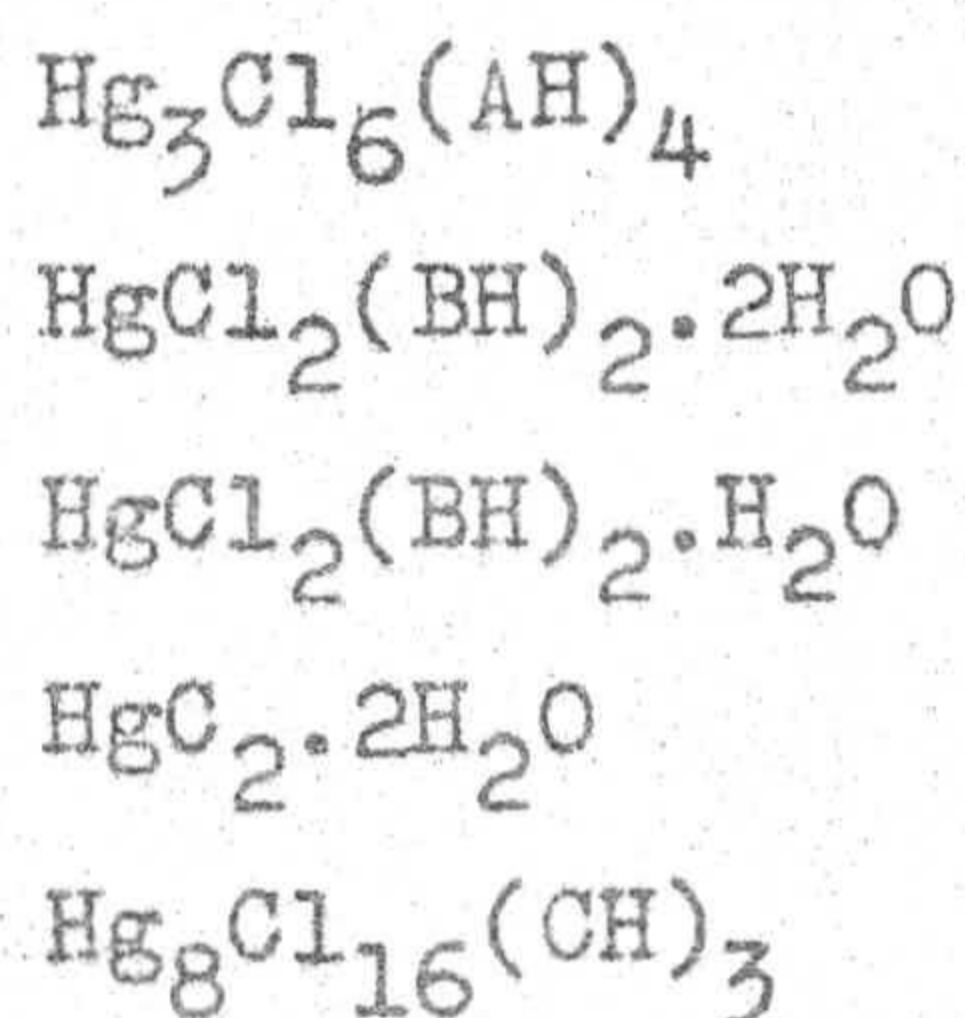


En esta estructura, el ión Cd(II) presentaría una coordinación octaédrica distorsionada con ligandos cloro puente. En este caso, la coordinación del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo podría tener lugar, en forma monodentada, a través del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso o del grupo 6-amino, sin que sea posible determinar de forma inequívoca dicha posición de coordinación.

5.4.4.- Complejos de Hg(II) con 5-nitroso pirimidinas

5.4.4.- Complejos de Hg(II) con 5-nitroso pirimidinas

Según lo indicado en el apartado 3.4.4, se han aislado un total de cinco fases sólidas cuyas fórmulas, obtenidas a partir de los datos analíticos, responden a:



Estas cinco fases sólidas han sido estudiadas mediante análisis térmico, espectroscopía ultravioleta-visible, infrarroja y de resonancia magnética nuclear de protones. Los resultados obtenidos por aplicación de dichas técnicas se indicaron en las Figuras 4.23 a 4.27 y pasamos a discutirlos a continuación.

El estudio térmico realizado sobre estos compuestos es definitivo solamente en un aspecto determinado y es el de la determinación del contenido en agua que presentan los diferentes complejos, ya que, en aquellos casos en que éstos contienen cloruros, se produce la eliminación de los mismos, en forma de HgCl_2 , a temperaturas del orden de los 300°C , tal y como puede verse en el diagrama de A.T.G. de la Figura 5.12 realizado a partir de una muestra de HgCl_2 Probus Q.P. sometida a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en una at-

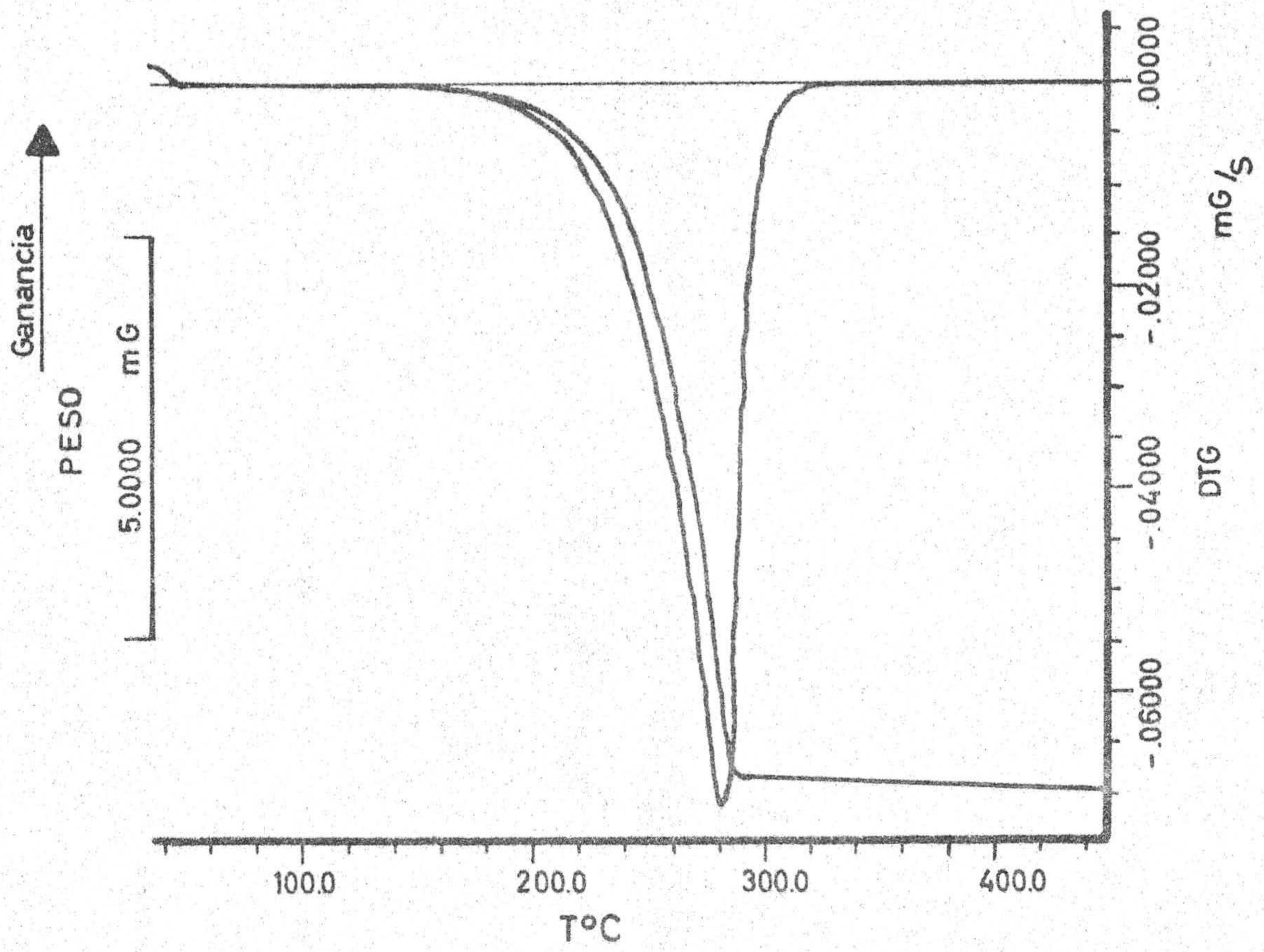


Figura 5.12: Diagrama de A.T.G. del HgCl_2 .

mósfera dinámica ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) de N_2 (N 48). En los casos en que los complejos no presentan iones cloruro, se produce la evaporación del metal a temperaturas del orden de 357°C (81), por lo cual, en estos casos, el residuo de la pirolisis no aporta ningún dato adicional que ayude a la interpretación del mecanismo de degradación pirolítica de estos complejos de mercurio.

El diagrama de A.T.G. (Figura 4.23.e) del compuesto $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ es muy similar al que presenta el 6-amino-5-nitroso uracilo (35). En él se puede observar que el compuesto es estable térmicamente hasta la temperatura de 250°C , a la que comienza un proceso pirolítico que finaliza a 600°C con la eliminación total de la muestra inicial. Este proceso pirolítico parece tener lugar en cuatro etapas, que pueden distinguirse fácilmente en el diagrama de D.T.G. del citado compuesto. Este comportamiento es análogo al que presenta el diagrama de A.T.G. del ligando libre (35).

Al carecer el compuesto $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ de agua, ya sea de cristalización o coordinación, y al no disponer el equipo empleado de un sistema detector (cromatógrafo) capaz de analizar los gases producidos en la pirolisis, no es posible proponer siquiera un mecanismo de degradación pirolítica para dicho compuesto. Lo único que puede asegurarse es que éste comienza a descomponerse térmicamente a temperaturas superiores a 220°C , tal y como puede observarse en el diagrama de C.D.S. de la Figura 4.23.f, el cual presenta, a partir de

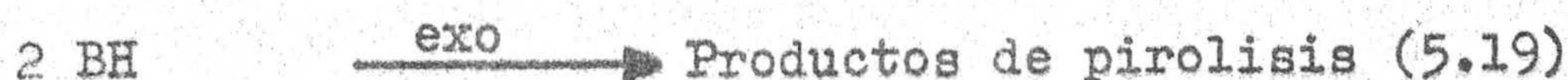
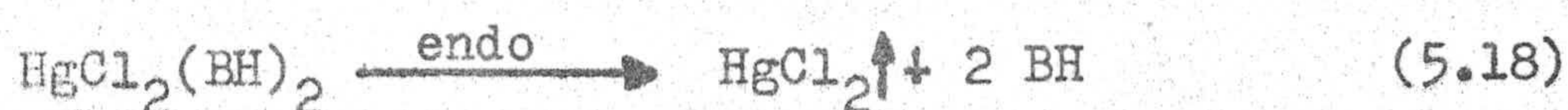
dicha temperatura, el inicio de un efecto exotérmico, cuya integración arrojó un valor de $584,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

En el caso del complejo $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los diagramas de análisis térmico han sido de mayor utilidad; así, el diagrama de A.T.G. (Figura 4.24.e) presenta en el intervalo comprendido entre 100 y 150°C un efecto de pérdida de peso en el que se elimina el $5,4\%$ de la muestra inicial. Dicho valor está en perfecto acuerdo con el calculado teóricamente para la total deshidratación del complejo ($5,56\%$). Este proceso de deshidratación viene confirmado en el diagrama de calorimetría diferencial de barrido por el efecto endotérmico simétrico, centrado a 133°C ; a partir del área de este efecto se ha calculado la entalpía del proceso de deshidratación, que resultó ser $-59,9 \text{ kJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$, valor que indica una fuerte interacción de dichas moléculas de agua (posiblemente de tipo de enlace de hidrógeno).

Una vez deshidratado el complejo, éste permanece estable térmicamente hasta los 200°C , temperatura a la que comienza un brusco efecto de pérdida de peso, seguido de otro más suave, que finaliza alrededor de los 625°C con la total eliminación de la muestra puesta inicialmente en el crisol.

En la primera etapa de la degradación pirolítica (efecto centrado en el diagrama de D.T.G. a 260°C) se produce una pérdida de peso del $44,9\%$, mientras que en el diagrama de A.T.G. del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (Figura

4.2.e) la pérdida que se produce es del 26,0% de la muestra inicial. Esto sugiere que el inicio de la descomposición del anillo pirimidínico del ligando BH y la sublimación del HgCl_2 tienen lugar de forma simultánea (véase diagrama de A.T.G. de la Figura 5.12); ésto justificaría, a su vez, el hecho de no haberse observado en el diagrama de C.D.S. del complejo, el efecto endotérmico debido al proceso de sublimación del cloruro mercúrico y de que sí se observe, en cambio, un débil efecto exotérmico, centrado a 260°C , que sería el resultado de la combinación de los dos siguientes procesos:

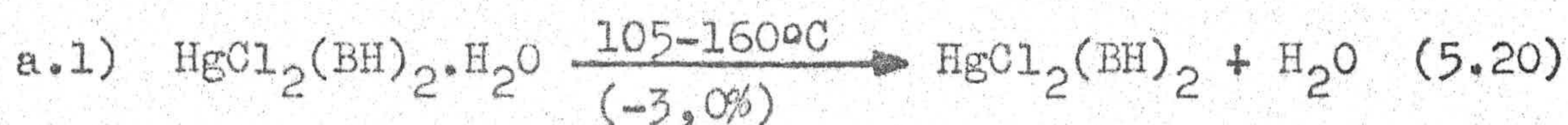


Finalmente, hemos de indicar que el débil efecto endotérmico, centrado a 180°C , en el diagrama de C.D.S. (Figura 4.24.f) se ha asignado a un posible cambio estructural en el $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2$ como consecuencia del calentamiento, ya que en el diagrama de A.T.G., dicho efecto endotérmico no va asociado a ningún efecto de pérdida de peso. La energía ligada a dicho efecto endotérmico ($11,1 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$) cae dentro del rango de energías involucradas en ciertos cambios estructurales (82)(83)(84).

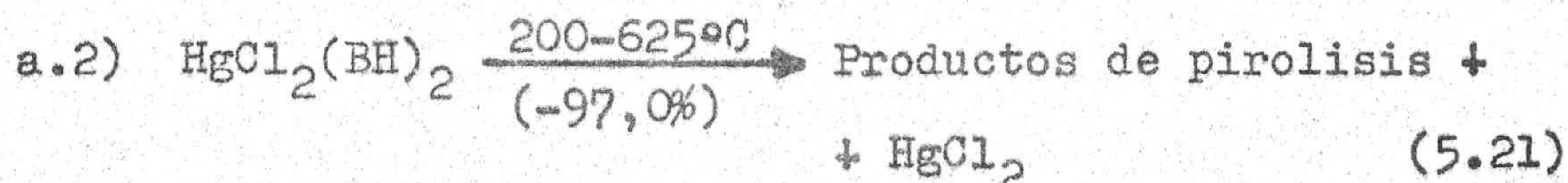
En lo que respecta al complejo $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sus diagramas de A.T.G. y C.D.S. son muy similares a los del complejo dihidratado, incluido el efecto endotérmico asig

nado al cambio estructural, por lo que no pasaremos a discutir los diagramas de A.T.G. (Figura 4.25.e) y C.D.S. (Figura 4.25.f), sino que, brevemente y de forma simplificada, indicamos a continuación las conclusiones obtenidas:

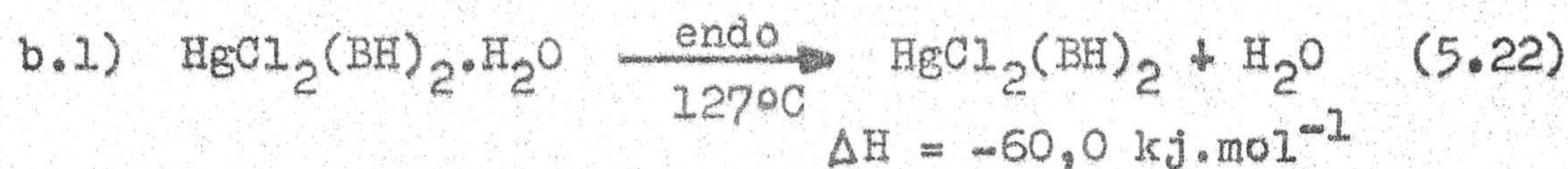
a) Diagrama de A.T.G.



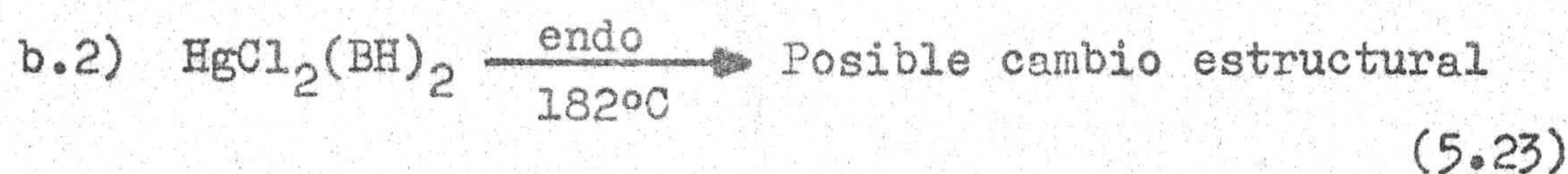
La pérdida de peso, calculada teóricamente, para este proceso es del 2,86%.

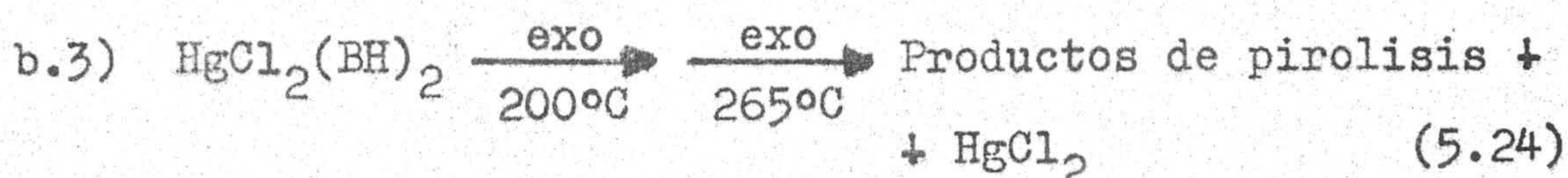


b) Diagrama de C.D.S.



El valor de la entalpía de deshidratación es prácticamente coincidente con el calculado para el proceso de deshidratación del $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e indica que, tanto en aquel caso como en éste, dichas moléculas de agua son de cristalización.





El débil efecto endotérmico, centrado a 182°C , se ha asignado, al igual que en el caso anterior, a un posible cambio estructural en el $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2$, ya que dicho efecto no va asociado, en el correspondiente diagrama de A.T.G., a ningún efecto de pérdida de peso. La energía absorbida para esta transformación estructural es de $6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En cuanto al complejo $\text{HgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sus diagramas de análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido aparecen indicados en las Figuras 4.26.e y f, respectivamente. El diagrama de A.T.G. presenta un efecto de pérdida de peso en el intervalo comprendido entre 120 y 210°C , en el que se elimina el $6,1\%$ de la muestra inicial, valor que se corresponde en buena medida con el calculado teóricamente para el proceso de deshidratación total de la muestra ($6,27\%$). Asimismo, este efecto de pérdida de peso viene corroborado en el diagrama de C.D.S. de la Figura 4.26.f por el efecto endotérmico, centrado a 146°C , a partir del cual se calculó la entalpía de deshidratación ($40,2 \text{ kJ}\cdot(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$). Este valor es notablemente inferior al encontrado en el caso de los complejos $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Una vez deshidratado el complejo, éste permanece estable térmicamente hasta 240°C , temperatura a la que comienza la pirolisis del anillo pirimidínico, tal y como puede ver

se en el diagrama de C.D.S. del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo, realizado a la velocidad de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y con un peso inicial de muestra 3,282 mg (Figura 5.13).

La energía liberada en el primer efecto exotérmico del diagrama de C.D.S. del $\text{HgC}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (centrado a 262°C) es de $182,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que está en perfecto acuerdo con el calculado a partir del área del efecto exotérmico que el ligando CH presenta a 273°C ($91,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) si se tiene en cuenta que por cada mol de complejo existen dos moles de ligando pirimidínico.

A partir de este efecto exotérmico, en el diagrama de C.D.S. se insinúa un nuevo efecto exotérmico que no ha podido ser completamente resuelto debido a las características técnicas del equipo utilizado (horno de plata). Sin embargo, en el diagrama de A.T.G. se observa que el proceso de degradación pirolítica del $\text{HgC}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ finaliza alrededor de los 750°C , con la total eliminación de la muestra.

El estudio de los espectros de absorción, en las zonas del ultravioleta y del visible, de disoluciones acuosas de los cinco complejos de Hg(II) aislados permitió obtener los resultados que se indican en las Figuras 4.23 a 4.27. En general, estos compuestos presentan cuatro bandas de absorción; tres en la zona ultravioleta y una en la zona del visible (grupo cromóforo $-\text{N}=\text{O}$). Las posiciones de estas bandas, así como sus correspondientes asignaciones, se han

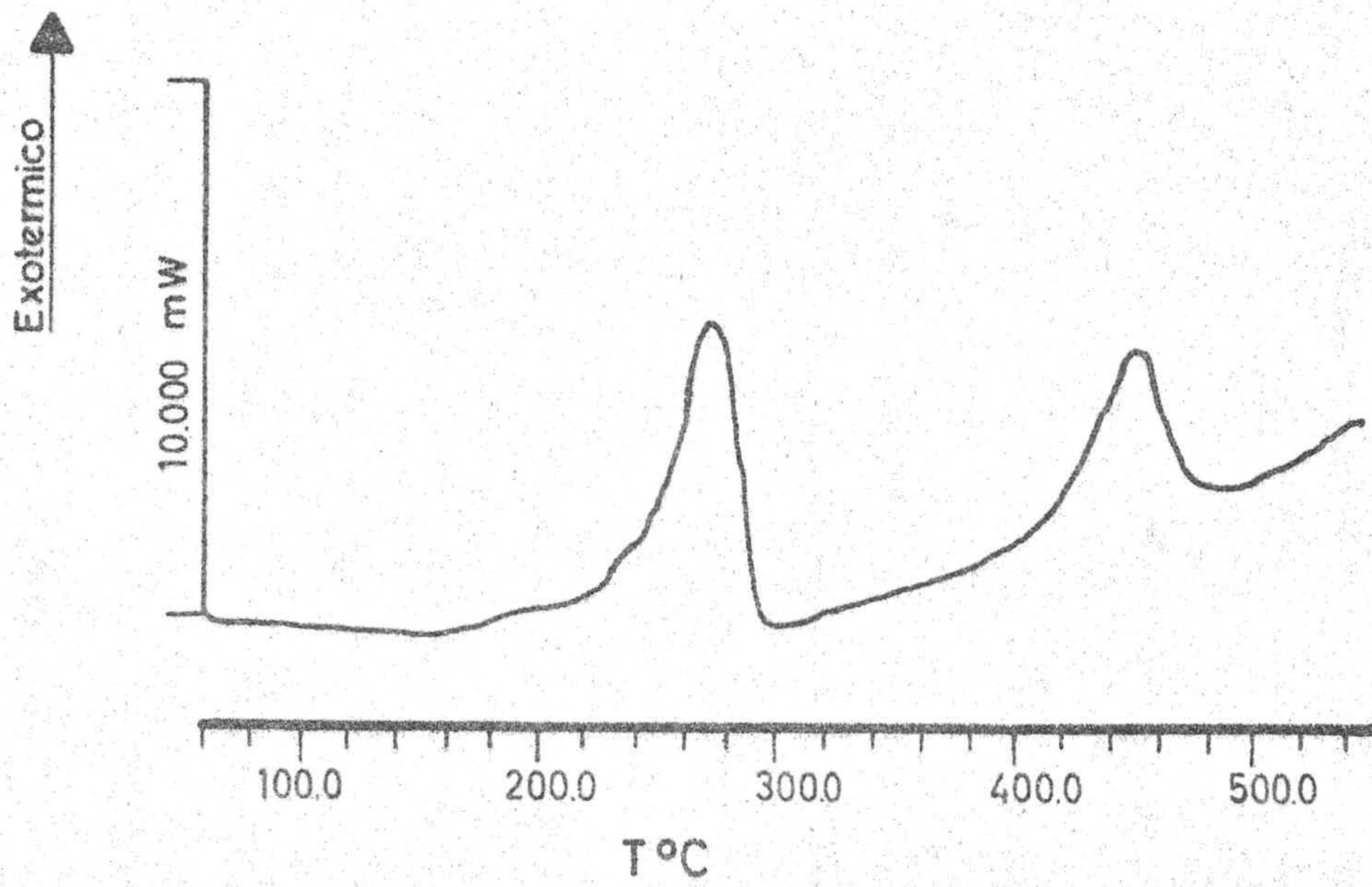


Figura 5.13: Diagrama de C.D.S. del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH).

indicado en la Tabla 5.7.

Con objeto de proponer una posible estructura para cada uno de los complejos de Hg(II) aislados, se estudiaron mediante espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear, obteniéndose los resultados que se indican en las Figuras 4.23 a 4.27.

El espectro infrarrojo del $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ (Figura 4.23.a) es el característico de un complejo en el que el ligando AH se coordina en forma molecular, ya que presenta todas y cada una de las bandas asignadas a vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ del grupo amino y de los hidrógenos unidos a los átomos de nitrógeno anulares, tal y como se indica a continuación:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3310	$\nu(\text{N-H})$ en $-\text{NH}_2$
3130	$\nu(\text{N-H})$ en $-\text{NH}_2$
2940	$\nu(\text{N-H})$ anular
2770	$\nu(\text{N-H})$ anular
1680	$\nu(\text{C=O})$
1630	$\delta(\text{N-H})$ en $-\text{NH}_2$
1585	$\nu(\text{C=C})$
1505	$\nu(\text{N=O})$
1270	$\nu(\text{C-N})$
1240	$\nu(\text{C-N})$

Tabla 5.7 : Bandas de absorción, en la zona ultravioleta-visible, de los complejos de Hg(II) y asignación de las mismas.

Compuesto	Máximos de absorción (nm)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Cromóforo
$\text{Cl}_6\text{Hg}_3(\text{AH})_4$	227	310	515
$\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	195, 223	316	518
$\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	194, 222	315	520
$\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	195, 225	314	518
$\text{Cl}_{16}\text{Hg}_8(\text{CH})_3$	195, 222	312	510

Además de las bandas reseñadas anteriormente, el espectro infrarrojo del $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ presenta dos bandas de intensidad prácticamente igual, a 3560 y 3505 cm^{-1} . Estas bandas no han podido ser asignadas a vibraciones en concreto; sin embargo, estudios realizados con anterioridad en este Departamento (78)(85) en complejos de Hg(II) del tipo $\text{HgX}_2(\text{LH})_2$, dónde LH puede ser un derivado pirimidínico (ácido 1,3-dimetil violúrico) o un derivado xantínico, muestran igualmente la presencia de las dos citadas bandas, para valores prácticamente iguales del número de onda.

Cuando se registra entre 650 y 200 cm^{-1} el espectro infrarrojo del $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ dispersado en polietileno (Figura 5.14.a), se observa la presencia de dos nuevas bandas, centradas a 250 y 215 cm^{-1} , que caen dentro de la zona en que aparecen las vibraciones de tensión $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$, tanto terminales como cloro puente (30)(79)(86).

De todo el conjunto de datos suministrado por el espectro infrarrojo del complejo es de destacar, además de la presencia de todas las bandas que presentaba el ligando AH en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N}-\text{H})$, el desplazamiento experimentado hacia menor número de onda (aproximadamente 70 cm^{-1}) de la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$. Si a ésto unimos el hecho de que la banda asignada a la vibración de tensión del grupo nitroso no experimenta variación alguna, en relación con su posición en el ligando libre, cabría pensar que la unión del li-

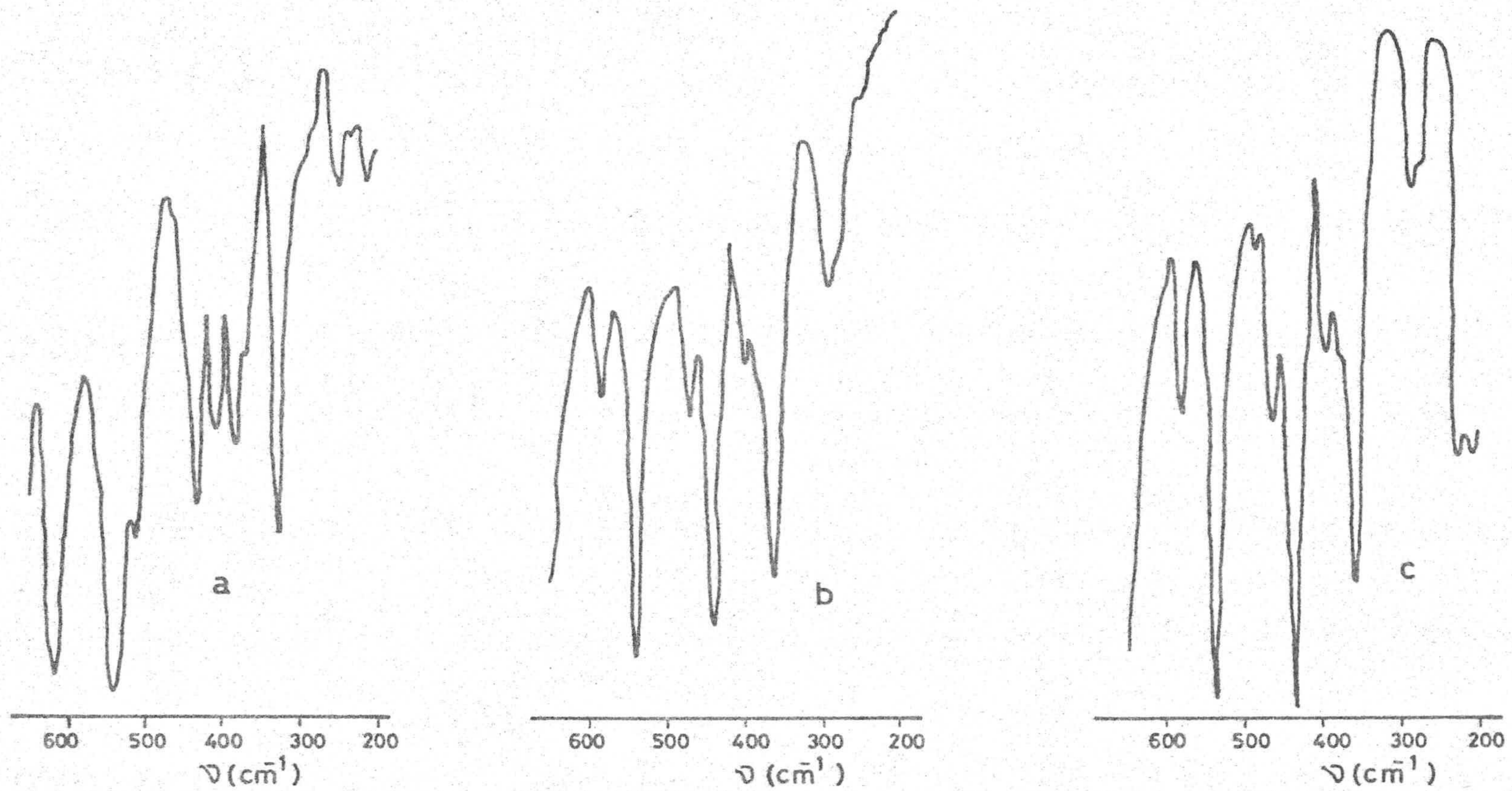


Figura 5.14: Espectros I.R., en polietileno, de los complejos de mercurio. a) $\text{Cl}_6\text{Hg}_3(\text{AH})_4$, b) $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

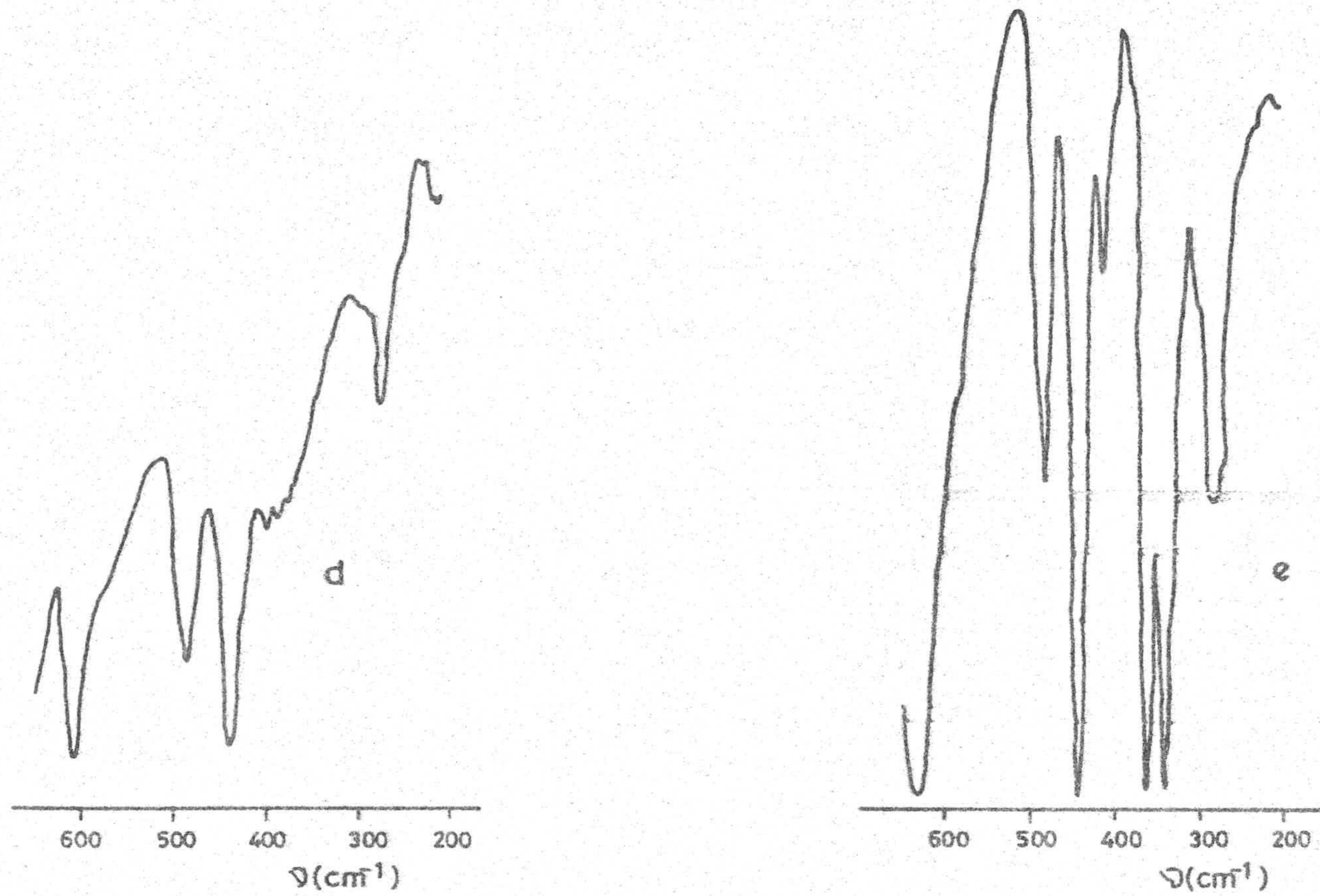
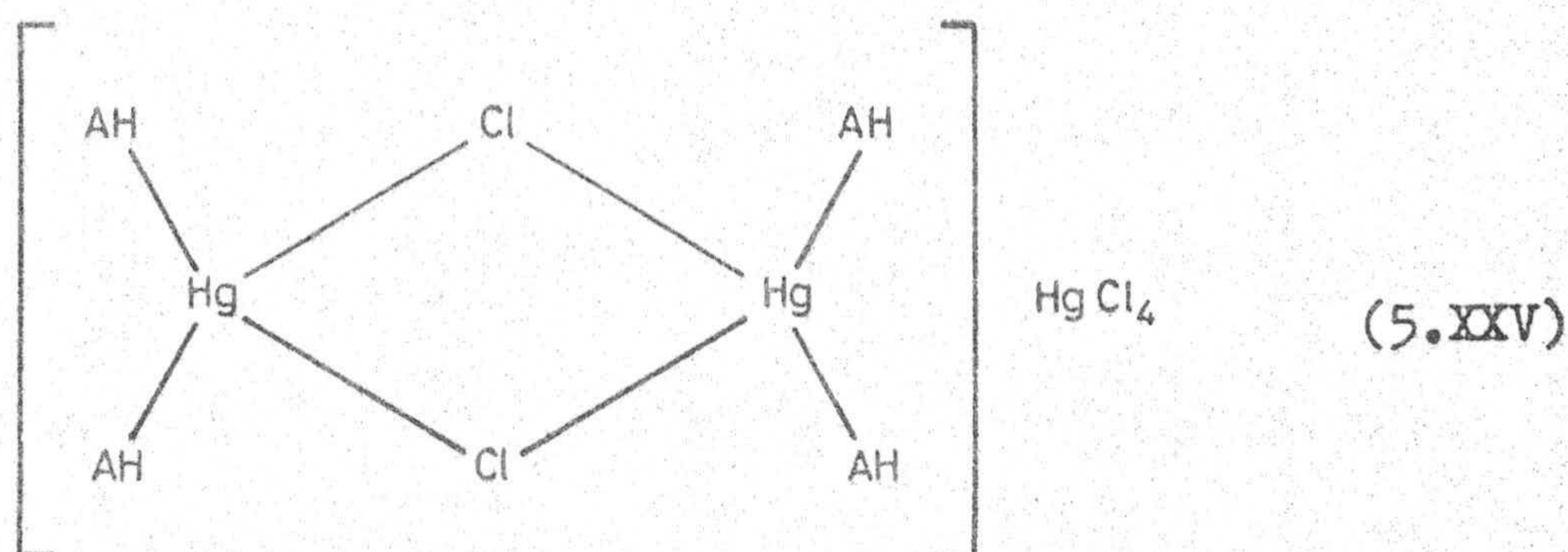


Figura 5.14: Espectros I.R., en polietileno, de los complejos de mercurio. d) $\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e) $\text{Cl}_{16}\text{Hg}_8(\text{CH})_3$.

gando AH al catión Hg(II) tiene lugar, en forma molecular, a través de uno de los grupos carbonilo que presenta el 6-amino-5-nitroso uracilo.

El espectro de ^1H -R.M.N. del $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ no es de mucha ayuda, ya que en él no se observa la señal correspondiente al grupo 6-amino y sí la correspondiente a los hidrógenos unidos a los átomos de nitrógeno anulares (11,8 ppm).

A partir de toda la información suministrada por los espectros infrarrojo y de resonancia magnética nuclear del $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$, hemos propuesto para el mismo una estructura como la que se indica a continuación:



Aunque esta estructura pueda parecer extraña, cumple con los datos de análisis químico y puede ser justificada a partir de los datos de espectroscopía infrarroja; así, por ejemplo, la agrupación tetracloromercuriato presenta, en el infrarrojo, una banda a 228 cm^{-1} (87), que podría corresponderse con la que presenta el espectro del $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$ a 215 cm^{-1} .

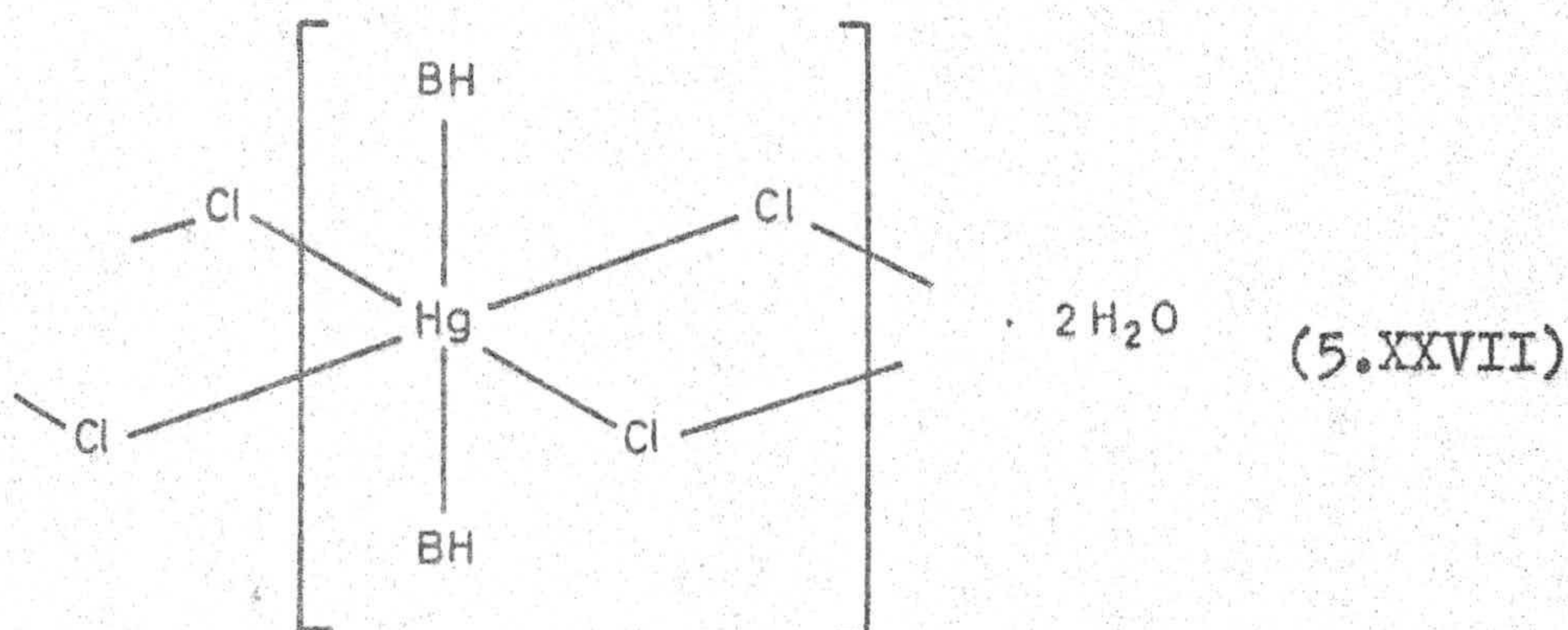
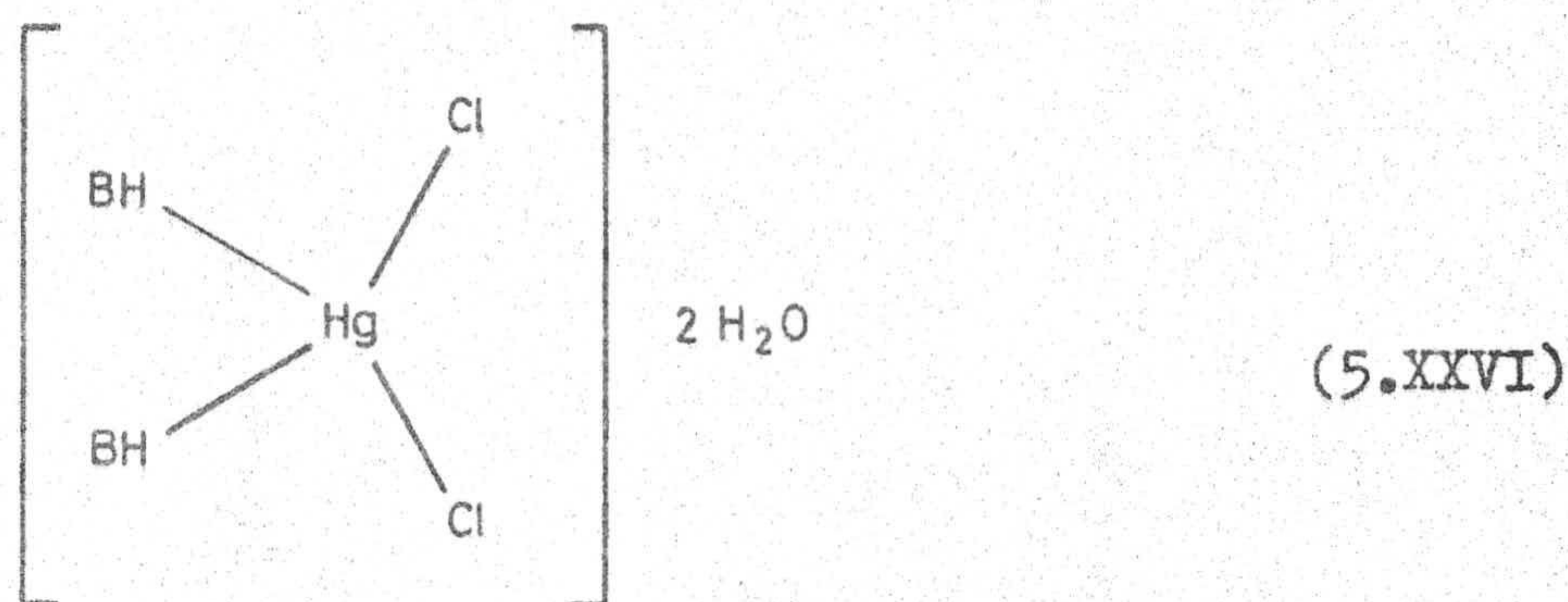
El espectro infrarrojo del $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.24.a) muestra claramente a 3515 cm^{-1} una banda fácilmente asignable a $\nu(\text{O-H})$ de agua. A 3300 cm^{-1} y 3170 cm^{-1} aparecen dos bandas que se han asignado a $\nu(\text{N-H})$ de los grupos amino y N-H anular, respectivamente. El desplazamiento de una de dichas bandas (la correspondiente al grupo amino) hacia mayores valores del número de onda puede justificarse por la rotura de los enlaces de hidrógeno intermoleculares que existían en el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo (véase Figura 4.2).

La banda que aparece a 2950 cm^{-1} se ha asignado a $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ de un grupo metilo.

Por otra parte, las posiciones, en el espectro del $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de las bandas correspondientes a $\nu(\text{C=O})$ (1725 cm^{-1}), $\delta(\text{N-H})$ en $-\text{NH}_2$ (1660 cm^{-1}), $\nu(\text{C=C}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ (1610 cm^{-1}) y $\nu(\text{N=O})$ (1505 cm^{-1}) están de acuerdo con una interacción en forma molecular del ligando BH con el ión Hg(II), posiblemente a través de uno de sus grupos carbonilo, lo que justificaría el desplazamiento de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$ hacia menor valor del número de onda, en relación con su posición en el espectro infrarrojo del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo libre. El escaso desplazamiento de esta banda podría indicar una débil interacción metal-ligando en el complejo $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la zona baja del espectro, el $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Figura 5.14.b) presenta dos nuevas bandas intensas, centradas a 225 y 210 cm^{-1} , que pueden ser asignadas a $\nu(\text{Hg-Cl})$. La presencia de dos bandas en dicha zona, de acuerdo con la bibliografía (88), eliminaría la posibilidad de una estructura de tipo trans-planar para este complejo, por lo cual las posibilidades estructurales del $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quedan reducidas a tres: tetraédrica, cis-planar y octaédrica polimérica con ligandos cloro puente. De estas tres estructuras, la cis-planar no parece probable a la vista de la configuración electrónica del ión central (d^{10}), por lo que las posibilidades estructurales del complejo aislado quedan reducidas a dos:



Ahora bien, una estructura como la indicada en 5.XXVII no es común en los complejos de $\text{Hg}(\text{II})$ (89)(90) y se

presenta, generalmente, en algunos aductos del HgCl_2 con disolventes tales como py_2HgCl_2 (91), $(\text{MeOH})_2\text{HgCl}_2$ (92)(93) y $(1,4\text{-dioxano})_2\text{HgCl}_2$ (94). Por esta razón nos inclinamos por la estructura 5.XXVI como la más probable para el complejo $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estructuras parecidas se han encontrado para otros complejos del tipo $\text{HgCl}_2(\text{LH})_2$, en los que LH puede ser 6-mercapto-purina (95), piperidina (96) y 2-metil-piridina (97).

Finalmente, y en lo que respecta al espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, éste presenta como señales más significativas las que aparecen a 3,3 ppm (asignada a $\text{N}_3\text{-CH}_3$ y H_2O) y 11,7 ppm ($\text{N}_1\text{-H}$); además, dicho espectro presenta, en la zona comprendida entre 7,8 y 8,5 ppm, una señal ancha que puede ser asignada, por su posición e integración, a los hidrógenos del grupo 6-amino, lo que viene a confirmar que la unión del ligando BH al Hg(II) tiene lugar en forma molecular.

El espectro infrarrojo del $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es análogo al del complejo dihidratado (Figura 4.25.a), con dos únicas excepciones: la posición de la banda correspondiente a $\nu(\text{N=O})$, que aparece desplazada hacia menor número de onda (1480 cm^{-1}) y la aparición de una nueva banda a 1155 cm^{-1} . Por ello, todo lo indicado anteriormente para el dicloro-bis-(6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo) Hg(II) dihidrato es válido para el compuesto monohidratado.

Asímismo, el espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo monohidratado indica, al igual que en el caso anterior, que la coordinación del BH al Hg(II) tiene lugar en forma molecular, ya que presenta tres señales: una a 3,2 ppm ($\text{N}_3\text{-CH}_3$ y H_2O), otra a 11,7 ppm ($\text{N}_1\text{-H}$) y una última señal ancha, entre 7,4 y 9 ppm, asignable a los hidrógenos del grupo 6-amino.

El conjunto de toda esta información hace que la estructura propuesta en 5.XXVI sea válida para este caso; tan sólo basta sustituir las dos moléculas de agua por una sola.

El espectro infrarrojo del complejo que forma el 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo (CH) con el Hg(II), aparece indicado en la Figura 4.26.a. A partir de él se han realizado las asignaciones de bandas que se indican a continuación:

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Asignación
3400a	$\nu(\text{O-H})$ agua
3210a	$\nu(\text{N-H})$
3050	$\nu(\text{C-H})$
1690	$\nu(\text{C=O})$
1630a	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$
1515	$\nu(\text{N=O})$
1420	$\delta_{\text{as.}}(\text{C-H})$
1385	$\delta_s(\text{C-H})$
1285	$\nu(\text{C-N})$
1235	$\nu(\text{C-N})$

Cuando se registra el espectro del $\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la zona comprendida entre 650 y 200 cm^{-1} (Figura 5.14.d) se observa la aparición de una nueva banda a 210 cm^{-1} que puede ser asignada, de acuerdo con la bibliografía (97) a $\nu(\text{Hg-N})$.

La ausencia de iones cloruro en el $\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que podrían neutralizar la carga del ión Hg(II) , hace que el ligando 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo actúe en forma aniónica frente a dicho ión, pudiendo darse una situación análoga a la indicada en 5.XIX y 5.XX. Esto se puede confirmar a partir de la información suministrada por el espectro de $^1\text{H-R.M.N.}$ del complejo (Figura 4.26.b), el cual presenta a $13,1 \text{ ppm}$ una señal debida al hidrógeno unido al átomo de nitrógeno en posición tres. La aparición de esta señal condiciona la unión del anión del 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo en forma imínica. Si a ésto unimos el que en el espectro infrarrojo de la Figura 4.26.a aparece la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{N=O})$, tendremos que la forma en la que dicho anión se une al Hg(II) es la 4-imino-3-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina-6-óxido. La coordinación de este anión al Hg(II) tendría lugar de una forma semejante a la indicada en 5.XVI.

Finalmente, y en lo que respecta a los cristales aciculares amarillos aislados del sistema Hg(II)/CH según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.4.3, hemos de indicar que hasta ahora no ha podido obtenerse de una forma clara, algún tipo de información que permita proponer una posi-

ble estructura para dicha fase sólida.

VI.- CONCLUSIONES

VI.- CONCLUSIONES

El estudio, en medio acuoso, de las reacciones entre los iones Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con el 6-amino-5-nitroso uracilo y sus derivados metilados ha permitido obtener los resultados experimentales expuestos en el Capítulo IV de la presente Memoria, Estos resultados, una vez coordinados entre sí y con otros existentes en la bibliografía, han permitido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- Se ha preparado el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo, el cual se ha obtenido en forma de cristales aciculares de color amarillo, a partir de la hidrólisis del 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo pirimidina. Esta hidrólisis tiene lugar según un proceso irreversible de orden unidad.

Los valores de la entalpía y entropía de activación del proceso hidrolítico han resultado ser $57,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $-184,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

2ª.- El 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo, en disolución acuosa, se comporta como un ácido débil. Su constante de disociación ácida toma valores comprendidos entre $3,2.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (25°C) y $4,1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (50°C).

Los valores obtenidos para la entalpía y entropía aparentes de disociación son $8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $-75,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Asímismo, en disolución acuosa, el 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo presenta un espectro electrónico con bandas a 222, 315 y 523 nm, que corresponden, de acuerdo con la bibliografía, a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y grupo cromóforo, respectivamente.

El espectro infrarrojo del 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo indica que este compuesto, en fase sólida, se encuentra en su forma amino-cetónica con enlaces de hidrógeno intermoleculares.

3a.- El 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo es térmicamente estable hasta 275°C, no presentando ni agua de cristalización ni punto de fusión definido. A partir de 275°C, el BH sufre un proceso pirolítico que finaliza a 675°C con la total combustión de la muestra.

4a.- El estudio de las interacciones, en disolución acuosa, entre las cinco bases pirimidínicas y los iones metálicos Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) se ha llevado a cabo por vía potenciométrica. La aplicación del método de Bjerrum a las curvas potenciométricas de valoración de disoluciones que contenían ión metálico y derivado pirimidínico en relación estequiométrica 1/1 ha conducido a resultados positivos en el caso de los sistemas en los que el ligando es CH, DH o EH.

Los valores de las constantes de estabilidad, a fuerza iónica 0,1 M, oscilan entre:

$1,3 \cdot 10^4$	$1 \cdot \text{mol}^{-1}$	(AgD)	y	$7,9 \cdot 10^5$	$1 \cdot \text{mol}^{-1}$	(AgC)
$4,5 \cdot 10^4$	"	(ZnD)	y	$4,0 \cdot 10^5$	"	(ZnE)
$1,3 \cdot 10^4$	"	(CdD)	y	$2,0 \cdot 10^4$	"	(CdE)
$2,0 \cdot 10^4$	"	(HgD)	y	$2,5 \cdot 10^5$	"	(HgE)

5a.- Se ha estudiado la influencia que ejerce la fuerza iónica del medio sobre la estabilidad de los complejos detectados, observándose una apreciable influencia de la fuerza iónica sobre el valor de la constante de estabilidad en los complejos que forman las bases pirimidínicas CH, DH y EH con el ión Hg(II), no observándose, por el contrario, variaciones significativas en la estabilidad del resto de los complejos detectados.

Por otra parte, se han obtenido los valores de las constantes de estabilidad termodinámicas de los complejos detectados. A partir de estos datos se calcularon los valores de la energía libre de formación de estos complejos, que oscilan entre $-23,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (AgD) y $-38,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (HgE).

6a.- Como resultado del estudio de la interacción de las cinco bases pirimidínicas con los iones Ag(I), Zn(II), Cd(II) y Hg(II), se han obtenido un total de diecisiete fases sólidas diferentes, cuatro que contienen al 6-amino-5-nitroso uracilo o a su anión, seis que contienen al 6-amino-3-metil-5-nitroso uracilo o a su anión, otras seis que contienen al 6-amino-1-metil-5-nitroso uracilo o a

su anión y, finalmente, una que contiene como ligando al anión del 6-amino-1,3-dimetil-5-nitroso uracilo.

Estas diecisiete fases sólidas han sido estudiadas mediante análisis químico, espectroscopía ultravioleta-visible, infrarroja y de resonancia magnética nuclear. Asimismo, se ha investigado su comportamiento térmico mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

7^a.- Se han aislado cuatro complejos de plata, de composición $\text{AgA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgB} \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgC y AgD . En tres de ellos, el derivado pirimidínico se coordina al ión Ag(I) en forma nitroso-fenólica y en el restante (AgC) lo hace en forma ceto-oxímica.

El conjunto de datos espectroscópicos, obtenidos sobre estos compuestos, ha permitido postular para los mismos una estructura dímica, en la que cada ión Ag(I) presentaría un número de coordinación igual a dos.

8^a.- Los complejos $\text{AgA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{AgB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se deshidratan completamente en los intervalos de temperatura comprendidos entre 125-190°C y 100-190°C, respectivamente. Los valores de las entalpías de deshidratación calculadas para ambos procesos son -43,0 y -56,9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

En todos los casos, la pirolisis de los complejos de pla

ta aislados conduce, en último extremo, a plata metálica.

9a.- En el trabajo que se describe en la presente Memoria, se han obtenido cuatro complejos de Zn(II), cuyas fórmulas simplificadas son: $ZnA_2 \cdot 2H_2O$, $ZnB_2 \cdot 4H_2O$, $ZnC_2 \cdot 4H_2O$ y $ZnC_2 \cdot 3H_2O$.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los cuatro complejos muestran que la coordinación de los ligandos al ión Zn(II) no tiene lugar a través de los nitrógenos anulares. Este hecho, unido a los datos de espectroscopía infrarroja, ha permitido postular que los tres derivados pirimidínicos se coordinan en forma nitroso-fenólica.

De los cuatro complejos aislados, los de fórmula $ZnA_2(H_2O)_2$ y $[ZnC_2(H_2O)_2]H_2O$ presentan una estructura octaédrica distorsionada, en la que las dos moléculas de agua ocupan, probablemente, las posiciones apicales.

Para los dos complejos restantes se han propuesto sendas estructuras tetraédricas distorsionadas.

10a.- El estudio térmico de los cuatro complejos de Zn(II) aislados muestra, claramente, la presencia de agua en todos los casos. En el caso del $ZnA_2(H_2O)_2$, la deshidratación se produce en una sola etapa a 260°C (entalpía de deshi-

dratación = $-46,5 \text{ kJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$) mientras que en el $[\text{ZnC}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dicho proceso transcurre en dos etapas que solapan, lo que pone de manifiesto la presencia de dos tipos diferentes de moléculas de agua (una de cristalización y dos, probablemente, de coordinación). El valor de la entalpía de deshidratación es de $-58,2 \text{ kJ.}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}$.

Los procesos de deshidratación de los complejos $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnC}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ son completamente análogos, eliminándose las cuatro moléculas de agua en tres pasos sucesivos en los que se eliminan dos, una y una moléculas de agua, respectivamente.

En todos los casos, el producto final de la pirolisis de los complejos de Zn(II) aislados es ZnO.

11a.- De los cuatro complejos de Cd(II) aislados, los de fórmula $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CdB_2 parecen presentar estructuras tetraédricas distorsionadas, en base a los datos obtenidos por espectroscopía I.R. y de $^1\text{H-R.M.N.}$. La coordinación de los ligandos al Cd(II) se produce de forma similar en los tres casos, siendo la forma aniónica nitroso-fenólica la que parece coordinarse. No obstante, no cabe descartar la posibilidad de una estructura octaédrica distorsionada para el complejo $\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ya que, en este caso, el ligando libre presenta en su espectro I.R. varias bandas de absorción en la zona donde pue

den aparecer las bandas correspondientes a la vibración de tensión metal-agua.

En el caso del complejo $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la coordinación del ligando tiene lugar, en forma molecular, posiblemente, a través de su grupo nitroso, ya que en el espectro I.R. se observa, a 300 cm^{-1} , una banda que puede asignarse a la vibración de tensión Cd-N y, por otra parte, las bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, a diferencia de los restantes casos, apenas si sufren desplazamiento en su posición, con relación a las que presenta el ligando libre. Asimismo, a 250 y 230 cm^{-1} , se observan en el espectro I.R. dos nuevas bandas que, por su posición, pueden asignarse a la vibración de tensión cadmio-cloro en complejos octaédricos con ligandos cloro puente.

12a.- Los datos de análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido para los complejos de Cd(II) hidratados indican que en los tres casos, las moléculas de agua son equivalentes (probablemente de cristalización). Los valores de las entalpías de deshidratación, calculados a partir de las áreas de los correspondientes efectos endotérmicos asociados a dichos procesos son $-46,5 \text{ kJ}(\text{mol H}_2\text{O})^{-1}(\text{CdA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, $-80,5 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}(\text{CdB}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y $-47,2 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2\text{O})^{-1}(\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

En los complejos de Cd(II) con los ligandos AH y BH, el

residuo final de la pirolisis es CdO; sin embargo, en el caso del complejo $\text{CdCl}_2(\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no se produce apenas residuo, debido a la parcial sublimación del CdCl_2 en las condiciones experimentales de trabajo.

13^a.- Se han obtenido cuatro complejos de fórmulas $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$; $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De estos cuatro complejos, los que contienen BH como ligando presentan estructuras tetraédricas distorsionadas en las que el derivado pirimidínico actúa en forma molecular y como ligando monodentado, posiblemente a través de uno de los grupos carbonilo.

En el caso del complejo que forma el Hg(II) con el 6-amino-5-nitroso uracilo, los datos de análisis químico están de acuerdo con una composición del tipo $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$, para la cual, la única posible estructura sería la indicada en el Esquema 5.XXV de la presente Memoria, que está de acuerdo con los datos espectroscópicos obtenidos por nosotros.

Finalmente, en el complejo $\text{HgC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la coordinación del anión C^{m} al Hg(II) tiene lugar en forma nitroso-fenólica (confirmada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear). La estructura es tetraédrica y análoga a la que presenta el bis-(4-imino-1-metil-5-nitroso-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina-6-óxido) Zn(II) tetrahidrato.

14ª.- Finalmente, el estudio térmico realizado sobre los cuatro complejos de Hg(II), muestra la ausencia de cualquier tipo de agua en el complejo $\text{Hg}_3\text{Cl}_6(\text{AH})_4$. En los tres restantes, sí se observan efectos de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 120 y 210°C, asociados a efectos endotérmicos, en los respectivos diagramas de calorimetría diferencial de barrido. Los valores de las entalpías de deshidratación fueron

$\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-59,9 kJ. (mol H_2O) ⁻¹
$\text{HgCl}_2(\text{BH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-60,0 "
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-40,2 "

Al final de la pirolisis de los cuatro complejos se produce la eliminación total de la muestra, debido a la sublimación del HgCl_2 o a la volatilización del Hg.

VII.-- BIBLIOGRAFIA

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- B. Rosenberg, L. Van Camp, J.E. Trosko y V.H. Mansour; Nature 222, 385 (1969).
- 2.- B. Rosenberg y L. Van Camp; Cancer Res. 30, 1799 (1970).
- 3.- D. Voet y A. Rich; Prog. Nucl. Acid. Res. Mol. Biol. 10, 183 (1970).
- 4.- R.M. Izzat, J.J. Christensen y J.H. Rytting; Chem. Rev. 71, 439 (1971).
- 5.- T. O'Connor, C. Johnson y W.M. Scovell; Biochim. Biophys. Acta 447, 484 (1976).
- 6.- W. Cochran; Acta Cryst. 4, 81 (1951).
- 7.- K. Nakanishi, N. Suzuki y F. Yamazaki; Bull. Chem. Soc. Japan 34, 53 (1961).
- 8.- R.B. Simpson; J. Am. Chem. Soc. 86, 2060 (1964).
- 9.- M.J. Clarke y H. Taube; J. Am. Chem. Soc. 96, 5413 (1974).
- 10.- D. Nelson, P. Yeagle, T. Miller y R.B. Martin; Bioinorg. Chem. 5, 353 (1976).
- 11.- B. Rosenberg; Cancer Chemother. Rep. 59, 589 (1975).
- 12.- B. Lippert; J. Clin. Hematol. Oncol. 7, 26 (1977).
- 13.- R.J. Speer y col.; Cancer Chemother. Rep. 59, 625 (1975).
- 14.- B. Rosenberg, L. Van Camp y T. Krigas; Nature 205, 698 (1965).
- 15.- B. Rosenberg, L. Van Camp, E.B. Grimley y A.J. Thompson; J. Biol. Chem. 242, 1347 (1967).
- 16.- T.A. Connors, M. Jones, W.C. Ross, P.D. Braddock, A.R. Kokhar y M.L. Tobe; Chem. Biol. Interact. 5, 415 (1972).
- 17.- R.J. Speer, H. Ridgway, L. Hall, D.P. Stewart, K.E. Howe,



- D.Z. Lieberman, A.D. Newman y J.M. Hill; *Cancer Chemother. Rep.* 59, 629 (1975).
- 18.- G.R. Gale; *Handbuch der Experimentellen Pharmakologie* 38, 829 (1975).
- 19.- M. Rozenzweig, D.D. Von Hoff, M. Slavik y F.H. Muggia; *Ann. Intern. Med.* 86, 803 (1977).
- 20.- J.J. Roberts y J.M. Pascoe; *Nature* 235, 282 (1972).
- 21.- S. Mansy, B. Rosenberg y A.J. Thomson; *Cancer Chemother. Rep.* 59, 643 (1975).
- 22.- L.L. Munchausen y R.O. Rahn; *Cancer Chemother. Rep.* 59, 653 (1975).
- 23.- A.I. Stetsenko, E.S. Dimitriyeva y K.I. Yakoulev; *J. Clin. Hematol. Oncol.* 7, 522 (1977).
- 24.- P.C. Kong y F.D. Rochon; *Canadian J. Chem.* 57, 516 (1979).
- 25.- J.A. Carbon, L. Hung y D.S. Jones; *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 53, 979 (1965).
- 26.- J.A. Carbon, H. David y M.H. Studier; *Science* 161, 1146 (1968).
- 27.- J.F. Holland, R. Guthrie y P. Sheeke; *Cancer Res.* 18, 776 (1958).
- 28.- C.B. Lozzio; *Exp. Cell. Res.* 69, 377 (1971).
- 29.- M.M. Taqui Khan y G.R. Krishnamoorthy; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 711 (1974).
- 30.- D.M.L. Goodgame y G.A. Leach; *Inorganica Chimica Acta* 32, 69 (1979).
- 31.- J.S. García Mino, J. de D. López González, M.N. Moreno Carrtero y J.M. Salas Peregrín; *An. Quím.* 77B, 335 (1981).
- 32.- J.A. Carrabine y M. Sundaralingam; *Biochemistry* 10, 292

- (1971).
- 33.- R. Battistuzzi y G. Peyronel; Can. J. Chem. 59, 591 (1981).
- 34.- R. Galisteo Tirado; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1975).
- 35.- P. Mora Gascón; Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada (1977).
- 36.- J.S. García Mino; Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada (1978).
- 37.- J.M. Salas Peregrín; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1979).
- 38.- M.N. Moreno Carretero; Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada (1980).
- 39.- D.J. Brown; "The pyrimidines". Supplement I. Ed. Wiley. Interscience (1970).
- 40.- J. de D. López González, C. Valenzuela Calahorro, J.M. Salas Peregrín y J.S. García Mino; An. Quím. 76B, 256 (1980).
- 41.- C. Valenzuela Calahorro, J. de D. López González y R. Galisteo Tirado; An. Quím. 73, 1124 (1977).
- 42.- C. Valenzuela Calahorro, J. de D. López González y J.M. Salas Peregrín; An. Quím. 76B, 197 (1980).
- 43.- J.M. Salas Peregrín, C. Valenzuela Calahorro y J. de D. López González; An. Quím. 77B, 148 (1981).
- 44.- R. Galisteo Tirado, C. Valenzuela Calahorro y J. de D. López González; An. Quím. 74, 412 (1978).
- 45.- J.E. Huheey; "Inorganic Chemistry". Harper-Row Publishers. London (1975).
- 46.- J. Bjerrum; "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution".

- Haase and Son. Copenhagen (1941).
- 47.- I.M. Kolthoff and col.; "Análisis Químico Cuantitativo".
Ed. Nigar. Buenos Aires (1972).
- 48.- M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner; "Química Física" Tomo
II. Ed. Alhambra. Madrid (1975).
- 49.- J. Engelman; Ber. 42, 177 (1909).
- 50.- C. Rodríguez Melgarejo; Tesis Doctoral. Universidad de
Granada (1979).
- 51.- D.J. Pasto y C.R. Johnson; "Determinación de estructuras
orgánicas" pág. 109. Ed. Reverté (1974).
- 52.- S.F. Mason; J. Chem. Soc. 2071 (1954).
- 53.- A.D. Cross; "Introduction to practical infrared spectroscopy"
pág. 67. Butterworths (1964).
- 54.- E. Ruzicka y K. Lycka; Collection Czech. Commun. 27, 1790
(1962).
- 55.- J. de D. López González, J.M. Salas Peregrín, C. Valenzuela
Calahorro y M. Melgarejo Sampedro; An. Quím. 77 B, 40
(1981).
- 56.- M. Nogueras Montiel; Tesis Doctoral. Universidad de Granada
(1983).
- 57.- J. de D. López González, J.M. Salas Peregrín y C. Valenzuela
Calahorro; An. Quím. 76B, 246 (1980).
- 58.- R. Jain y D.D. Agarwal; Thermochim. Acta 53, 343 (1982).
- 59.- S. Randhawa, B.S. Pannu y S.L. Chopra; Thermochim. Acta
33, 335 (1979).
- 60.- P. Debye; Trans. Electrochem. Soc. 82, 7 (1942).
- 61.- P. Lardenois, M. Selim y M. Selim; Bull. Soc. Chim. Fr.
5, 1858 (1971).

- 62.- L.F. Cavalieri y A. Bendich; J. Am. Chem. Soc. 70, 3875 (1948).
- 63.- L.F. Cavalieri y A. Bendich; J. Am. Chem. Soc. 72, 2587 (1950).
- 64.- K.L. Wierzchowski, E. Litonska y D. Shugar; J. Am. Chem. Soc. 87, 4621 (1965).
- 65.- C.N.R. Rao; "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy" pág. 320. Academic Press Inc.. New York (1963).
- 66.- R.T. Conley; "Espectroscopía infrarroja" pág. 140. Ed. Alhambra. Madrid (1979).
- 67.- J.M. Salas Peregrín, C. Valenzuela Calahorro, J. de D. López González y F. Girela Vílchez; An. Quím. 77B, 189 (1981).
- 68.- A.L. Beauchamp y F. Guay; J. Am. Chem. Soc. 101, 6260 (1979).
- 69.- M.A. Romero Molina, D. Martín Ramos, C. Valenzuela Calahorro y J. de D. López González; An. Quím. 79B, 200(1983).
- 70.- J. Elguero; Comunicación personal (1981).
- 71.- J.R. Ferraro; "Low-frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds" pág. 68. Plenum Press. New York (1971).
- 72.- M.D. Child, G.A. Foulds, G.D. Percy y D.A. Thornton; J. Mol. Struct. 75, 191 (1981).
- 73.- D.M.L. Goodgame y I. Jeeves; Inorganica Chimica Acta 32, 157 (1979).
- 74.- J. Abbot, D.M.L. Goodgame y I. Jeeves; J.C.S. Dalton 880 (1978).
- 75.- J.C. Liu y J.C. Bailar; J. Am. Chem. Soc. 73, 5432 (1951).

- 76.- R.H. Holm, G.W. Everett y A. Chakravarty; Prog. Inorg. Chem. 7, 160 (1966).
- 77.- J. de D. López González, J.M. Salas Peregrín, M.P. Sánchez Sánchez y C. Valenzuela Calahorro; An. Quím. 78B, 368 (1982).
- 78.- E. Colacio Rodríguez; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1983).
- 79.- R. Battistuzzi y G. Peyronel; Spectrochim. Acta 36 A, 113 (1980).
- 80.- J.F. Ferraro, W. Wozniak y G. Roch; Ric. Sci. 38, 433 (1968).
- 81.- "Handbook of Chemistry and Physics" 59rd Edition. C.R.C. Press. U.S.A. (1979).
- 82.- A. Blazek; "Thermal Analysis" pág 171. Van Nostrand Reinhold Company. London (1973).
- 83.- R.C. Mackenzie; "Differential Thermal Analysis" Volumen I, pág. 345. Academic Press. London (1970).
- 84.- M.I. Pope y M.D. Judd; "Differential Thermal Analysis" pág. 49. Heyden. London (1977).
- 85.- J.M. Salas Peregrín, M.A. Romero Molina, M.A. Ferro García y A. Mata Arjona; Mandado para su publicación en Anales de Química.
- 86.- D.M.L. Goodgame, I. Jeeves y G.A. Leach; Inorganica Chimica Acta 39, 247 (1980).
- 87.- D.M. Adams, J. Chatt, J.M. Davidson y J. Garratt; J. Chem Soc. 2189 (1963).
- 88.- J.R. Ferraro; "Low-frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds" pág. 162. Plenum Press. New York

- (1971).
- 89.- K.K. Cheung, R.S. McEwen y G.A. Sim; *Nature* 205, 383
(1965).
- 90.- P.A.W. Dean; "Progress in Inorganic Chemistry" Volumen 24,
pág. 110. Ed. John Wiley and Son. New York (1978).
- 91.- D. Grdenic y I. Krstanovic; *Archiv. Kemi.* 27, 143 (1955).
- 92.- H. Brusset y F. Madaule-Aubry; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3121
(1966).
- 93.- F. Madaule-Aubry y H. Gillier-Pandraud; *C.R.* 260, 6613
(1965).
- 94.- O. Hassel y J. Hvoslef; *Acta Chem. Scand.* 8, 1953 (1954).
- 95.- P. Lavertue, J. Hubert y A.L. Beauchamp; *Inorg. Chem.* 15,
322 (1976).
- 96.- E.W. Ainscough, L.K. Peterson y D.E. Sabourin; *Can. J.*
Chem. 48, 401(1970).
- 97.- J.R. Ferraro; "Low-frequency Vibrations of Inorganic and
Coordination Compounds" pág. 191. Plenum Press. New York
(1971).