

ESTUDIO POLAROGRAFICO  
DE DERIVADOS  
PIRIMIDOPIRIMIDINICOS

ROSA MARIA GONZALEZ CAMPOS

~~Prod. T 3-72~~  
5/56



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

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

Núm \_\_\_\_\_

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis  
Doctoral corresponde a la presentada  
por D<sup>a</sup> Rosa María González Campos -  
que fué calificada con SOBRESALIENTE  
"CUM LAUDE" el día 20 de Diciembre -  
de 1.982 por el Tribunal correspon-  
diente que fué aprobado en Junta de  
Facultad celebrada el día 14 de Di-  
ciembre de 1.982, siendo el tema: "-  
Estudio Polarográfico de Derivados -  
Pirimidopirimidinicos".

Y para que conste y surta los efectos co-  
rrespondientes se extiende la presente certifica-  
ción con el Visto Bueno del Ilmo. Sr. Decano de  
esta Facultad en Granada a veintiuno de Diciembre  
de mil novecientos ochenta y dos.

V<sup>o</sup>.B<sup>o</sup>.  
EL DECANO,



## ESTUDIO POLAROGRAFICO DE DERIVADOS PIRIMIDOPIRIMIDINICOS

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

Por

ROSA MARIA GONZALEZ CAMPOS

Realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. Jesús Thomas Gómez, Catedrático de Fisicoquímica Aplicada de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada y del Prof. Dr. D. Luis Crovetto Montoya, Adjunto de Fisicoquímica Aplicada de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada, y juzgada el día 20 de Diciembre de 1982 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Nacional a Distancia.

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

Prof. Dr. D. JESUS THOMAS GOMEZ, Catedrático de Fisicoquímica Aplicada de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. MANUEL CORTIJO MERIDA, Catedrático de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

SECRETARIO: Prof. Dr. D. EMILIO GARCIA GIJON, Adjunto de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Calificación obtenida:  
SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

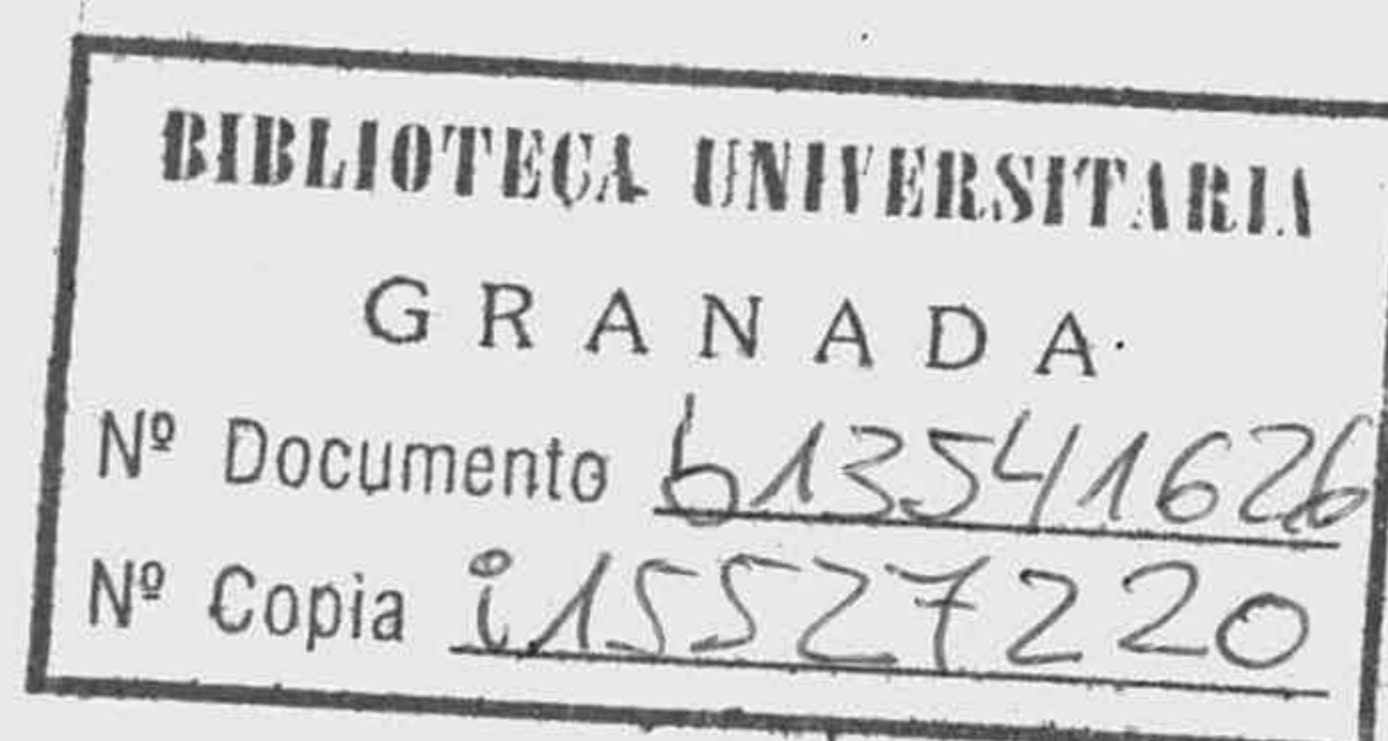
ESTUDIO POLAROGRAFICO DE DERIVADOS PIRIMIDO-  
PIRIMIDINICOS.

Trabajo presentado para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS (Sección Químicas)

Fdo: Rosa María González Campos  
Licenciada en Ciencias (Sección Químicas)

Granada, Octubre de 1982

El Ponente



Prof. Dr. D. Manuel Cortijo Mérida, Catedrático de Química  
Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Los Directores de la Tesis

Prof. Dr. D. Jesús Thomas  
Gómez, Catedrático Director  
del Departamento de Fisico-  
química farmacéutica de la  
Facultad de Farmacia de la  
Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Luis Crovetto  
Montoya, Adjunto de Fisico-  
química aplicada de la Facultad  
de Farmacia de la Universidad  
de Granada.

DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA FARMACEUTICA

Director Prof. Dr. D. Jesús Thomas Gómez

El presente trabajo ha sido realizado por la Licenciada Rosa María González Campos, con mi dirección y la del Prof. Dr. D. Luis Crovetto Montoya, en los laboratorios del Departamento de Fisicoquímica farmacéutica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada.

Granada, Octubre de 1982

El Catedrático

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Jesús Thomas Gómez, por la propuesta del tema y dirección, así como por su orientación y dedicación - constante.

Al Prof. Dr. D. Luis Crovetto Montoya, mi especial gratitud por su dirección, y total entrega en el trabajo desarrollado.

Al Prof. Dr. D. José Luis Vilchez Quero, por su desinteresada ayuda.

A D. Guillermo Crovetto Montoya, D. Bartolomé Quintero Osso y a todos los compañeros del Departamento de Fisicoquímica farmacéutica por la ayuda que en todo momento he recibido de ellos.

A Luis

A mi madre



## INDICE

	<u>pág.</u>
1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	6
2.1. Antecedentes generales	7
2.2. Antecedentes particulares	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1. Material e instrumentación	26
3.1.1. Relación de sustancias y reactivos	26
3.1.2. Espectrofotometría de absorción	30
3.1.3. Polarografía convencional	30
3.1.4. Polarografía oscilográfica	30
3.1.5. Culombimetría	31
3.1.6. Potenciometría	32
3.2. Resultados experimentales	33
3.2.1. Espectrofotometría UV y V de 2,6-bis (morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metil- amino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] piri- midina (II)	33

	<u>pág.</u>
3.2.2. Polarografía convencional de 2,6-bis (morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metil- amino] pirimido[5,4d] pirimidina (I)	39
3.2.2.1. Polarogramas a distintos valores de pH	39
3.2.2.2. Polarogramas de distinta concentración	62
3.2.2.3. Polarogramas a diferentes temperaturas	70
3.2.2.4. Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio	70
3.2.3. Polarografía convencional de 2,4,6-tris (morfolino)-pirimido[5,4d] pirimidina (II)	80
3.2.3.1. Polarogramas a distintos valores de pH	80
3.2.3.2. Polarogramas de distinta concentración	87
3.2.3.3. Polarogramas a diferentes temperaturas	87
3.2.3.4. Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio	87
3.2.4. Tiempos de goteo para disoluciones de 2,6- bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metil- amino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimi- dina (II)	105
3.2.4.1. Curvas electrocapilares de disolucio- nes de (I) y (II) de diferentes concen- traciones en medio Britton-Robinson	105

	<u>pág.</u>
3.2.4.2. Dependencias tiempo de goteo-log c en disoluciones de (I) y (II)	105
3.2.5. Polarografía oscilográfica de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[ (β -hidroxi-etil)- metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pi- rimidina (II)	116
3.2.5.1. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) a diferentes valores de pH	116
3.2.5.2. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) a diferentes velocidades de ba- rrido	128
3.2.5.3. Curvas intensidad-tiempo de disolucio- nes de (I) y (II) $2 \cdot 10^{-4} M$	141
3.2.5.4. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) de diferente concentración	178
3.2.6. Culombimetrías de disoluciones de 2,6-bis (morfolino)-4-[ (β -hidroxi-etil)-metilami- no] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6- tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina (II)	186
4. DISCUSION	196
4.1. Espectrofotometría UV y V de 2,6-bis(morfolino)- 4-[ (β -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimi- do[5,4d] pirimidina (II).	197

	<u>pág.</u>
4.2. Polarografía convencional de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)pirimido [5,4d] pirimidina (II)	207
4.2.1. Polarogramas a diferentes valores de pH	207
4.2.2. Polarogramas a distintas concentraciones	276
4.2.3. Carácter de las ondas de (I) y (II) en B-R y cálculo de parámetros polarográficos	280
4.2.3.1. Influencia de la presión de la columna de mercurio	280
4.2.3.2. Cálculo del coeficiente de temperatura de la intensidad de corriente	282
4.2.3.3. Cálculo de la constante de la corriente de difusión	291
4.2.3.4. Cálculo del coeficiente de difusión	292
4.3. Tiempos de goteo para disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina (II)	293
4.4. Polarografía oscilográfica de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina (II)	295

	<u>pág.</u>
4.4.1. Oscilopolarogramas de (I) y (II) a diferentes valores de pH	295
4.4.2. Oscilopolarogramas de (I) y (II) a distintas velocidades de barrido	296
4.4.3. Curvas intensidad-tiempo de disoluciones de (I) y (II) $2 \cdot 10^{-4}$ M en B-R	301
4.4.4. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) de diferente concentración	304
4.5. Culombimetría de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina (II)	307
5. CONCLUSIONES	319
6. BIBLIOGRAFIA	327

## 1. INTRODUCCION

Una parte importante de la investigación farmacológica actual está dirigida al desarrollo y estudio de sustancias que inhiban la agregación plaquetaria y que eviten o disminuyan la formación de trombos sanguíneos productores de accidentes vasculares. Dada la complejidad de los procesos de agregación se ha incidido de muy diversas maneras sobre los mismos y, como consecuencia, son muy variadas las sustancias empleadas y que integran el capítulo de la moderna medicación antiagregante.

En general se pueden considerar cuatro grupos de sustancias que actúan como inhibidoras de la agregación: Inhibidoras de la inducción; inhibidores de la transmisión del impulso; inhibidores de la "producción" de energía; e inhibidores de secreción.

Dentro del grupo de las sustancias que actúan sobre la transmisión del impulso, se encuentran aquéllas que lo hacen sobre el AMP cíclico. Aunque no se conoce exactamente el papel de este nucleótido en la agregación plaquetaria, existe la evidencia de que los agentes que elevan la acumulación intracelular de AMP cíclico producen una disminución de la agregación (1). Este resultado se puede lograr de dos formas: estimulando su formación por activación de adenilciclasa, o disminuyendo su destrucción por inhibición de fosfodiesterasa en la misma plaqueta.

Entre las sustancias que obran por el segundo camino apuntado se pueden citar las del grupo de metilxantina (teofililina, cafeína), papaverina y derivados de núcleo pirimidopirimidino, y sustancias de síntesis relacionadas. De todos los agentes citados son los productos de síntesis emparentados con el 2,6bis(di- $\beta$ -hidroxietilamino)4,8di(piperidin-1)-pirimido [5,4d]pirimidina los que han experimentado más desarrollo en estos últimos años, tanto en lo que se refiere a la obtención de nuevos derivados como en lo relativo a sus respectivos estudios farmacológicos, bioquímicos y fisicoquímicos.

A través de las investigaciones realizadas sobre la sustancia base de núcleo pirimidopirimidino antes reseñada, se sabe que "in vitro" impide la agregación de plaquetas producida por ADP y otros agentes (2) (3), llegándose a la conclusión de que posee un efecto directo sobre la membrana de las plaquetas, que puede explicar los cambios de adhesividad observados previamente (4).

En esta clase de agentes se pueden distinguir tres modos de acción (2):

a) Establecimiento de una cierta dificultad para que la adenosina sea metabolizada por eritrocitos y otras células, permitiendo de esta forma el efecto antiagregante de adenosina.

b) Producción de una inhibición de la enzima fosfodiesterasa responsable de la conversión del AMP cíclico en AMP.



Como resultado, las concentraciones de AMP cíclico aumentan y se inhibe la agregación (5).

c) Reducción de la producción de energía por las plaquetas.

En el grupo de la sustancia reseñada precedentemente se encuentran 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino]pirimido[5,4d]pirimidina y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d]pirimidina empleadas fundamentalmente en la parte experimental de esta memoria. Tanto en éstas como en el caso del dipiridamol es de interés considerar su comportamiento electroquímico en los procesos redox electródicos. Sus acciones a nivel celular se encuentran íntimamente ligadas a los mecanismos de transferencia electrónica y gran parte de éstos pueden ser conocidos más profundamente a través de su descripción electroquímica (6).

En este sentido, y a lo largo del desarrollo experimental y teórico de este trabajo, se han abordado los siguientes puntos fundamentales: Descripción de las características físicas y fisicoquímicas de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino]pirimido[5,4d]pirimidina y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d]pirimidina; polarografía convencional en medio acuoso a diferentes valores de concentración de sustancia activa, concentración protónica, temperatura, presión sobre electrodo de mercurio; polarografía oscilográfica con consideración de los mismos factores precedentes, análisis de ondas en ambos métodos polarográficos.

cos, curvas intensidad-tiempo, cálculos de secciones moleculares a través de observación de adsorción sobre electrodo, y estudios del proceso electródico por técnicas coulombimétricas.

Todos y cada uno de estos aspectos reseñados han supuesto una continuación en el primitivo trabajo polarográfico que aportó la tesis doctoral de L. Crovetto (7) y que ha sido ampliamente desarrollada en otras publicaciones posteriores (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15).

## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

### 2.1. Antecedentes generales

Es muy reducida la bibliografía disponible sobre el comportamiento polarográfico de derivados de núcleo pirimido-pirimidino. Al tratarse de sustancias de síntesis, sin precedentes estructurales en la Naturaleza, la mayoría de las investigaciones sobre las mismas hacen referencia a aspectos netamente químicos descriptivos o de aplicación farmacológica. El primer trabajo del que se ha encontrado referencia electroquímica es el relativo (16) a la valoración potenciométrica de la base. Otra publicación que puede estimarse como pionera en el campo polarográfico es el de Brugger y Oliete (17). Tanto una como otra son puramente descriptivas y no significan aportaciones determinantes de esta clase de estudios en el campo químico-físico.

En todo caso los precedentes del tema a que se hace referencia en este apartado han de buscarse necesariamente entre las investigaciones electroquímicas de nucleósidos y nucleótidos. Las bases púricas y pirimidínicas correspondientes han sido ampliamente reseñadas y fueron tomadas como punto de partida (7) para la justificación de los posibles pasos de oxidación-reducción en sustancias de núcleo pirimido-pirimidino.

Es sabido que los procesos de transferencia de energía en los sistemas biológicos se hallan íntimamente asociados con los de transferencia electrónica. La información que se ha recibido sobre la naturaleza de estos últimos, como es el caso de los posibles niveles de energía determinados con los diferentes potenciales eléctricos, han sido de gran ayuda para la comprensión, control y utilización de tales procesos en situaciones de naturaleza biológica y clínica.

A pesar de la enorme complejidad química de los sistemas redox biológicos, dificultada aún más por las intervenciones enzimáticas, ha sido posible obtener una información potencial de gran utilidad mediante el examen del comportamiento electroquímico en disolución acuosa de sistemas químicos de composiciones similares. Los resultados han sido evaluados con extremo cuidado, pero existen numerosas indicaciones de los que sucesivos pasos son comparables. Ejemplos representativos de tales estudios de analogías han sido los relativos a las oxidaciones química y biológica del ácido úrico, que a través de un proceso de "2e" puede originar un ión dicarbonio de corta vida (18) y, posteriormente, un precursor de alantoina y su hidrólisis final para originar aloxano y urea. Un paso análogo ha sido postulado para explicar los resultados de la oxidación enzimática del ácido úrico, lo que refleja un paralelismo interesante entre las tres clases de oxidación, es decir, química, biológica y enzimática neta.

Otro aspecto a destacar es el hecho de que las reducciones y oxidaciones electroquímicas ocurren a menudo en

condiciones que se asemejan a las reacciones enzimáticas, y así se presenta una transferencia electrónica en una fase heterogénea, previa adsorción y formación de un aducto en disolución acuosa, a valores de pH comprendidos entre 2 y 9 y a temperatura próxima a la biológica.

En resumen, la postulación del grado de correlación que pueda existir entre los procesos redox biológicos y los netamente electroquímicos, pertenece todavía al terreno de la especulación, pero hay lugar a un conjunto de condiciones similares en ambos campos que justifican sobradamente todas las tentativas que se realicen en esa dirección.

Heath (19) fué uno de los primeros investigadores en el estudio polarográfico de bases púricas y pirimidínicas. En 1946 realizó una descripción de la onda de reducción de la adenina en cátodo de gota de mercurio. Previamente, Pech (20) había indicado que los compuestos que contienen el grupo purina no son reducibles en electrodo de gota de mercurio con excepción del ácido úrico que sí lo resultaba sólomente tras una larga exposición al aire y en disolución de carbonato de litio como electrolito de fondo. Heath demostró que la adenina, adenosina, ácido adenílico y el dinucleótido adenina-citosina son sustancias reducibles en cátodo de gota de mercurio y que dan ondas bien definidas correspondientes a corrientes de difusión en disoluciones de ácido perclórico 0,1 N, así como también en disoluciones tampón de ácido perclórico y perclorato potásico. Sin embargo, la reducción no

se observó para el caso de guanina, guanosina, ácido guanílico, citidina, ácido citidílico y uranilo en igualdad de condiciones a las señaladas precedentemente. En el trabajo de Heath sobre la reducción de adenina, adenosina y ácido adenílico se pudo apreciar que la intensidad de corriente de difusión es proporcional a la concentración de sustancia activa para valores de esta última próximos a  $10^{-4}$  M. En el caso de la adenina, en ese margen de concentraciones, el valor de la relación  $i_d/c$  es  $17,0 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{l}^{-1}$ , con el capilar utilizado y a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . El valor de esta relación para los otros compuestos ensayados disminuyen al aumentar la complejidad estructural, es decir, en el orden adenina, adenosina, ácido adenílico y dinucleótido adenina-citosina. No se observó variación sistemática de  $i_d/c$  con el valor de pH, para ninguno de los compuestos. Los potenciales de semionda no resultaron constantes, pero aparecen más negativos conforme se incrementa la concentración. Para la adenina en tampón de perclorato, a pH 1,3 y a  $25^\circ\text{C}$ , el valor del potencial de semionda varía desde  $-1,046$  a  $-1,073$  v, frente al electrodo de calomelanos saturado, dentro de un margen de concentraciones de  $0,50 \cdot 10^{-4}$  M a  $-1,96 \cdot 10^{-4}$  M. Para los otros compuestos se obtienen resultados análogos.

Los potenciales de semionda varían de forma lineal con la concentración de ión hidrógeno, haciéndose más negativos conforme se incrementa el pH. Los coeficientes de temperatura de  $E_{1/2}$  y  $i_d$  son semejantes, para los tres compuestos, así como las representaciones logarítmicas, de forma

que  $\log i/i_d - i$  frente a  $E$  es lineal para la mayor parte de la onda. El número de electrones implicados, en el caso de la adenina es de 1,33. Este hecho, junto con las circunstancias de que el valor de  $E_{1/2}$  varía linealmente con el pH, sugiere que los iones hidrógeno intervienen en el proceso. Como es sabido, para una reacción reversible que suponga la intervención de dos iones hidrógeno y dos electrones, la representación de  $E$  frente a  $\log (i_d - i)/i^2$  es una línea recta de pendiente 0,0295 a 25°C. En el caso de las sustancias investigadas por Heath los valores recogidos experimentalmente fluctúan desde 0,026, para la adenina, a 0,029 para el ácido adenílico.

McGinn y Bosworth (21) estudian, a varios valores de pH, los comportamientos polarográficos de 1-N-óxido de adenina, adenosina-N-óxido, 2-azoadenina, 2-azoadenina 1-N-óxido, 2,6-diaminopurina y 2,6-diaminopurina 1-N-óxido. Sólomente con las dos primeras sustancias existe un potencial de reducción apropiado, atribuible a la función N-óxido. La adenina 1-N-óxido y 2-azoadenina 1-N-óxido se pueden reducir -electrolíticamente a adenina y 2-azoadenina, respectivamente.

La adenina 1-N-óxido en perclórico 0,05 N (pH = 1,5) origina una doble onda que corresponde a la adenina y se presenta a un potencial de -1,1 V, como había sido descrito previamente por Heath, y otra que es atribuible a la función N-óxido a -0,87 V. A un pH de 2,3 la reducción no queda bien definida. Las características de la onda polarográfica de adenosina 1-N-óxido son muy semejantes a las de adenina 1-N-óxido, según comprueban los mismos autores.



La reducción electrolítica del óxido de adenina se ha realizado (21) a pH 1,5. Para voltajes comprendidos entre 0,8 y 1,0 V y 2- a 4 mA no se aprecia una reducción significativa durante un tiempo muy prolongado. Al voltaje de 2V y una corriente de 90-116 mA el óxido se reduce completamente en espacio de dos horas como se comprobó por el cambio del espectro UV. A partir de esta disolución se logró aislar adenina pura.

Las sustancias 2-azoadenina y 2-azoadenina 1-N-óxido originan dobles ondas muy semejantes a un pH 1,5. Sin embargo, a pH 2,3 las ondas son muy diferentes; en este caso se observa la onda de reducción de la adenina a -1,1 v, pero cuando se trata de 2-azoadenina N-óxido no aparece bien definida referida onda al estar enmascarada por la función N-óxido. Los autores describen la reducción a otros valores de acidez y los comparan con los resultados de las electrolisis, adscribiendo, a través de las observaciones espectrofotométricas, los productos de reducción electrolítica a los productos determinados espectrofotométricamente.

La purina (22) muestra dos ondas en disolución ácida, no apareciendo ninguna en disoluciones neutras o alcalinas. Los potenciales de semionda de ambas ondas se hacen progresivamente más negativos al incrementar el valor del pH. El potencial de semionda,  $E_{\frac{1}{2}}$  está comprendido entre valores dados por  $E_{\frac{1}{2}} = -0,697 - 0,083 \text{ pH}$  para la onda I y  $-0,902 - 0,080 \text{ pH}$  para la onda II. La temperatura y las dependencias de la co-

rriente con el tiempo de gota indican un proceso controlado por la difusión. La suma de las constantes de la corriente de difusión se iguala aproximadamente a la onda única de la adenina en condiciones similares. La electrolisis a macroescala al potencial de la cresta de la onda I da un valor medio de  $n = 2,2$ . Cuando la onda I se elimina mediante electrolisis a potencial controlado, la onda II permanece inalterada, tanto en lo que respecta a la intensidad de la corriente como al potencial.

El espectro UV de una disolución que presente solamente la onda II difiere considerablemente del espectro de la purina. El producto de la onda I de la purina precipita con tetrafenilborato de sodio, que es un reactivo específico del potasio y de las bases del amonio cuaternario, al tanto que no sucede lo mismo con una disolución de purina tratada idénticamente. El polarograma del filtrado después de la separación del precipitado producto de la onda I - tetrafenilborato no muestra la onda II, eliminando así la posibilidad de que la onda II sea debida a un producto de hidrólisis libre de nitrógeno, tal como formaldehído.

La columbimetría preliminar a un potencial igual al máximo de la onda II suministra un valor 9 para  $n$  en la reducción completa. Puesto que  $n$ , calculado a partir de la relación existente entre la plata depositada y el compuesto de electrolisis, se incrementa con la extensión o amplitud de la electrolisis, resulta evidente que el ión hidrógeno está implicado en el pro-

ceso. La determinación polarográfica del potencial de descomposición confirma que el producto de la purina correspondiente a la onda II es semejante al producto de la adenina en igualdad de condiciones indicándose el efecto catalítico de los iones hidrógeno.

La adenina ha sido investigada por los mismos autores (22) a valores de pH comprendidos entre 1 y 13, así como en disolución no tamponada con bromuro de tetrabutilamonio 0,05 M como electrolito de fondo. Se presenta así una onda única en disolución ácida, existiendo dificultad de medir con exactitud el valor de la corriente límite puesto que la onda se presenta muy próxima a la sobretensión del electrolito de fondo, especialmente porque la corriente de descarga de fondo aparece a potenciales más negativos en presencia de adenina.

El tiempo de formación de gota y las dependencias con la temperatura para la corriente indican que la onda es de naturaleza difusiva. Puesto que la constante de la corriente de difusión es aproximadamente más baja de un 40% en tampones de McIlvaine que en tampones cloruro y acetato, fosfato y citrato, se sugiere que la adenina puede formar especies complejas enlazadas débilmente con coeficientes de difusión más pequeños que la adenina no complejada. La presencia de adenina disminuye el potencial de descarga para el ión hidrógeno, en el que la onda de reducción de adenina no se observa presentándose la descarga de fondo a potenciales más positivos que en ausencia de adenina. La constante de la corriente

de difusión en tampones cloruro y acetato es aproximadamente 10,2 para disolución de adenina 0,2 mM. La disminución aparentemente lineal con el incremento de la concentración de adenina, se puede relacionar con el aumento de la sobretensión de hidrógeno por la adenina. Cuando la concentración de adenina se incrementa, el hidrógeno se reduce más fácilmente.

El potencial de semionda varía linealmente con el valor de pH a fuerza iónica constante del tampón McIlvaine:  $E_{\frac{1}{2}} = -0,975 - 0,090 \text{ pH}$ .  $E_{\frac{1}{2}}$  coincide estrechamente, en tampones cloruro y acetato, con el valor en tampón McIlvaine. A pH comprendido entre 1,2 y 2,9, para el tampón cloruro, el valor de  $E_{\frac{1}{2}}$  se hace más negativo con el incremento de la concentración de adenina, coincidiendo este hecho con la observación de Heath.

La posibilidad de que la onda de la adenina posea un cierto carácter catalítico debido al hidrógeno, más que a la reducción de adenina por sí misma, está amparada por el gran valor de la relación corriente-concentración, por el cambio de la onda hacia potenciales más negativos cuando se incrementa la concentración de adenina y el valor de pH, y por la presencia en la adenina de una estructura similar a la piridina, lo que corrientemente se asocia con el carácter catalítico por el ión hidrógeno en la disolución ácida.

La columbimetría a potencial controlado y la electrolysis a macroescala confirman que la adenina se reduce en cátodo de mercurio. Los resultados columbimétricos obtenidos polarográficamente muestran una eliminación completa

de la onda de la adenina cuando la electrolisis disminuye hacia el nivel de la corriente de fondo, en cuyo punto han pasado seis electrones. Este resultado se obtiene tanto en tampón cloruro como McIlvaine, aunque en este último caso la corriente de difusión es un 40% más pequeña que en tampones cloruro o acetato. El cambio del pH durante la culombimetría en disoluciones no tamponadas indican que durante la reducción se consumen 5 o 6 iones hidrógeno.

La reducción electroquímica de la purina y de la adenina supone así una hidrogenación previa y finalmente una rotura de la porción pirimidina del anillo. Este último hecho se apoya en que el imidazol, que posee una parte tipo benceno, es inerte, al tanto que la pirimidina se reduce polarográficamente.

En resumen, Smith y Elving (22) demuestran que la purina se reduce en dos pasos  $2e$ . El primero supone la reducción de un enlace doble 1,6 para originar 1,6 dihidropurina; el segundo paso implica una reducción posterior, probablemente a 1, 2, 3, 6-tetrahidropurina que finalmente se hidroliza dando 4-aminoimidazol. El producto del primer paso de reducción  $2e$  de la purina se oxida lentamente en presencia de oxígeno para regenerar purina. La adenina presenta una reducción  $6e$  única, que parece implica una hidrogenación  $2e$  del doble enlace 1-6, en concordancia con las observaciones de Heath (19) seguida de una reducción  $2e$  del doble enlace 2,3, una desaminación en la posición 6, posterior re-ducción  $2e$  del doble enlace 1,6 regenerado y rotura hidrolí-

tica en posición 2,3 para dar el mismo producto que en la reducción completa 4e de la purina. Bajo condiciones polarográficas coincidentes la desaminación de la adenina es despreciable, resultando una onda 4e. La hipoxantina presenta sólamente una reducción 2e para originar 2,3-dihidrohipoxantina, que después se hidroliza.

En un trabajo posterior Smith y Elving (23 ) siguen una metodología análoga para el estudio de la reducción de pirimidina-citosina y compuesto relacionados mediante examen químico, polarográfico y espectrofotométrico. La pirimidina se reduce inicialmente en posición 3,4 a través de un proceso 1e para dar lugar a un radical libre que puede dimerizarse o reducirse a 3,4-dihidropirimidina en un proceso 1e. La última sustancia se puede reducir posteriormente, a través de un proceso 2e, a tetrahidropirimidina. La 2-amina y 2-amino-4-metilpirimidina se puede reducir en dos pasos con un electrón, para producir primero un radical libre y después el derivado 3,4-dihidro. La 4-amino-2,6-dimetilpirimidina produce una onda única con intervención de cuatro electrones, que fácilmente sufre una reducción 2e a un compuesto 3,4-dihidro seguido de una deaminación a 2,6-dimetilpirimidina, la cual se reduce en un proceso 2e a 2,6-dimetil-3,4-dihidropirimidina. La citosina sufre una reducción 3e, que probablemente supone una reducción 2e del enlace 3,4-N = C, de desaminación para formar 2-hidroxipirimidina y una reducción 1e de la última a un radical libre que se dimeriza. La 2-hidroxipirimidina por sí sólo muestra únicamente una reducción 1e. Los productos

dihidro y tetrahydro son inestables en disolución acuosa. En general las 4-aminopiridinas que poseen la posición 3,4 hidrogenada se desaminan fácilmente para general un enlace reducible 3,4-N=C.

R. Phillips (24) realiza posteriormente un amplio estudio sobre nucleótidos adeninicos en relación a sus características de ionización, formación de complejos metálicos y conformación estructural en disolución.

Janik y Elving (6), sobre la base de los trabajos reseñados precedentemente, describen el comportamiento polarográfico de nucleótidos y nucleótidos de purinas, pirimidinas, piridinas y flavinas.

La investigación de las bases de purina en medios no acuosos ha sido iniciada por Yao y Musha (25). Estos autores adoptan la purina como compuesto modelo para la reducción de las bases de importancia biológica, empleando como disolventes acetonitrilo y dimetilformamida. Siguen con este fin una metodología de voltametría cíclica y una electrolisis a potencial controlado. La interpretación de los resultados la confirman mediante empleo de resonancia de espín electrónico. Así demuestran que en disoluciones neutras la purina es reducida inicialmente en un proceso monoelectrónico controlado por la difusión a potenciales ligeramente negativos, dando lugar a un anión radical inestable que posteriormente sustrae un protón para producir un radical libre y un anión de purina electroinactiva. El radical libre es fácil--

mente desactivado por una dimerización rápida originando un dímero de la purina, seguido de una reducción posterior monoelectrónica para resultar 1,6-dihidropurina. La adición de varios ácidos a las disoluciones de purina da lugar a la aparición de una nueva onda a potenciales más positivos que la correspondiente a la purina original, lo que resulta atribuible a la reducción bielectrónica de las especies de purina N-protonadas para producir 1,6-dihidropurina.

En un trabajo posterior, Yao y colaboradores ( 26) estudian la oxidación voltamétrica de adenina-adenosina-guanina y guanosina en electrodo de carbón vitrificado en disoluciones acuosas a diferentes potenciales. En general observan que los nucleósidos se oxidan a potenciales más positivos que las correspondientes bases. Tanto unas como otros se adsorben fuertemente sobre la superficie vitrificada de carbón a valores de pH próximos a la neutralidad, de manera que las representaciones de concentración frente a las corrientes de pico anódicas no son lineales. La adsorción sobre el electrodo es muy dependiente de pH. A valores de éste próximos a 4 se aprecian relaciones lineales entre la corriente de pico anódico y la concentración. Las diferencias entre los potenciales de pico de cada una de las bases de la purina y de sus nucleósidos son muy pronunciadas a pH comprendidos entre 2 y 4. Consiguientemente, es posible determinar simultáneamente las purinas y su nucleósido en mezclas de composición desconocida empleando tampón Britton-Robinson en un margen de pH coincidente con el señalado últimamente.



La polarografía de pulso ha sido empleada en la investigación de ácidos nucleicos (27), así como en polinucleótidos (28) y en gran parte de sus bases electroactivas (29); los nucleótidos y sus bases son adsorbidas muy intensamente sobre la superficie del electrodo de mercurio. En este sentido Flemming (30) ha estudiado la influencia de la adsorción de la adenina sobre el comportamiento en polarografía de pulso normal, observando los cambios de los parámetros convencionales.

En este mismo sentido Jensen y col. (31) han estudiado el comportamiento de disoluciones de adenina  $10 \mu\text{M}$  en tampón McIlvaine de pH 4,8 y fuerza iónica 0,5 M tanto en polarografía d.c., polarografía a.c., polarografía de pulso normal y voltimetría cíclica (incluyendo amperometría) y polarografía con gota pendiente. Así se ha observado el comportamiento de la adenina adsorbida y las reacciones químicas implicadas en el proceso de adsorción. En esta descripción se ha observado el potencial de prepolarización y los periodos de tiempo durante los que se ha mantenido ese potencial, así como el periodo de tiempo en que se origina una perturbación.

Este mismo aspecto polarográfico de la adsorción de la adenina y de sus derivados 9-dioxialquilicos ha sido analizado por Stradins y Kadysh (32), quienes han realizado una investigación polarográfica D.M.E. en disoluciones fuertemente ácidas comprobando que el proceso está go-

bernando por la difusión de los respectivos cationes, pero que, a valores de pH que excedan de los correspondientes  $pK_a$  termodinámicos, la reducción está limitada por la cinética de las moléculas absorbidas no cargadas sobre la superficie del electrodo. Se ha observado la dependencia que la corriente límite tiene de la temperatura, así como la influencia de la concentración del despolarizador y de la presión de mercurio. Han comprobado que la reducción polarográfica de la adenina, adenosina y sus derivados 9-dioxialquílicos, en disolución ácida, tienen lugar al captar seis electrones por molécula. El ataque del protón sobre la molécula es paralelo al ataque electrónico durante la electroreducción.

Katz y col. (33) han seguido la adsorción de adenina en la interfase mercurio-agua y los efectos sobre la misma del pH y fuerza iónica. Con este fin han empleado polarografía a.c. de fase, habiendo obtenido indirectamente la carga y tensión superficiales y la isoterma de adsorción a través de las curvas de capacidad. La adsorción se ha descrito como isotermas de Frumkin con un factor de interacción que corresponde a la atracción entre las moléculas adsorbidas a los potenciales que determinan.

## 2.2. Antecedentes particulares.

Se ha indicado anteriormente que las descripciones químico-físicas de sustancias de núcleo pirimidopirimidino no son muy profusas, sobre todo por el hecho de que al tratarse de sustancias de síntesis de una aplicación farmacológica limitada, las monografías se han restringido a unos cuantos de referidos productos. Entre estos el más estudiado ha sido el denominado genéricamente como dipiridamol, ó 2,6-bis-(di-etanol-amino)-4,8-dipiperidino-pirimido(5,4-d) pirimidina, descrito por Kadatz (34), Pabst (35), Doerner y Wick (36), y cuyas propiedades farmacológicas fueron puestas de manifiesto por Spitzbarth (37), Tetzlaff (38) Jünemann (39) y Beisenherz (40). Posteriormente Zak y col. (41) hacen una descripción farmacológica de este producto en donde recogen algunos aspectos fisicoquímicos del mismo entre los que destaca su actividad fluorescente.

Ládanyi y col. (42), sobre la base de un trabajo anterior de Badoz-Lambling y Stojkovic (43), describen el comportamiento electroquímico del dipiridamol en acetonitrilo y sus aplicaciones analíticas. Estos investigadores pusieron en evidencia, a través de un estudio voltamperométrico, la oxidación del dipiridamol en dos etapas diferentes, con intervención de un electrón en cada una de ellas. Durante

el primer paso se origina un radical libre evidenciable por resonancia paramagnética electrónica. Este radical se transforma progresivamente en un producto en el que el potencial de semionda es de 0,65 V. En medio básico la primer onda voltamperométrica permanece inalterada. Los resultados han sido aplicados a la determinación culombimétrica de dipiridamol.

Brugger y Oliete (17) describen el comportamiento polarográfico del dipiridamol en medios tamponados con ácido tartárico-hidróxido sódico y enuncian los potenciales de semionda correspondientes.

Ladányi (44), en un estudio posterior, describe las propiedades químicas y electroquímicas del dipiridamol como indicador de oxidación-reducción en medio no acuoso, y hacen extensiva esta descripción a fenotiacina, 5,10-dihidrofénacina, N,N,N',N'-tetrametilbenzidina, 2,2'-dipiridilo, 4,4'-dipiridilo, benzoxazol, benzotiazol y benzoditiol.

Binder y Ebel (16) realizan una determinación de dipiridamol mediante indicaciones amperométricas y potenciométricas.

Gianturco y col. (45) hacen una descripción muy amplia de la estructura electrónica y propiedades químicas del dipiridamol y de otros derivados hidroxihomopurínicos con aplicación de aproximaciones Hückel al estudio de los equilibrios ceto-enólicos correspondientes.

Alain (46 ) describe la oxidación electroquímica de dipiridamol en diversos medios acuosos y no acuosos. Esta oxidación se sigue en electrodo de platino y se aprecia que puede ser mono o bieletrónica según la naturaleza del disolvente. En dimetilsulfóxido y el cloruro de metileno se aprecia la formación de un nuevo compuesto estable junto a la oxidación electroquímica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Material e instrumentación.

#### 3.1.1. Relación de sustancias y reactivos.

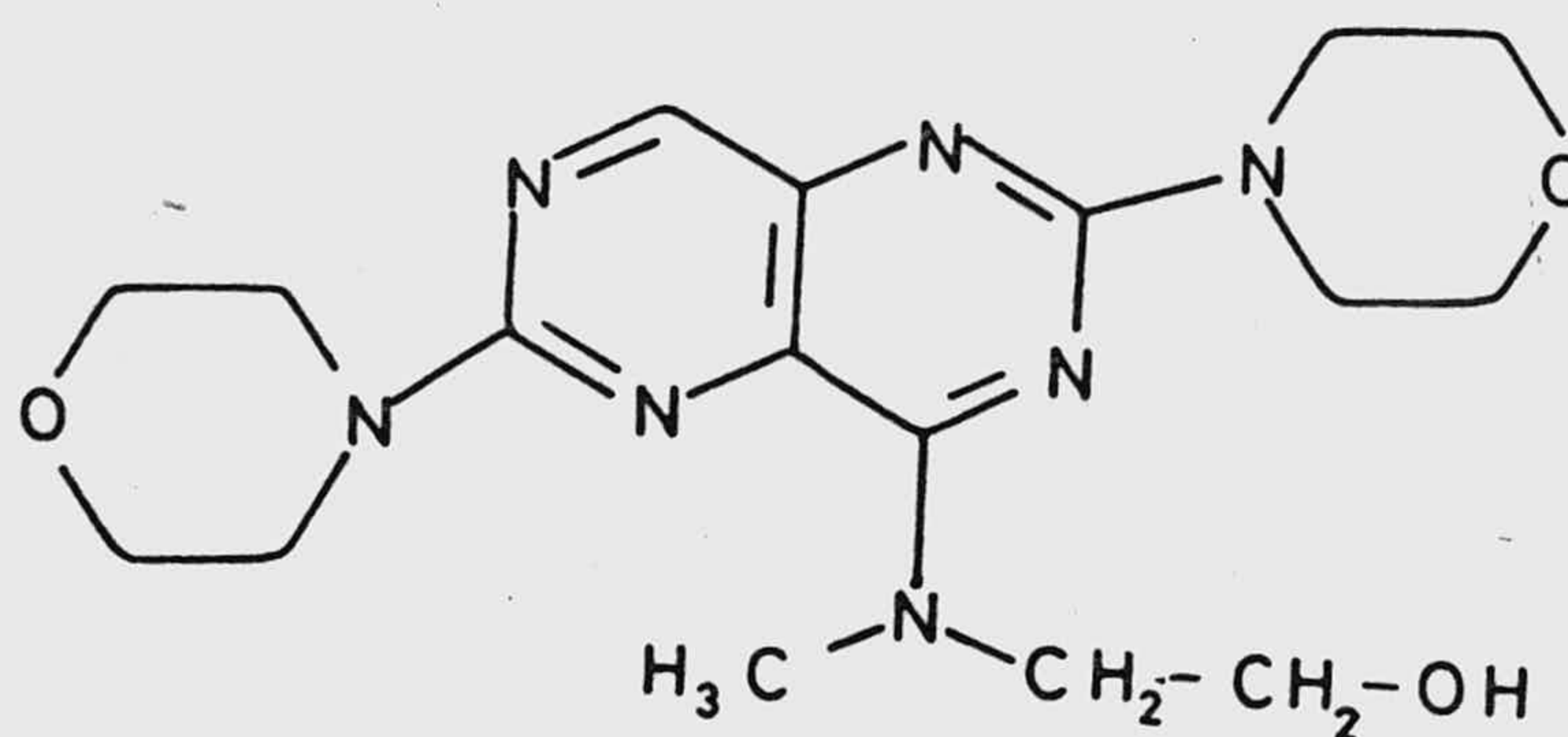
Los derivados pirimidopirimidínicos objeto de nuestro estudio han sido:

##### Sustancia (I)

Sinónimo R-A 255; peso molecular: 375,4; punto de fusión 187°C.

Fórmula empírica:  $C_{17}H_{25}N_7O_3$

Fórmula estructural:



2,6-bis(morfolino)-4-[(β-hidroxi-etil)-metilamino]pirimido  
[5,4d]pirimidina

Su solubilidad, a temperatura ambiente, (peso-volumen) es, en valores aproximados:

En cloroformo	1:25
En cloruro de etileno	1:130
En benceno	1:130
En dioxano	1:400
En acetona	1:450
En etanol	1:480
En metanol	1:620
En eter	1:50000
En agua	1:20000

Muy soluble en clorhídrico.

Coeficiente de reparto (n-octanol/tampón):  $\log P = 2,19$

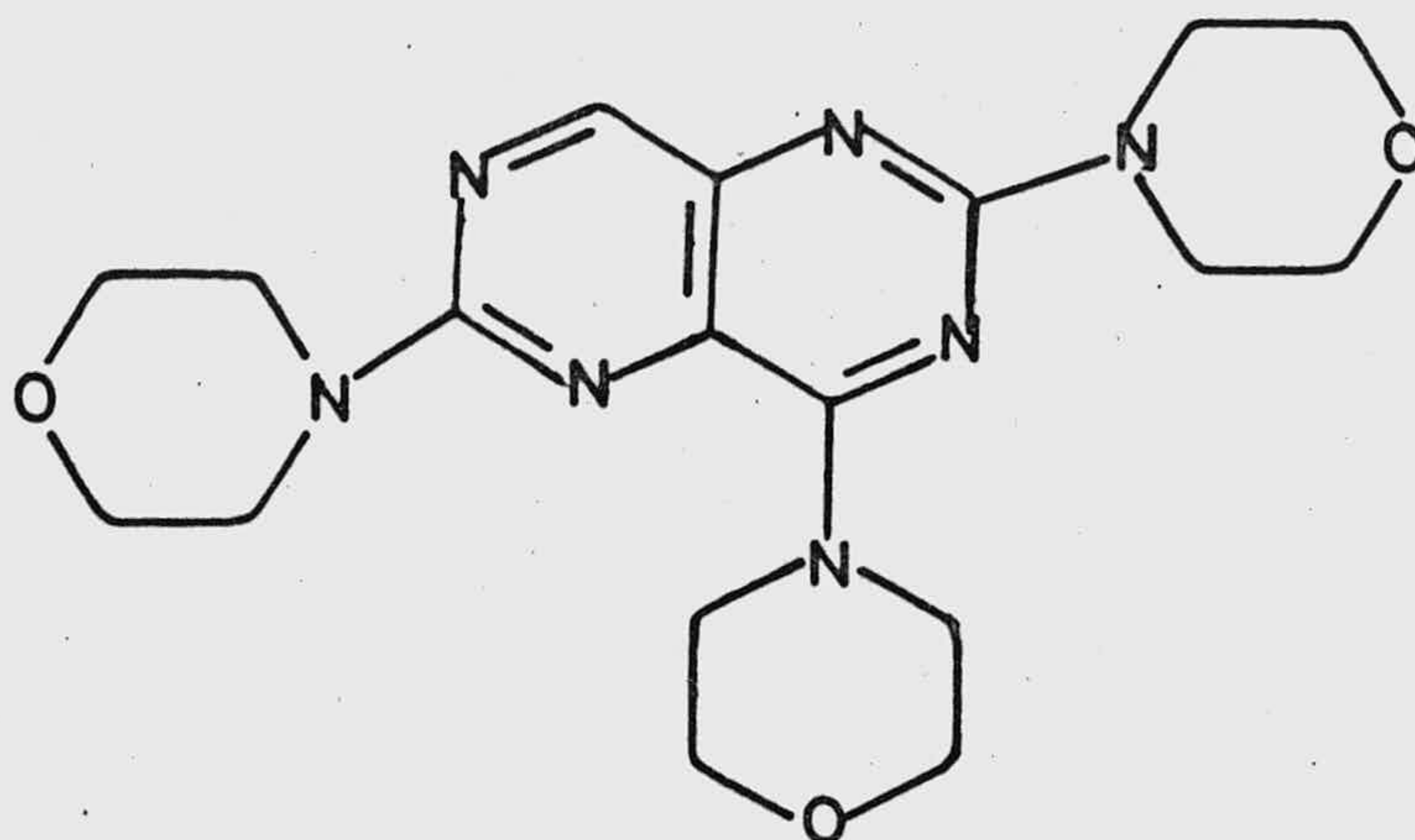
Sustancia (II)

Sinónimo R-A 433; peso molecular 387,5; punto de fusión  $176^{\circ}\text{C}$ .

Fórmula empírica:  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_3$



Fórmula estructural:



2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina.

Su solubilidad a temperatura ambiente (peso-volumen) es en valores aproximados:

En cloruro de etileno	1:6
En dioxano	1:18
En éter acético	1:90
En acetona	1:130
En etanol	1:630
En agua	1:35000
En ClH 0,1 N	1:30

Coeficiente de reparto (n-octanol/tampón):  $\log$  de P = 2,50

Los reactivos empleados en las diversas partes de esta Memoria se enumeran a continuación:

Acido cítrico; fosfato monopotásico; fosfato bipotásico; cloruro potásico (todos Probus); fosfato disódico; glicina; cloruro sódico; hidróxido sódico (todos Merck, calidad analítica); ácido acético; ácido sulfúrico (ambos Probus, químicamente -- puros); ácido bórico (Panreac, purísimo); cloruro de litio (U.C. B. calidad analítica); etanol (Doesder purísimo); ácido clorhídrico (Merck); hidróxido potásico (Probus); ftalato potásico (Merck)

### 3.1.2. Espectrofotometría de absorción.

Se han empleado los siguientes espectrofotómetros: Beckman DBGT Spectrophotometer, de doble haz, con célula de cuarzo de 1 cm y registro gráfico. Beckman DU 2 Spectrophotometer, de haz sencillo para medidas puntuales y también para células de cuarzo de 1 cm.

### 3.1.3. Polarografía convencional.

El polarógrafo utilizado ha sido un PO4 de la casa Radiometer, diseñado para polarografía de precisión con corriente continua. El rango de potencial está comprendido entre +0,5V y -3,0V. Sensibilidad, 0,02 a 200  $\mu$ A, para toda la escala de registro, con una anchura de 250 mm igual a 100 divisiones. Sensibilidad de corriente de  $8 \cdot 10^{-11}$  a  $8 \cdot 10^{-7}$  A/mm. Avance del papel de registro, 2, 4 y 8 cm/min. Su margen de utilización viene dado por concentraciones comprendidas entre  $10^{-2}$  y  $10^{-6}$  M.

### 3.1.4. Polarografía oscilográfica.

Los registros oscilopolarográficos se han obtenido con un modelo Chemtrix-SSP-3.

Los polarogramas y voltagramas pueden almacenarse durante un tiempo superior a una hora. La pantalla posee una cuadrícula de 5 pulgadas. Permite el estudio de disoluciones cu-

Los márgenes de concentraciones estén comprendidos entre  $10^{-3}$  y  $10^{-6}$  M. Con técnica especial (stripping) es posible medir del orden de  $10^{-9}$  M. El barrido, tiene un rango: 0,01, 0,02, 0,05, 0,10, 0,20 y 1,00 s/div; en un tiempo total de 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 y 10,0s. Rango de potencial de barrido: 0,5, 1,0 y 2,0 V, siendo el potencial de partida desde +2,0 a -2,0 V. El periodo entre la caída de la gota y el inicial del barrido (tiempo de retraso), es ajustable desde 1 a 11 segundos. Es posible una lectura de 3 dígitos de la amplitud de corriente entre los puntos de referencia y de medida; el punto de referencia y de medida es ajustable por medio de un control de precisión de 10 vueltas. La sensibilidad de la corriente es de 0,1 a  $100 \mu\text{A/div}$ . El voltaje puede ajustarse desde  $1\text{mV/div}$ , a  $10\text{V/div}$ . La vida de la gota se puede regular entre 0,5 y 12 s.

### 3.1.5. Culombimetría

Se ha utilizado un polarógrafo AMEL modelo 471, que puede proporcionar potenciales comprendidos en intervalo  $+4995\text{ mV}$  a  $-4995\text{ mV}$ .

Para las determinaciones culombimétricas propiamente dichas se han empleado tres electrodos: uno de trabajo, consistente en un pozo de mercurio conectado al cátodo, otro auxiliar de platino y un tercero de calomelanos saturado como electrodo de referencia.

En la realización de los polarogramas convencionales se utilizó un electrodo de gotas de mercurio frente al de calomelanos saturado.

### 3.1.6. Potenciometría.

Se ha empleado un potenciómetro Radiometer PHM64, modelo digital provisto de un sistema de microelectrodos combinados GK 2401 C. También se ha empleado un potenciómetro Radiometer PHM22.

### 3.2. Resultados experimentales

3.2.1. Espectrofotometría UV y V de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino]pirimido[5,4d]pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d]pirimidina (II).

Se han registrado los espectros UV y V de las sustancias (I) y (II) en medios clorhídrico y Britton-Robinson.

Para la obtención de los espectros en medio clorhídrico se partió de una disolución madre de las sustancias (I) y (II)  $10^{-3}$  M en etanol.

Todas las disoluciones de ácido clorhídrico utilizado se obtienen por dilución con agua destilada de ácido clorhídrico concentrado 11,636 N. Las disoluciones resultantes de este ácido se valoraron frente a KOH 0,5N previamente titulado con patrón primario de ftalato potásico.

Así se prepararon disoluciones de estudio  $4 \cdot 10^{-5}$  M en clorhídrico y se determinaron las absorbancias de las disoluciones resultantes a 320 nm en células de cuarzo de 1 cm de espesor. En todas las experiencias se utilizó como blanco el clorhídrico correspondiente con un contenido en etanol análogo al de las disoluciones de las sustancias estudiadas.

Las disoluciones de ácido clorhídrico en que se efectuaron las medidas de absorbancia fueron todas ellas de alta concentración, y por eso no es posible efectuar en las mismas medidas de pH con los potenciómetros convencionales.

Para la obtención de los espectros UV y V en medio Britton-Robinson, se procedió del modo siguiente:

A partir de disoluciones madre  $10^{-3}$  M de ambos compuestos disueltos directamente en amortiguador de Britton-Robinson, se prepararon disoluciones de diferentes valores de pH, con una concentración final de estudio de  $4 \cdot 10^{-5}$  M. Se midieron las absorbancias de las disoluciones resultantes a 320 nm. En todos los casos, el blanco es el tampón correspondiente.

Así se registraron los espectros UV y V correspondientes a disoluciones en medio Britton-Robinson de (I) y (II)  $4 \cdot 10^{-4}$  M de diferentes valores de pH comprendidos entre 1,69 y 11,5.

En las figuras 1,2,3,4 se presentan los espectros correspondientes a la sustancia (I) para los valores de pH de 2,65 y 7,81 y de la sustancia (II) para valores de 2,58 y 7,90.

En medio clorhídrico se obtuvieron los espectros UV y V de ambos compuestos para concentraciones de ácido comprendidas entre 11,636 N y 0,011N.

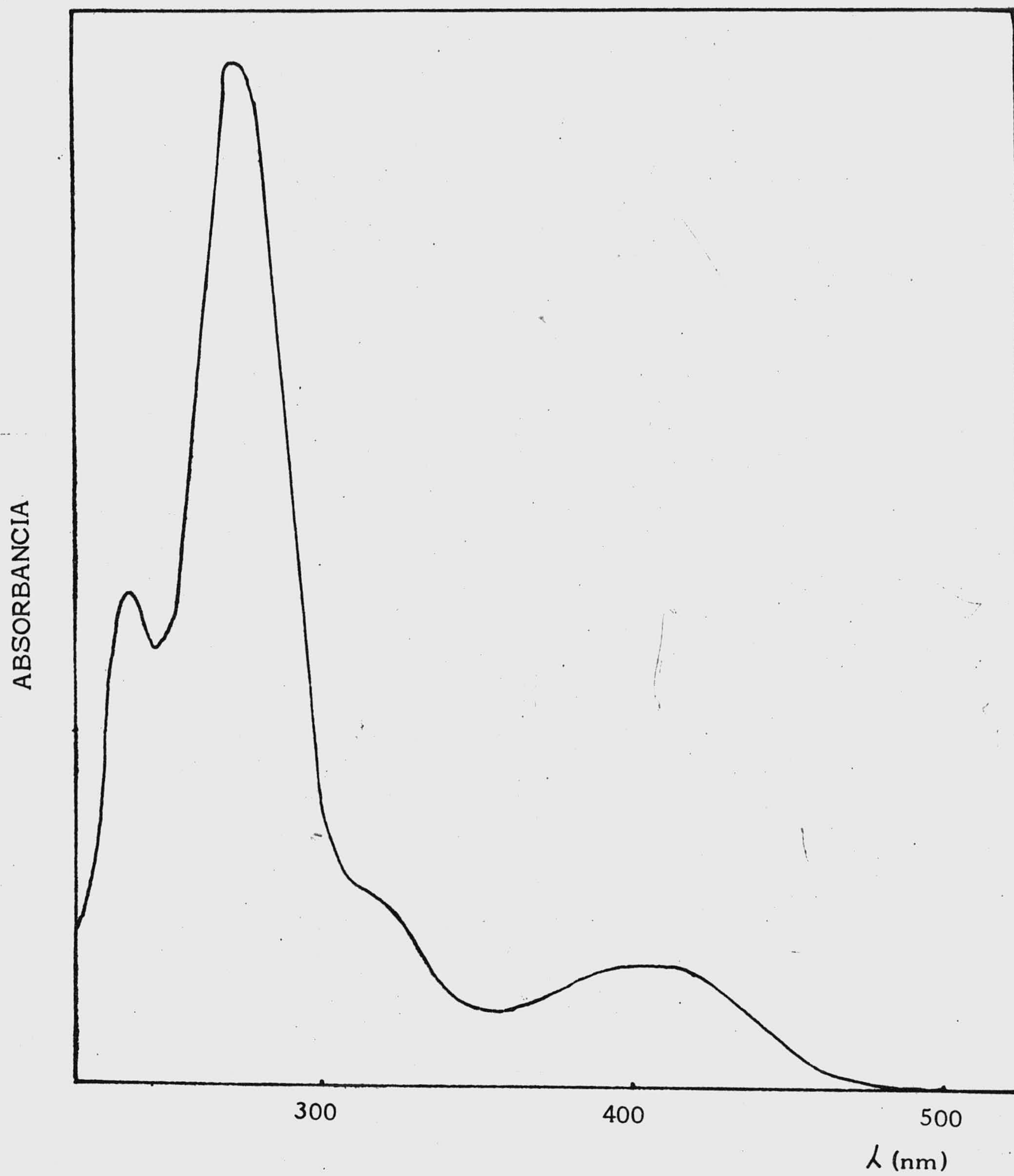


Fig. 1 .- Espectro UV y V de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 2,65.



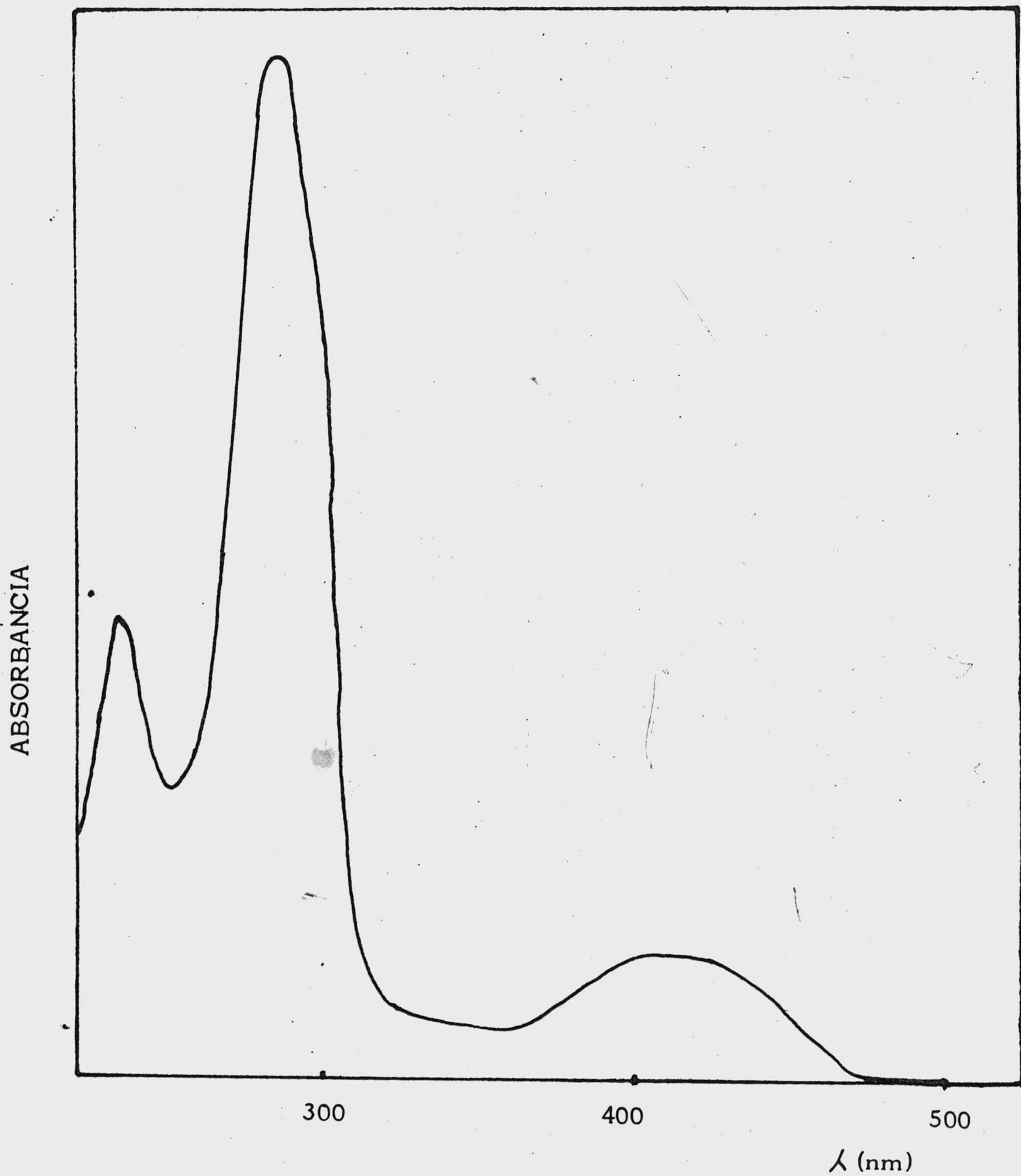


Fig. 2 .- Espectro UV y V de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 7,81.

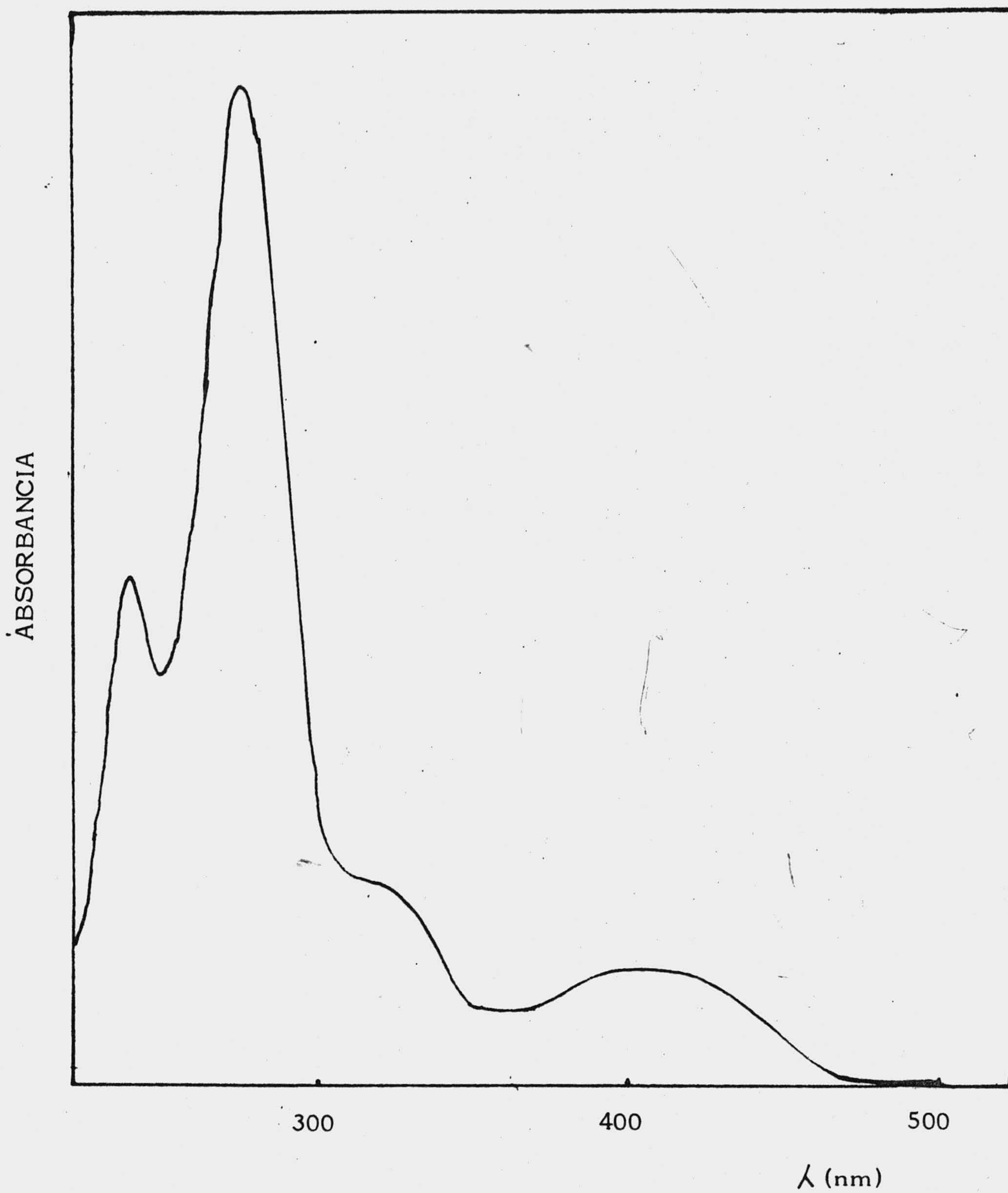


Fig. 3 .- Espectro UV y V de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 2,58.

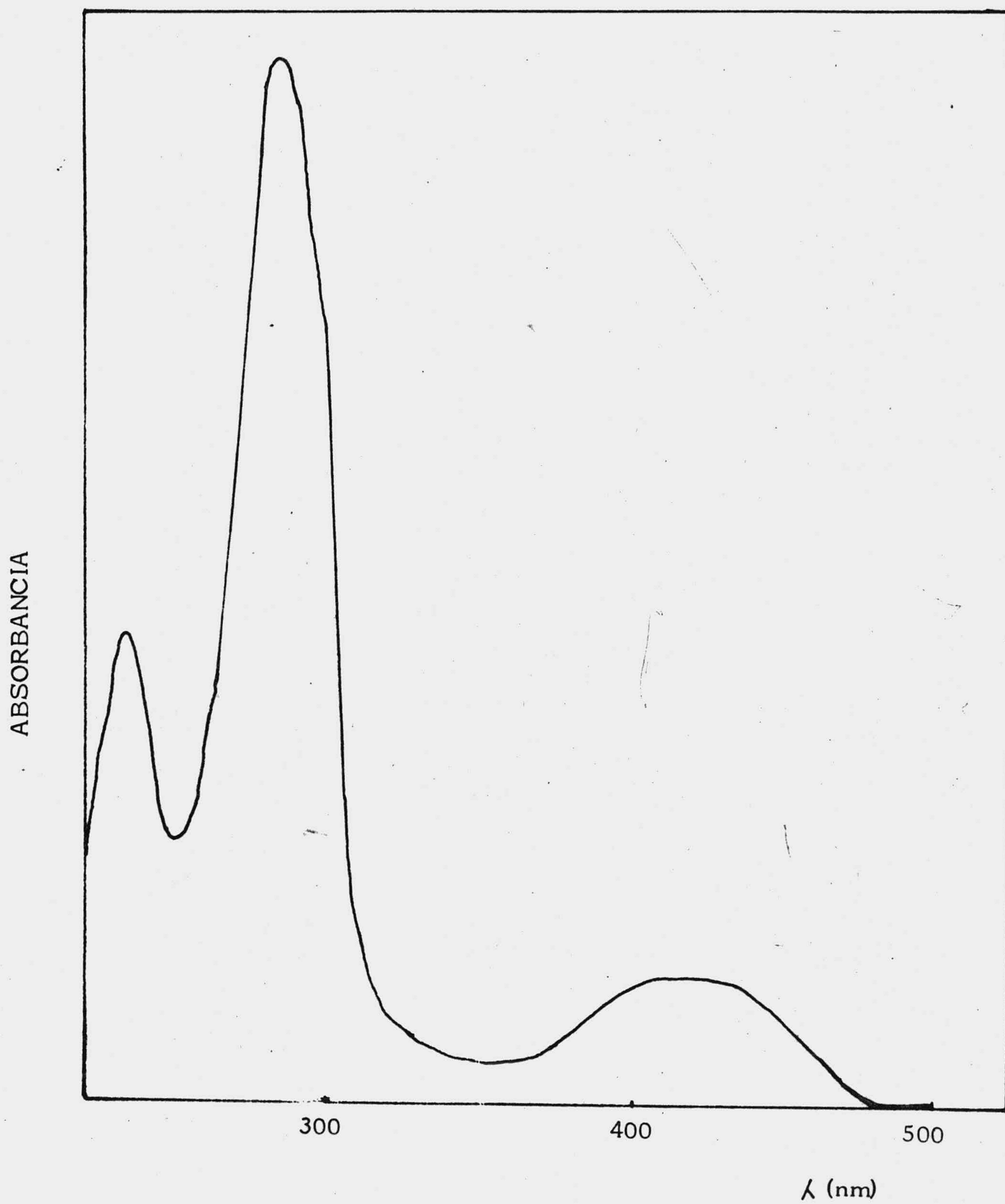


Fig. 4 .- Espectro UV y V de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 7,90.

3.2.2. Polarografía convencional del 2,6-bis(morfolino)-4-  
[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metil-amino]-pirimido [5,4 d] pirimidina, (I).

3.2.2.1. Polarogramas a distintos valores de pH.

Dada la poca solubilidad de esta sustancia en agua, se ha preparado una disolución madre  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M del derivado pirimidopirimidínico en etanol. Se han tomado 2 ml de esta disolución completando hasta 25 ml con los siguientes tampones: citrico-fosfato disódico; fosfato monopotásico-fosfato dipotásico y glicina en cloruro sódico-hidróxido sódico, abarcando así un margen de pH de 2,35 a 11,80 y resultando una concentración final de estudio de  $4 \cdot 10^{-5}$  M. Los polarogramas correspondientes a estas disoluciones se encuentran en las fig. 5-10.

En las fig. 11, 12, 13 se presentan los polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de la sustancia (I) en tampón Britton-Robinson. En este caso se ha partido de una disolución madre  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M de la sustancia en Britton-Robinson de reserva. Los valores de pH en esta ocasión están comprendidos entre 1,85 y 11,20.

En las tablas I y II se muestran los valores de  $i_d$  y  $E_{1/2}$  correspondientes a las ondas polarográficas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (I) a distintos valores de pH en los medios que se indican.

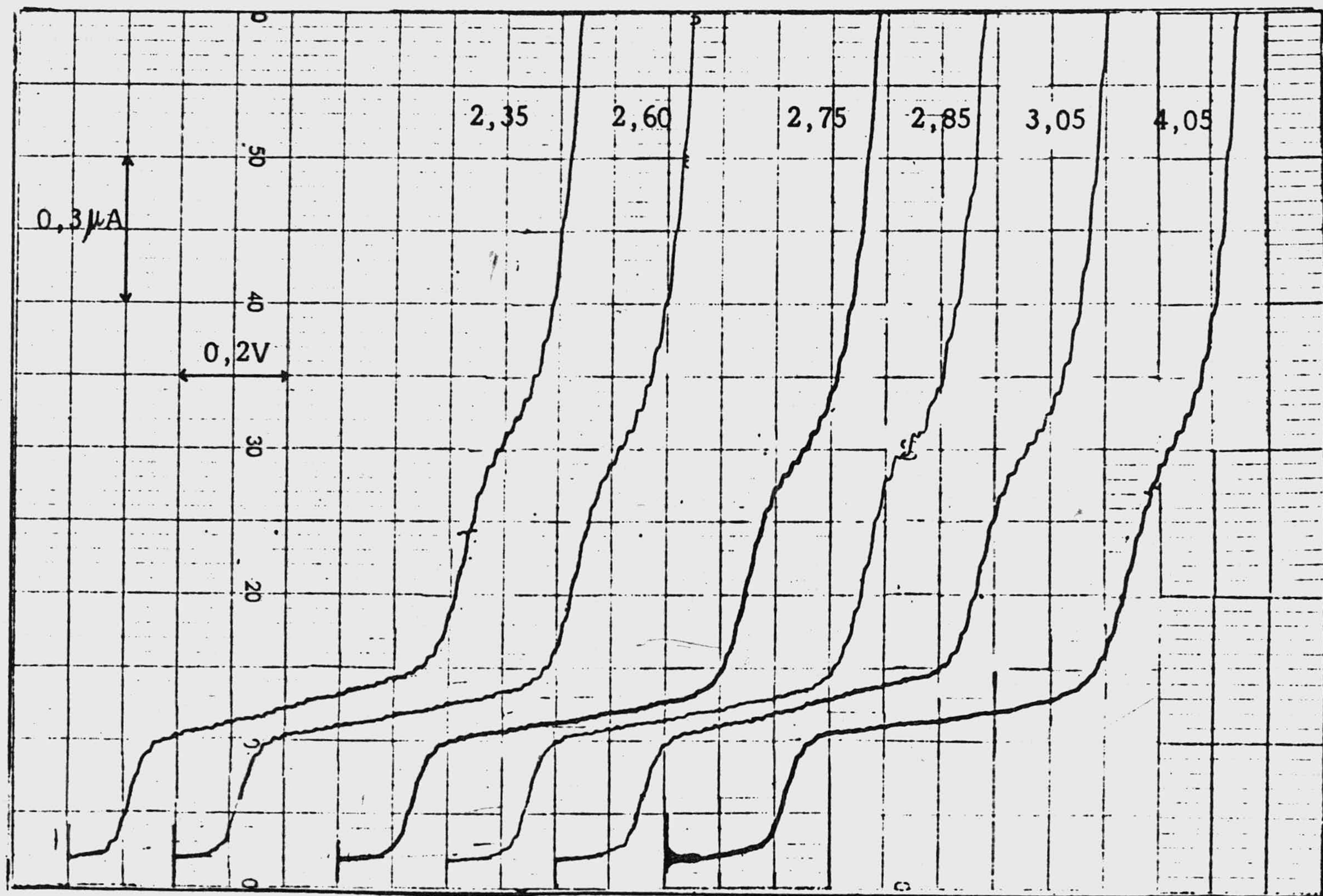


Fig. 5 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador cítrico-fosfato a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4V$ .  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .

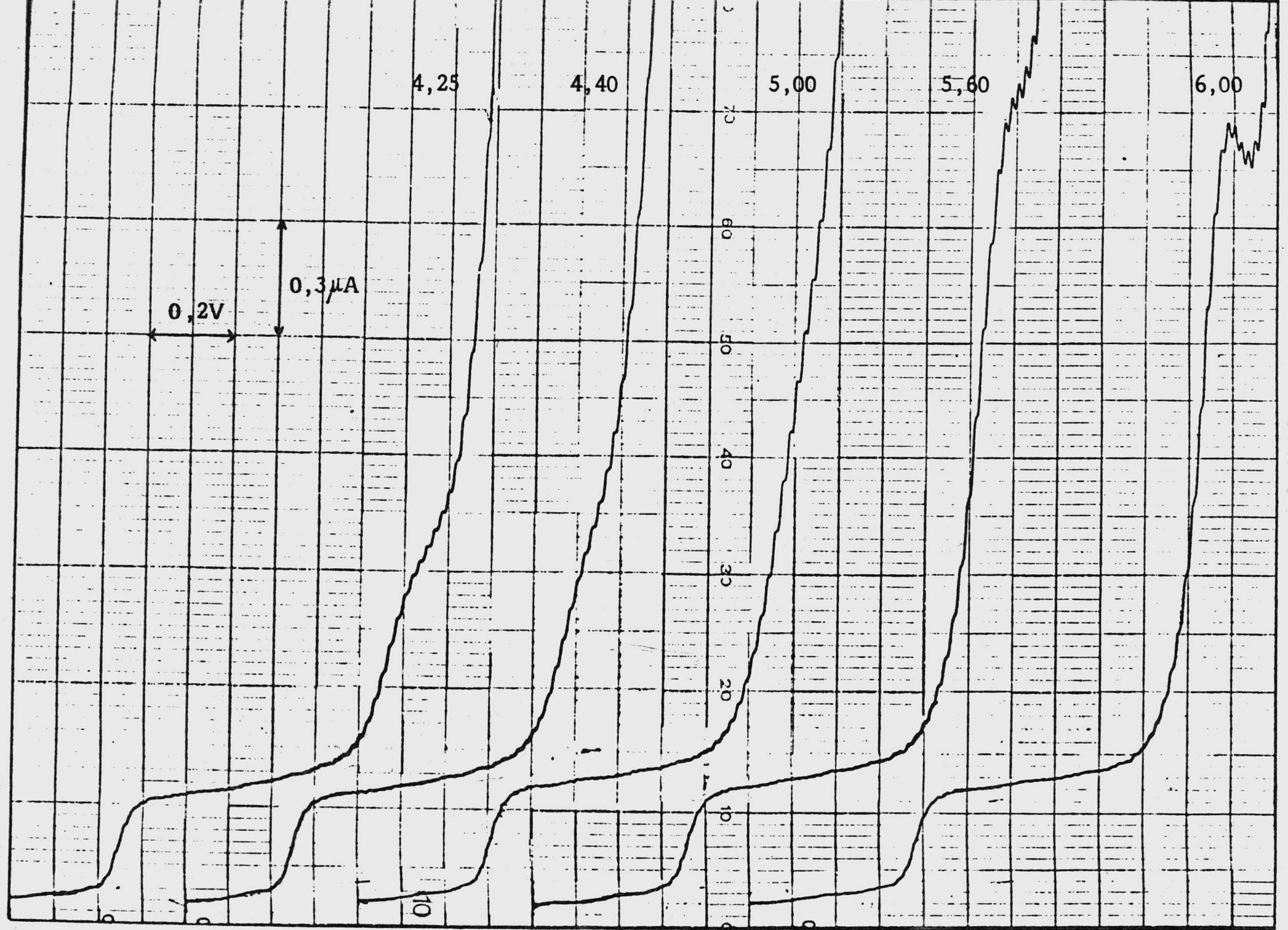


Fig. 6 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador cítrico-fosfato a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4$ V.  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

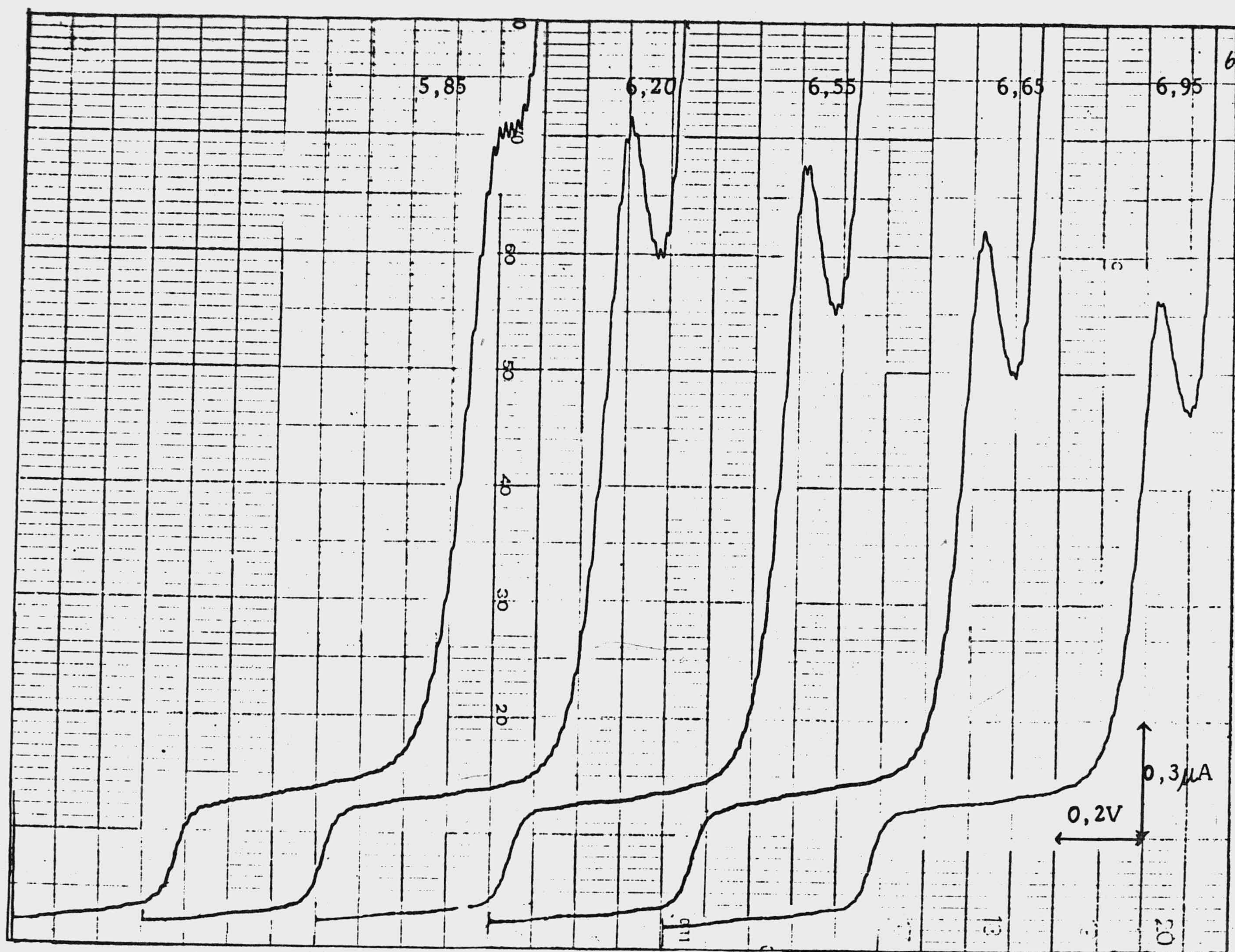


Fig. 7 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador de fosfato a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4V$ .  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .

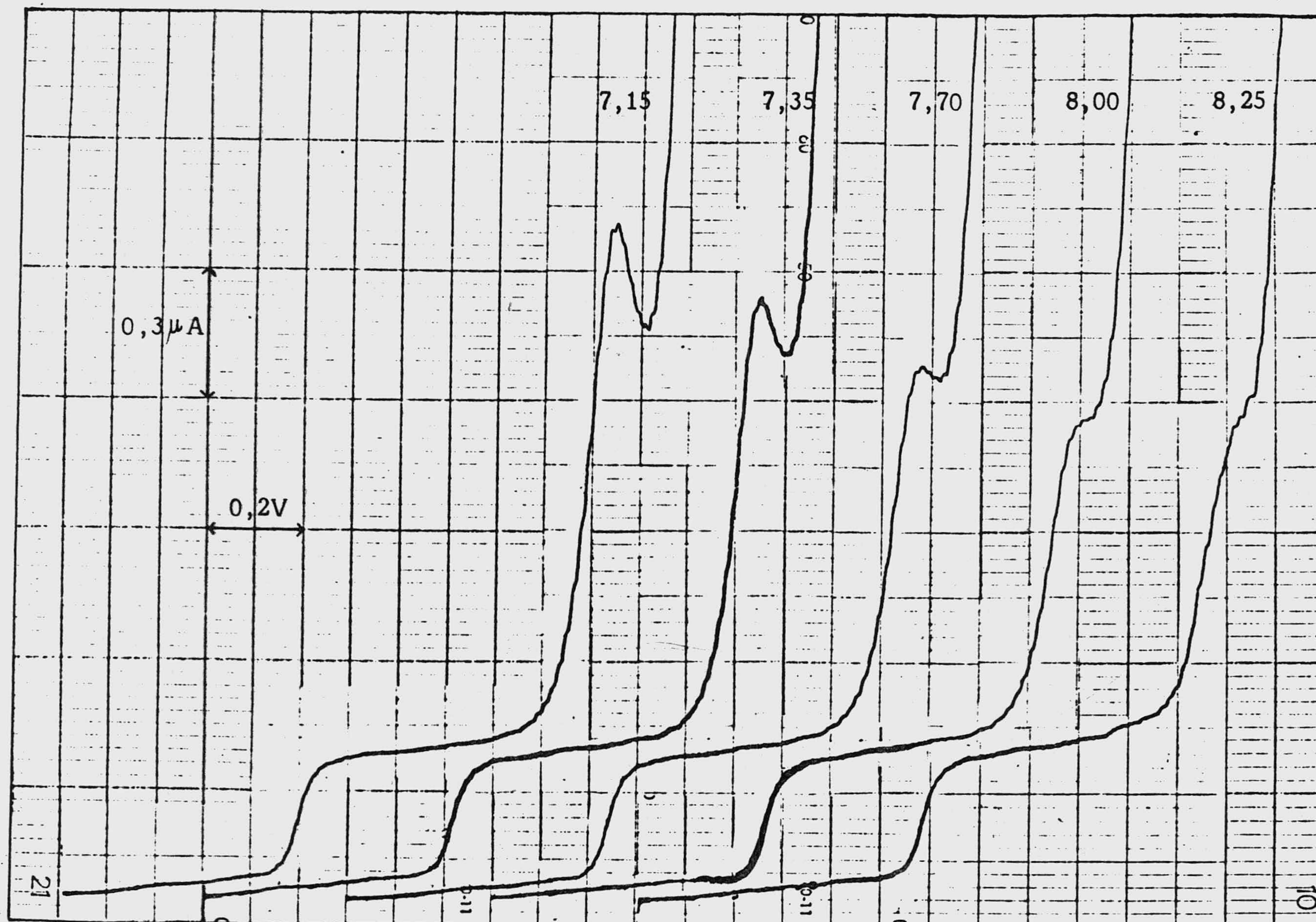


Fig. 8 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador de fosfato a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4V$ .  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .



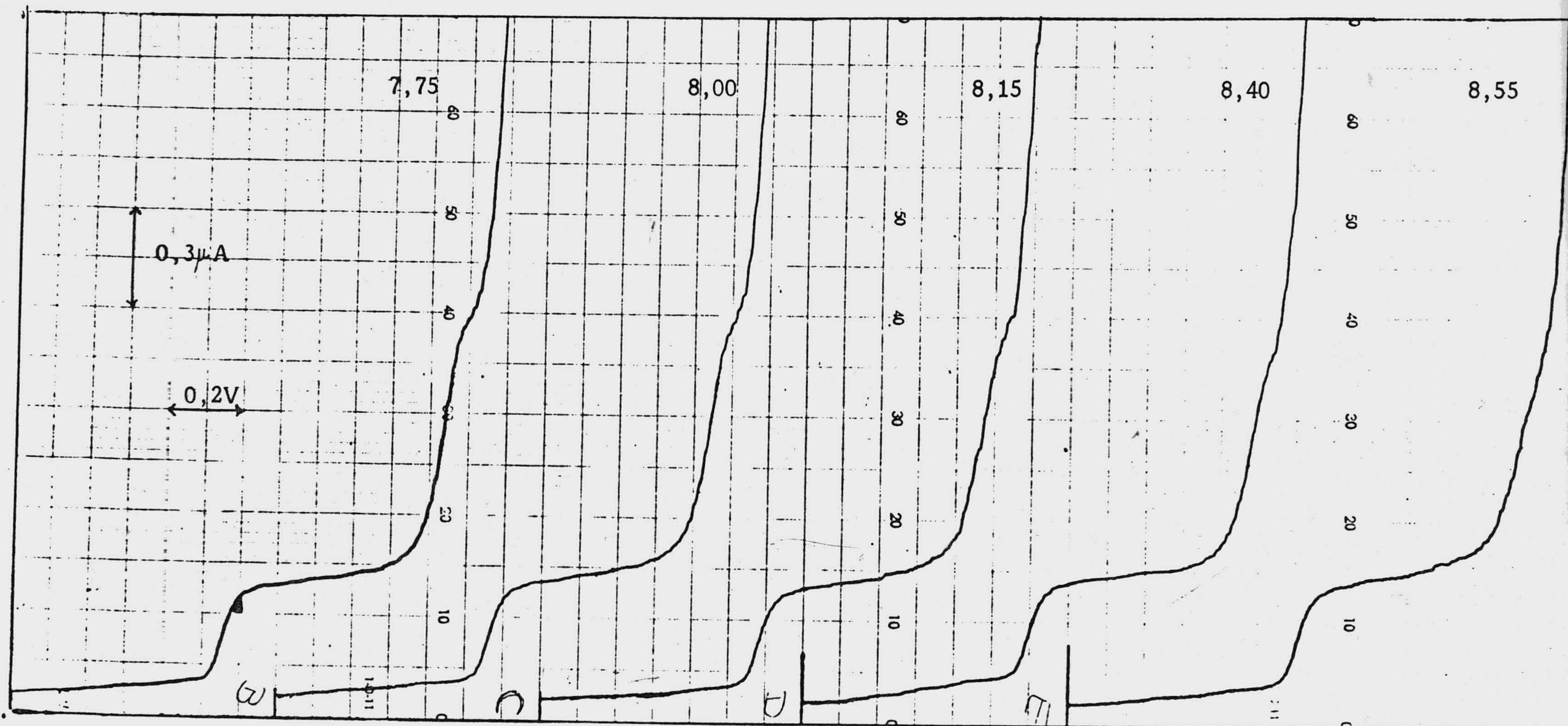


Fig. 9 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador de glicina en ClNa - NaOH a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4\text{V}$ .  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}\text{C}$

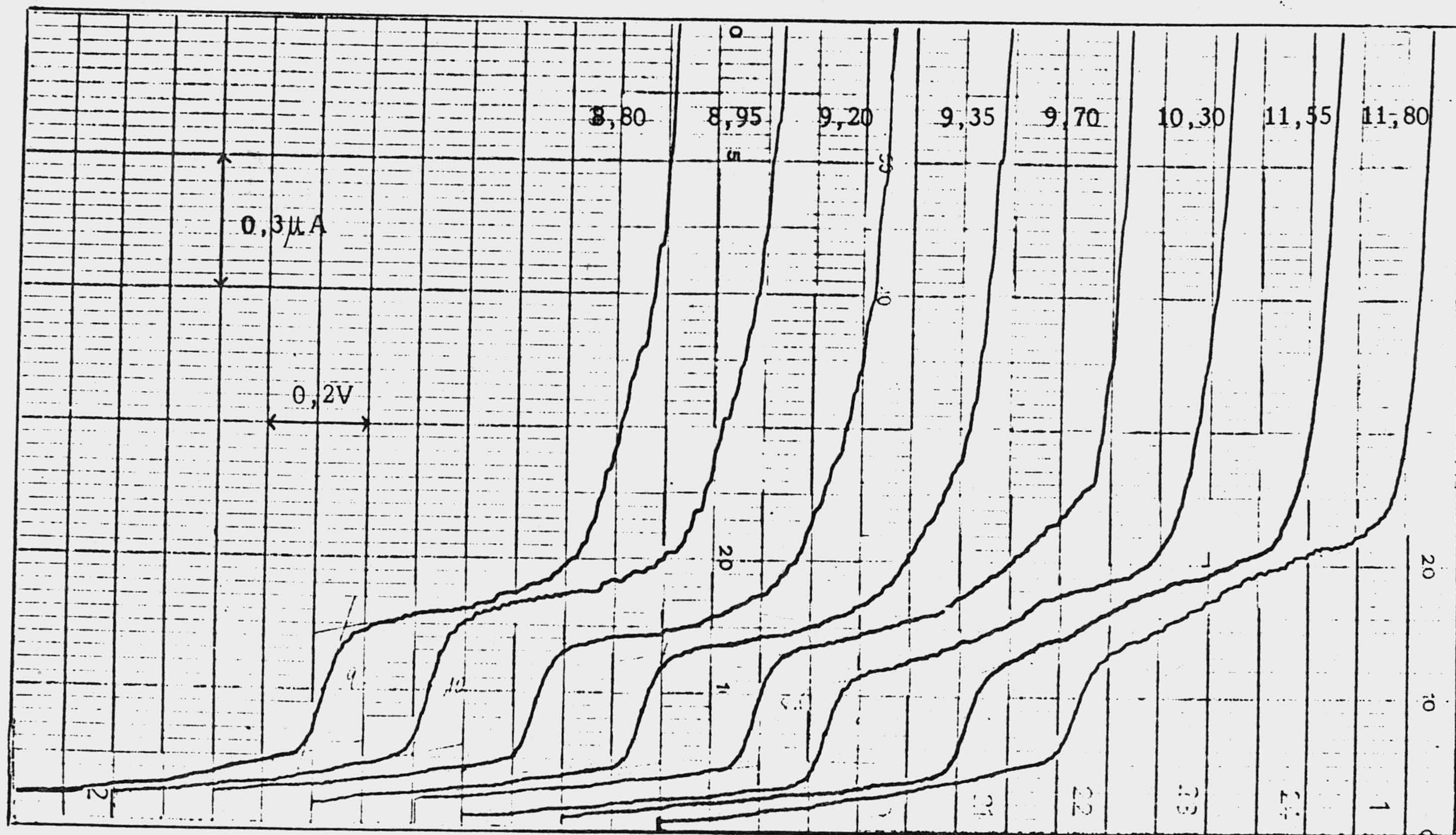


Fig. 10 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador de glicina en ClNa - NaOH a diferentes valores de pH. Origen -0,4 V. h = 66 cm. T = 25°C.

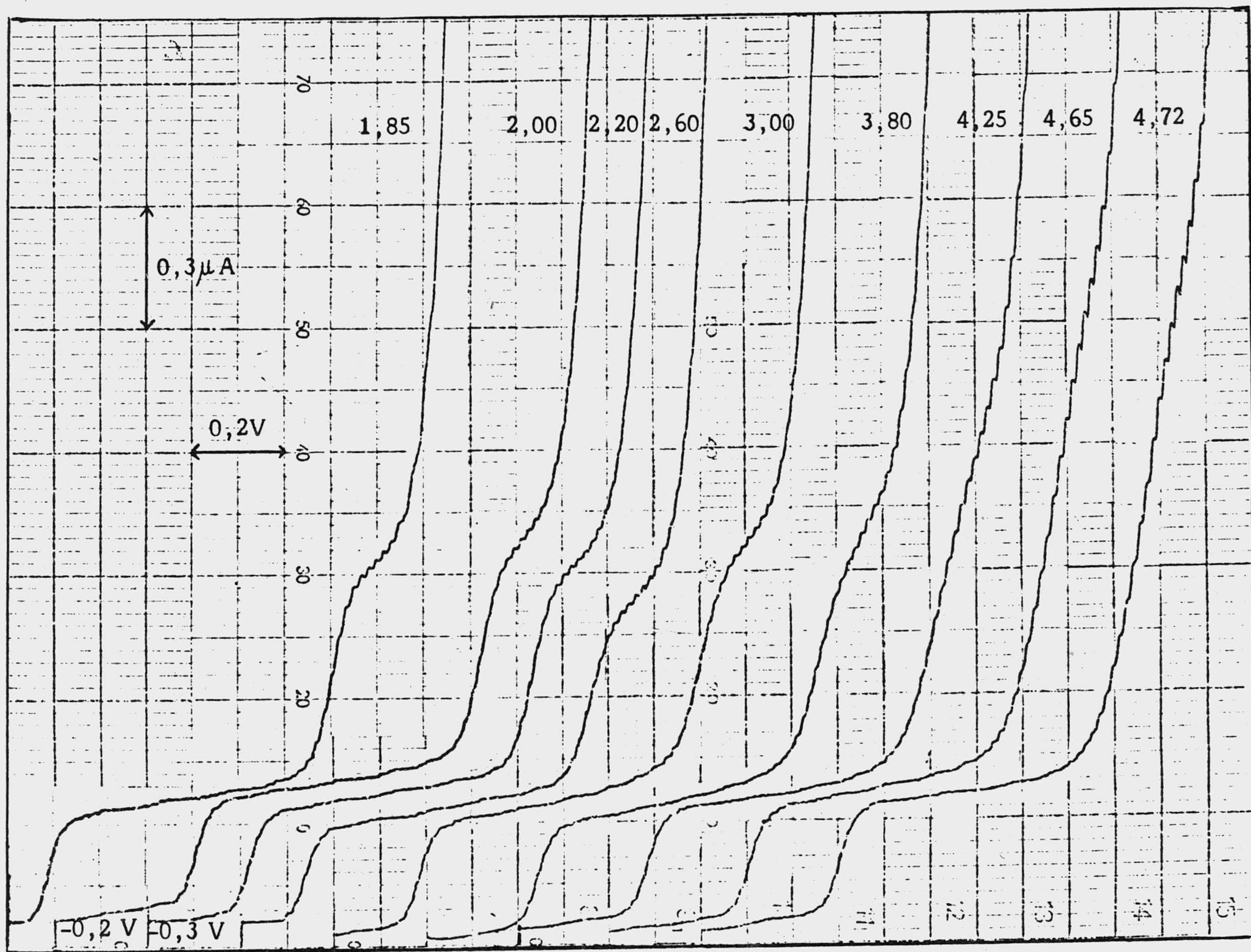


Fig. 11 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador de Britton-Robinson a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4$  V.  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

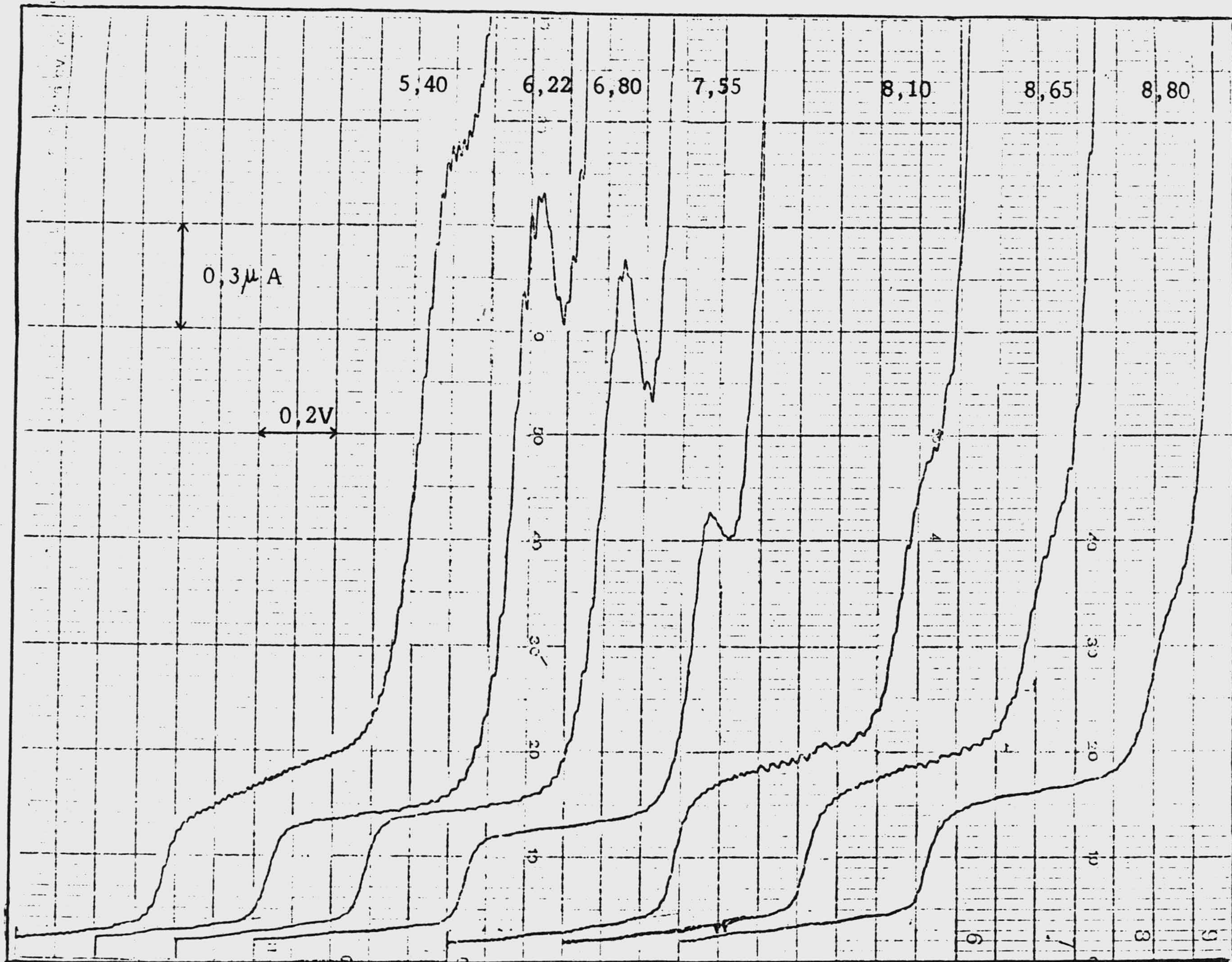


Fig. 12 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ) en amortiguador de Britton-Robinson a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4$  V.  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

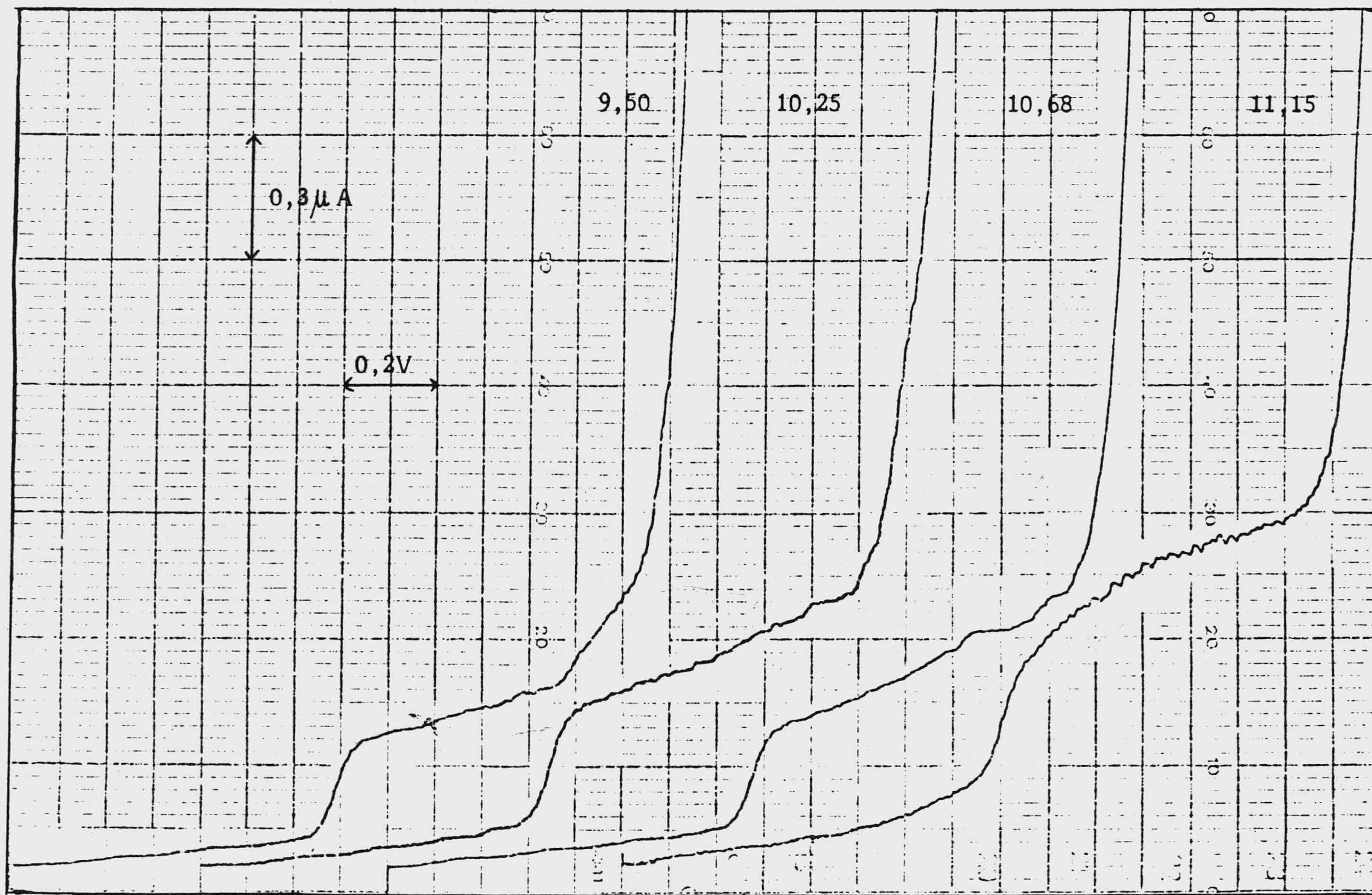


Fig. 13 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5} M$  de ( I ) en amortiguador de Britton-Robinson a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4V$ .  $h = 66 \text{ cm}$ .  $T = 25^{\circ}C$ .

TABLA I

Valores de  $i_d$  y  $E_{\frac{1}{2}}$  correspondientes a las ondas polarográficas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ), a distintos valores de pH, en los medios que se indican. Origen  $-0,4$ V.  $h = 66$  cm.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Amortiguador cítrico 0,1M-fosfato disódico 0,2M.

pH	$i_{d_1}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{d_2}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{\frac{1}{2}(1)}$ (V)	$-E_{\frac{1}{2}(2)}$ (V)
2,35	0,225	0,390	0,515	1,115
2,60	0,225	0,390	0,520	1,130
2,75	0,232	0,390	0,540	1,145
2,85	0,232	0,390	0,550	1,160
3,05	0,225	0,390	0,560	1,170
4,05	0,217	0,397	0,620	1,230
4,25	0,217	0,397	0,640	1,250
4,40	0,225	0,600(*)	0,655	1,265 (*)
5,00	0,232	1,050(*)	0,710	1,350 (*)
5,60	0,240	1,620	0,755	1,410
6,00	0,232	1,560(max)	0,785	1,425

(\*) Valores determinados a partir del establecimiento visual del punto de inflexión.

Amortiguador  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  0,066M- $\text{PO}_4\text{HK}_2$  0,066 M.

pH	$i_{d_1}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{d_2}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{\frac{1}{2}(1)}$ (V)	$-E_{\frac{1}{2}(2)}$ (V)
5,85	0,240	1,605	0,780	1,420
6,20	0,240	1,350	0,815	1,430
6,55	0,240	1,200	0,850	1,445
6,65	0,240	1,050	0,870	1,460
6,95	0,240	0,960	0,875	1,465
7,15	0,240	0,900	0,900	1,475
7,35	0,240	0,840	0,920	1,490
7,70	0,240	0,810	0,940	1,510
8,00	0,240	0,690	0,965	1,530
8,25	0,240	0,690	0,985	1,550

Amortiguador glicina 0,1 M en  $\text{ClNa}$  0,1 N y  $\text{NaOH}$  0,1 N.

7,75	0,240	0,690	0,955	1,525
8,00	0,262	0,630	0,965	1,530
8,15	0,262	0,600	0,985	1,550
8,40	0,255	0,570	1,000	1,570
8,55	0,270	0,570	1,010	1,580
8,80	0,285	---	1,020	---
8,95	0,315	---	1,030	---
9,20	0,255	---	1,040	---
9,35	0,255	---	1,060	---
9,70	0,255	---	1,085	---
10,30	0,240	---	1,130	---
11,55	0,240	---	1,220	---
11,80	0,240	---	1,240	---

TABLA II

Valores de  $i_d$  y  $E_{\frac{1}{2}}$  correspondientes a las ondas polarográficas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ), a distintos valores de pH, en medio Britton-Robinson. Origen  $-0,4$  V.  $h = 66$  cm.  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $D = 6$ .  $s.c. = 3 \mu\text{A}$ .  $v = 4$  cm/m.

pH	$i_{d_1}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{d_2}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{\frac{1}{2}(1)}$ (V)	$-E_{\frac{1}{2}(2)}$ (V)
1,85	0,255	0,490	0,490	1,100
2,00	0,240	0,500	0,500	1,120
2,20	0,240	0,520	0,520	1,130
2,60	0,225	0,375	0,540	1,150
3,00	0,240	0,450	0,585	1,190
3,80	0,255	0,435	0,640	1,250
4,25	0,255	0,450	0,680	1,285
4,65	0,255	0,600(*)	0,700	1,320 (*)
4,72	0,255	0,750(*)	0,710	1,330 (*)
5,40	0,255	1,620	0,770	1,415
6,22	0,270	1,350	0,835	1,440
6,80	0,270	1,100	0,880	1,470
7,55	0,240	0,750	0,940	1,520
8,10	0,360	0,690	0,985	1,540
8,65	0,330	0,510	1,020	1,570
8,80	0,270	- ---	1,030	- ---
9,50	0,240	- ---	1,080	- ---
10,25	0,255	- ---	1,140	- ---
10,68	0,240	- ---	1,170	- ---
11,15	0,270	- ---	1,210	- ---

(\*) Valores determinados a partir del establecimiento visual del punto de inflexión.



En las fig. 14,15,16 y 17 se han representado los valores de los potenciales de semionda correspondientes al primero y segundo paso de reducción frente a la concentración protónica del medio para las disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M correspondientes a las dos series de tampones empleados.

La dependencia de las alturas de onda para el primero y segundo paso de reducción con el pH de disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M se presentan en las fig. 18-21.

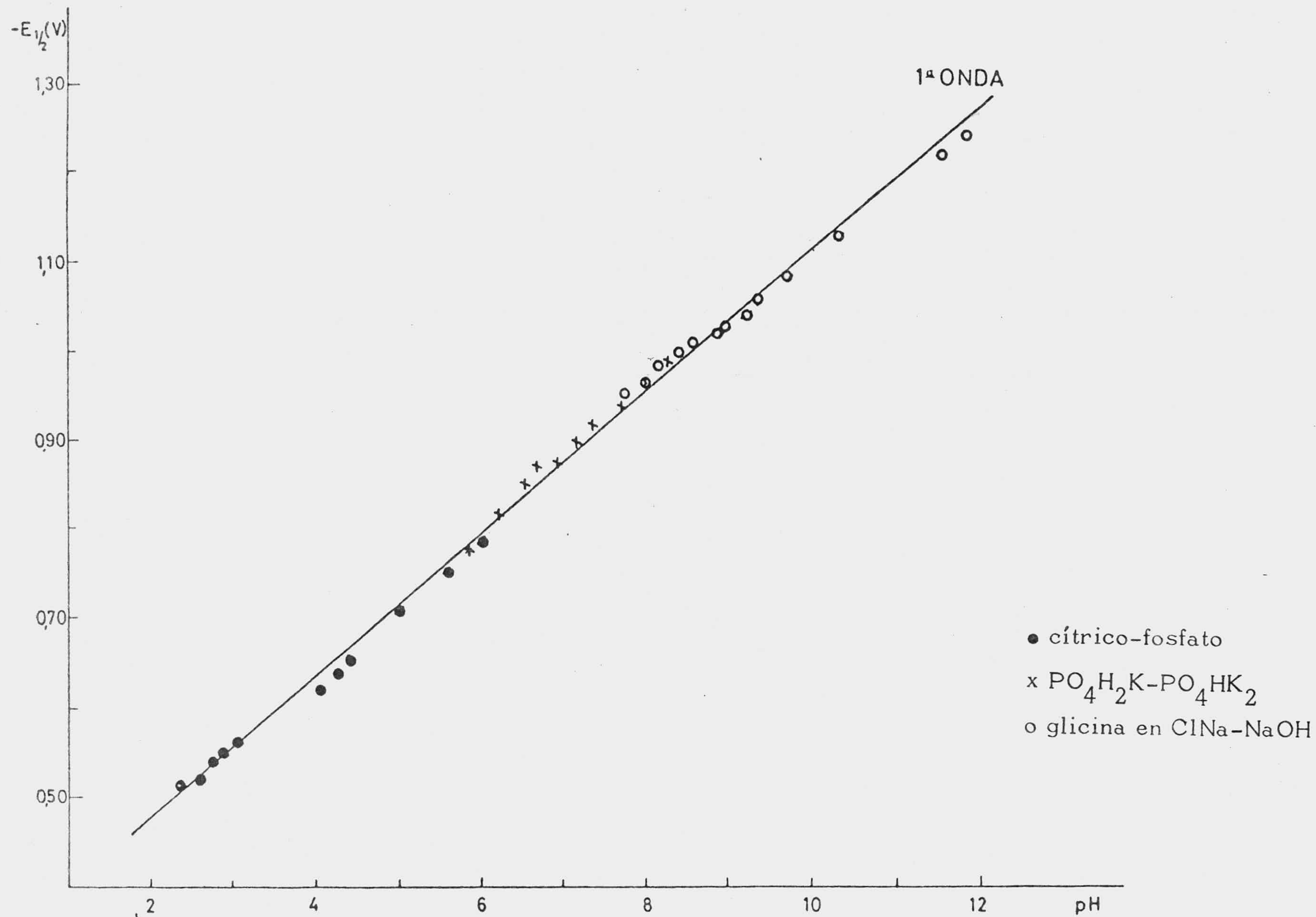


Fig. 14 .- Variación del potencial de semionda con el pH para el primer paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  de (I), en los amortiguadores que se indican en la tabla I.

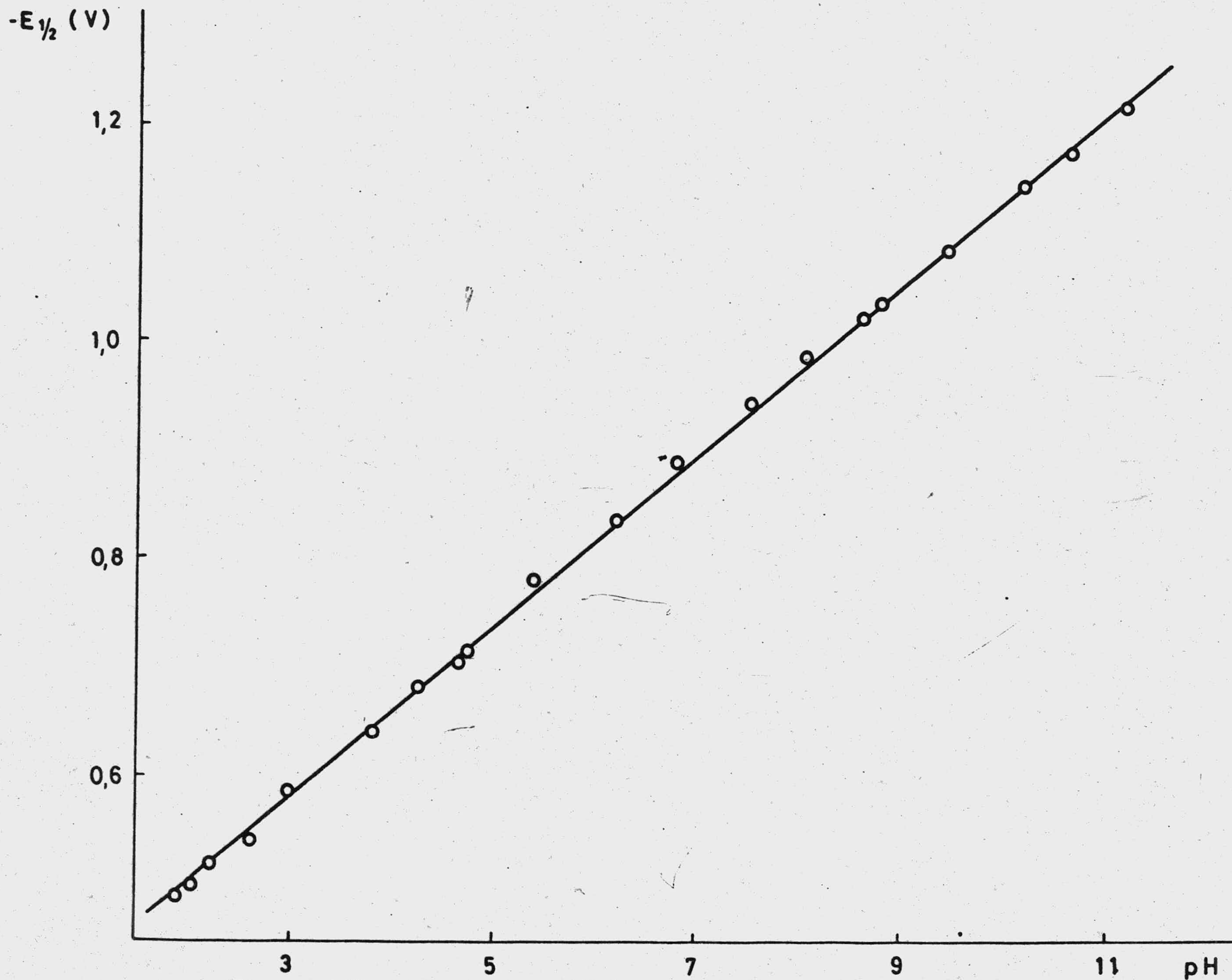


Fig. 15 .- Variación del potencial de semionda con el pH para el primer paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ), en amortiguador de B-R.

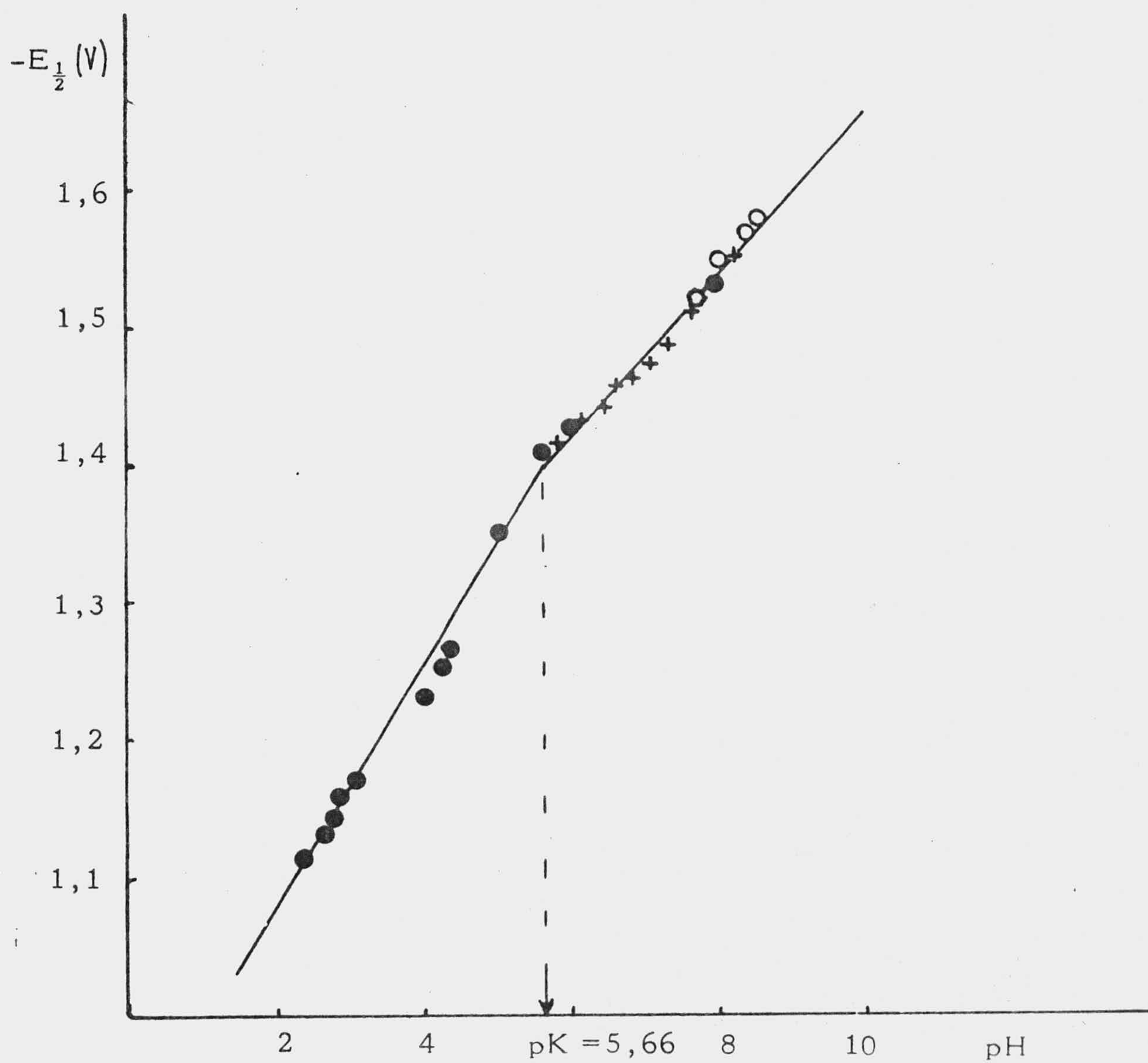


Fig. 16.- Variación del potencial de semionda con el pH para el segundo paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (I), en los amortiguadores que se indican en la tabla I.

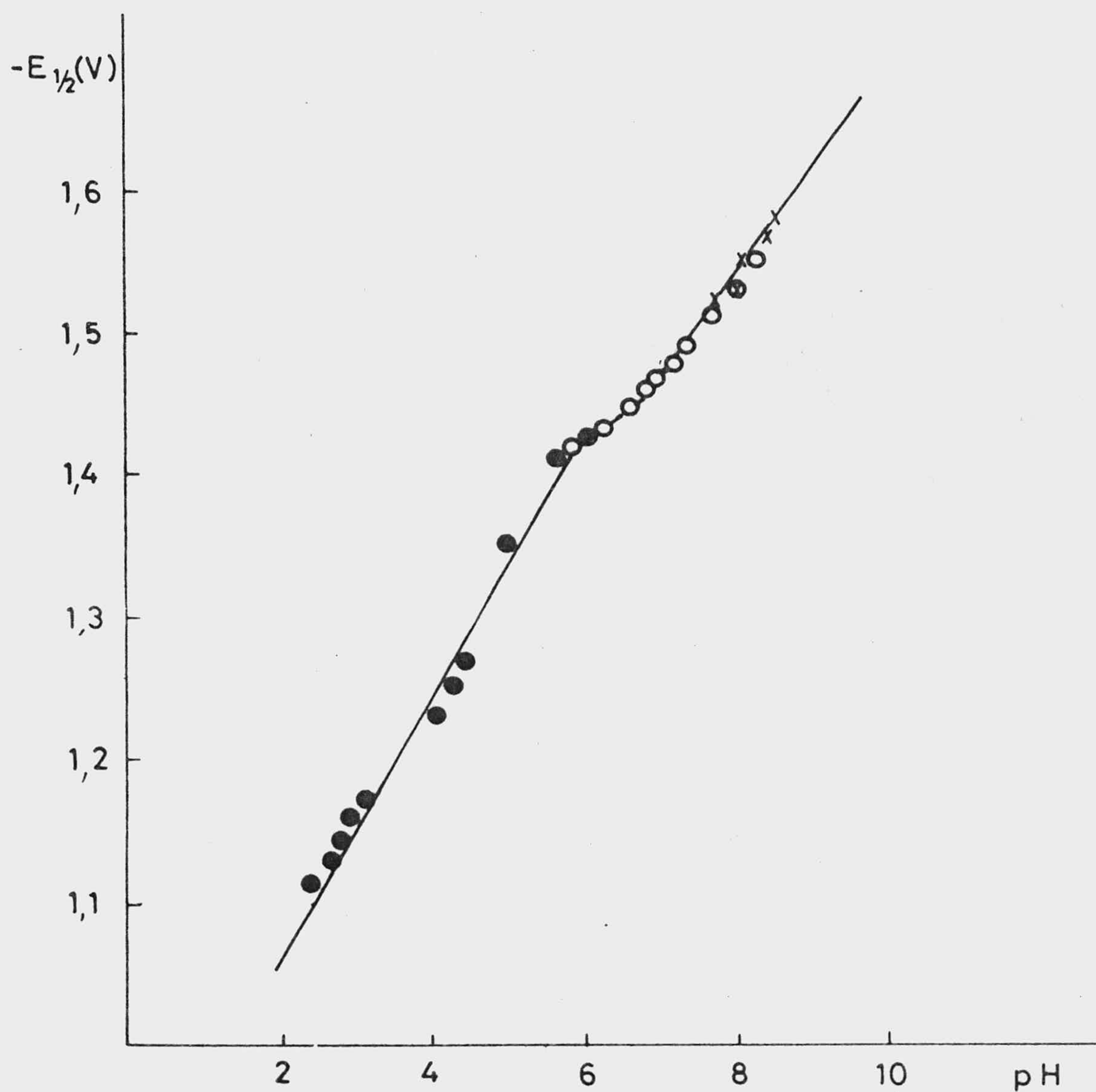


Fig. 16 bis.- Variación del potencial de semionda con el pH para el segundo paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de ( I ), en los amortiguadores que se indican en la tabla I.

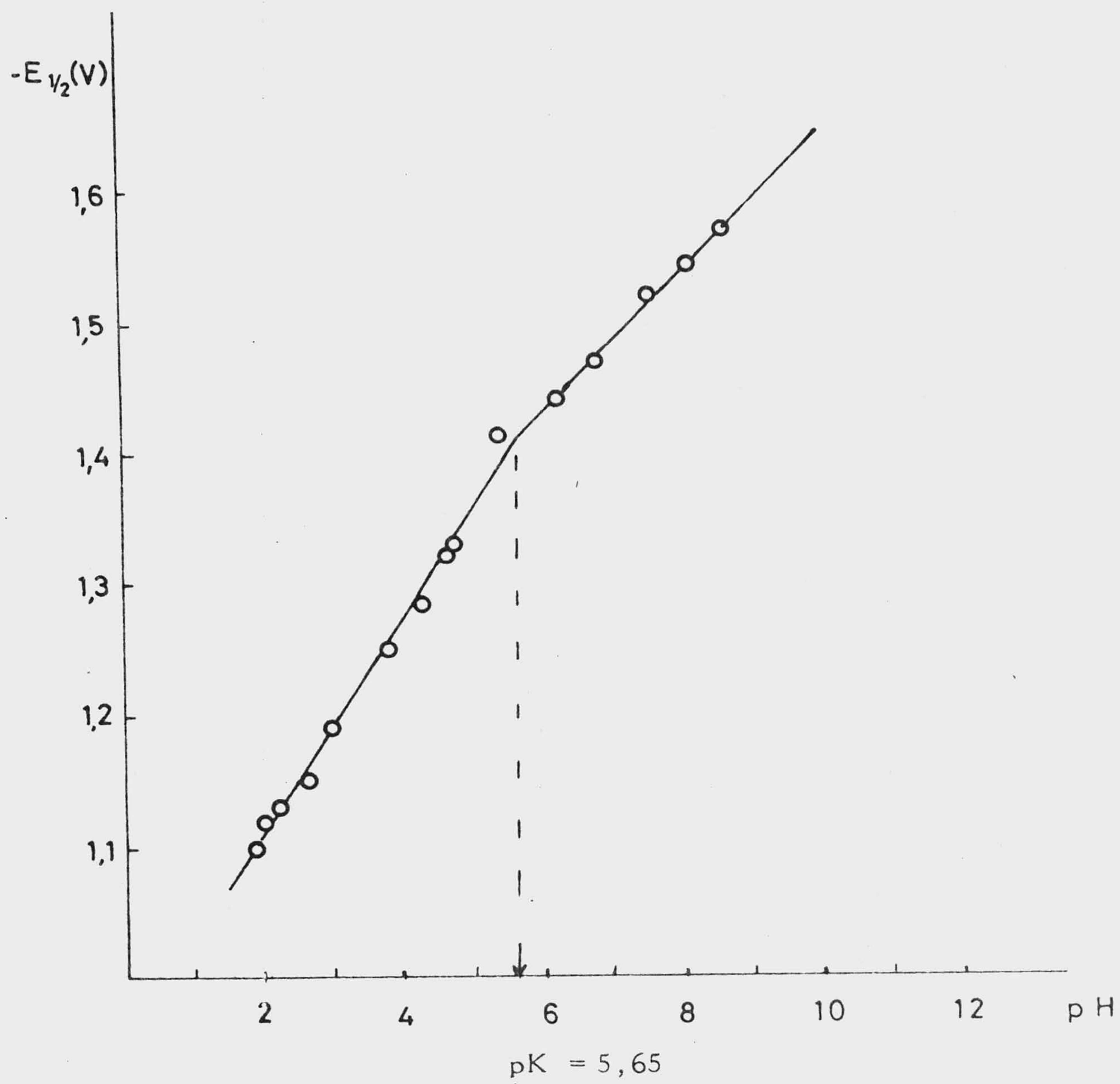


Fig. 17 .- Variación del potencial de semionda con el pH para el segundo paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5} M$  de ( I ), en amortiguador de B-R.

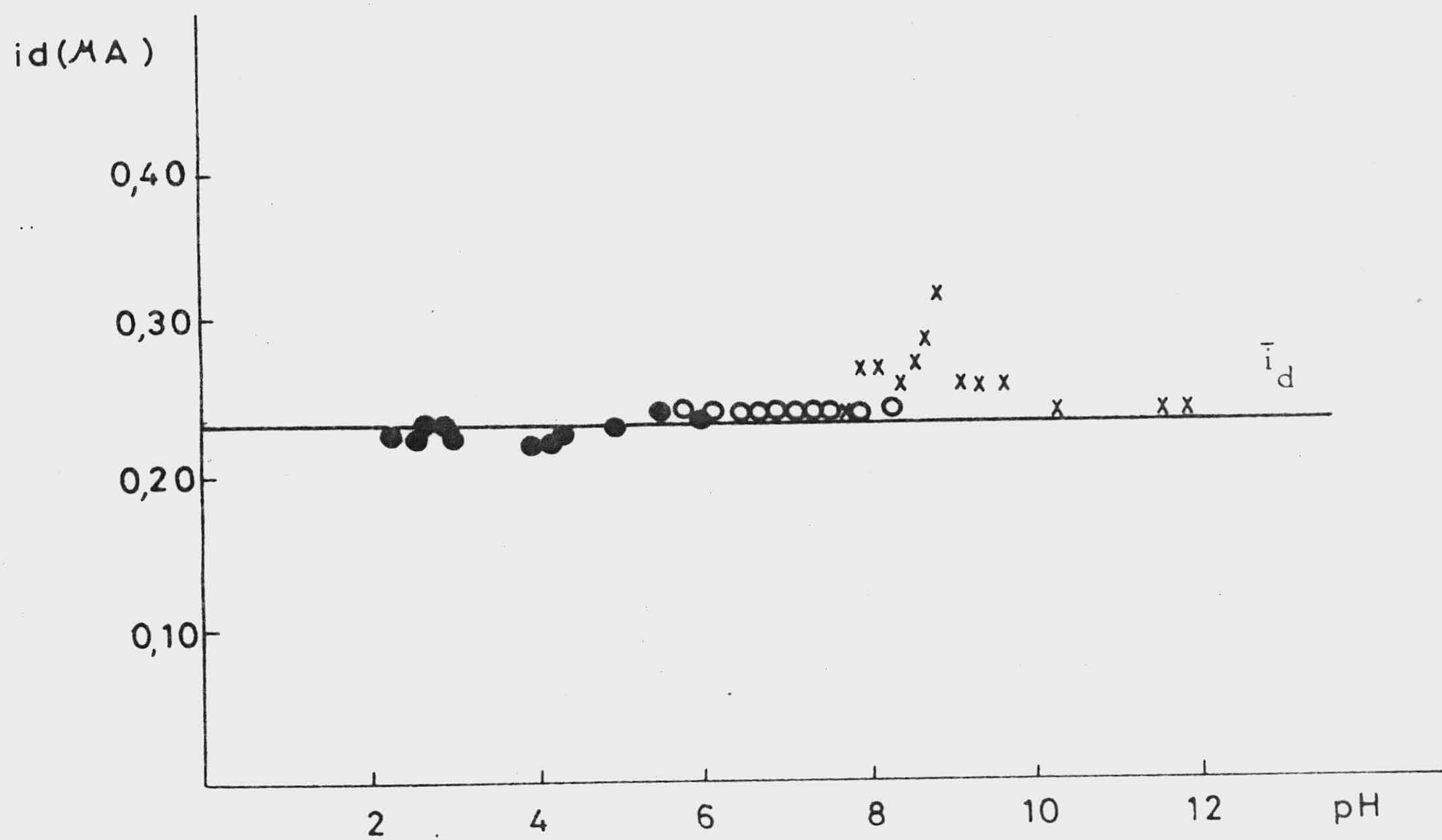


Fig. 18 .- Dependencia de la intensidad con el pH para la primera onda de disoluciones de ( I )  $4 \cdot 10^{-5}$  M, en los amortiguadores que se indican en la tabla I.

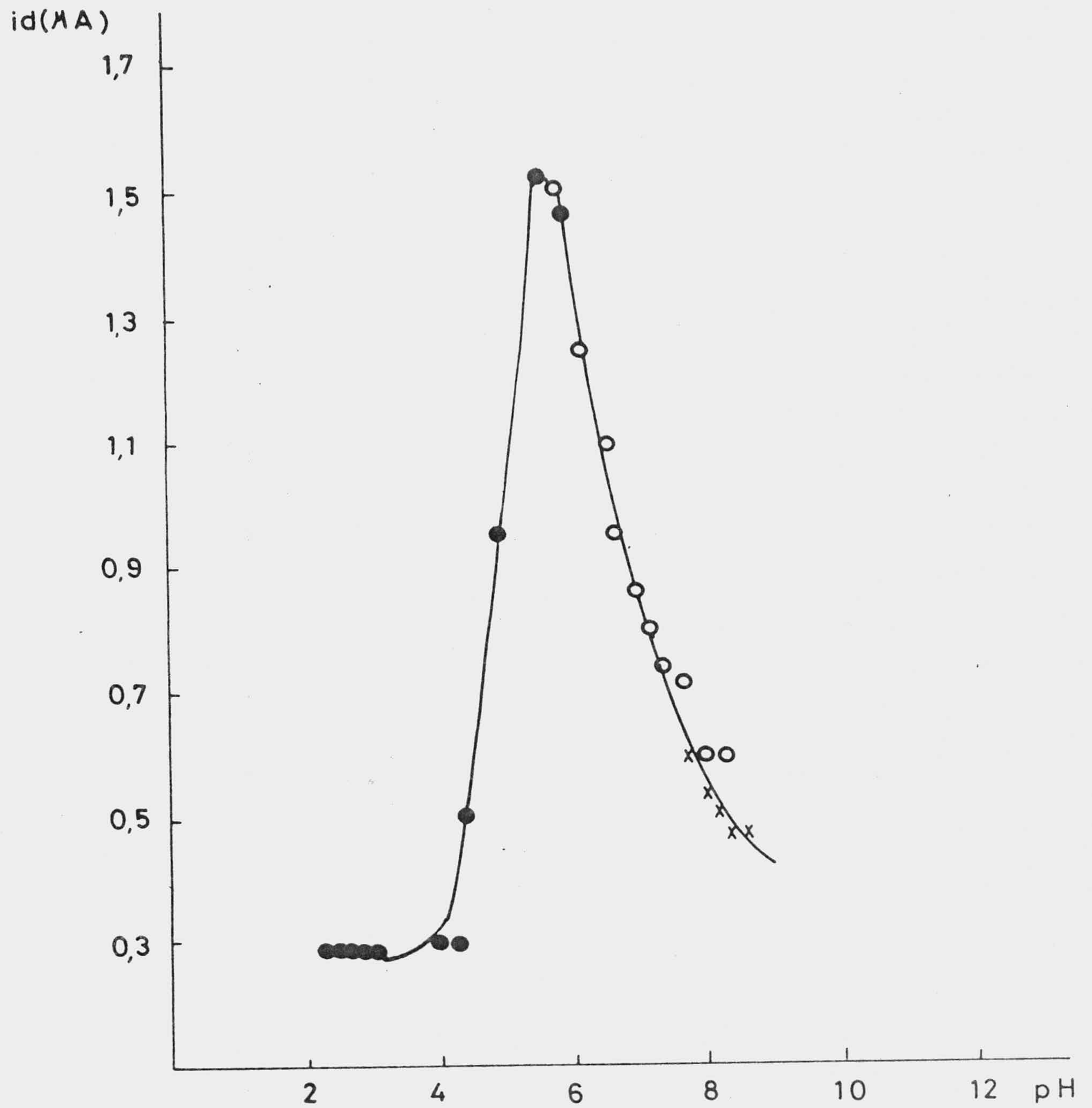


Fig.19 .- Dependencia de la intensidad con el pH para la segunda onda de disoluciones de ( I )  $4 \cdot 10^{-5}$  M, en los amortiguadores que se indican en la tabla I.



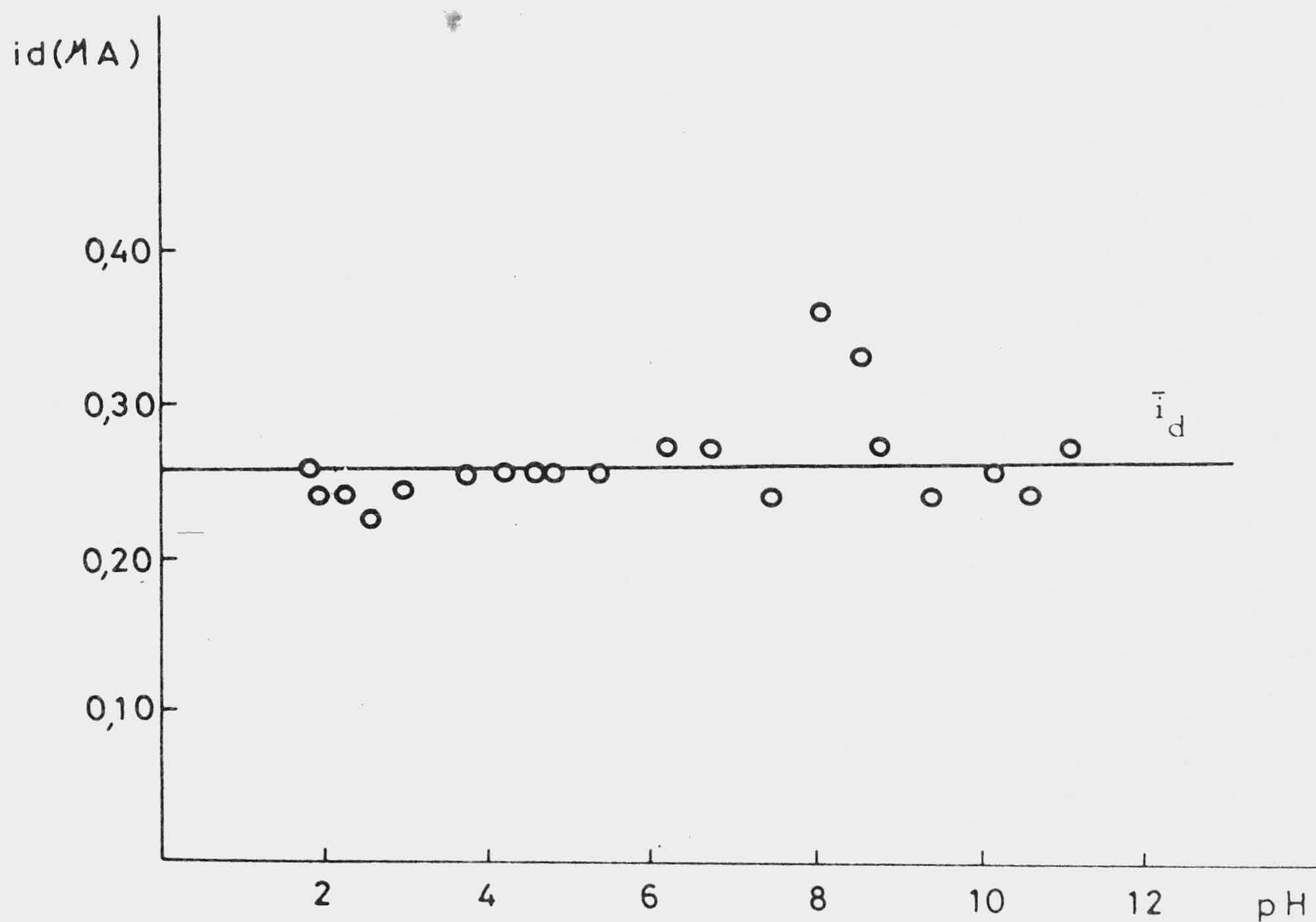


Fig. 20 .- Dependencia de la intensidad con el pH para la primera onda de disoluciones de ( I )  $4 \cdot 10^{-5}$  M, en amortiguador B-R.

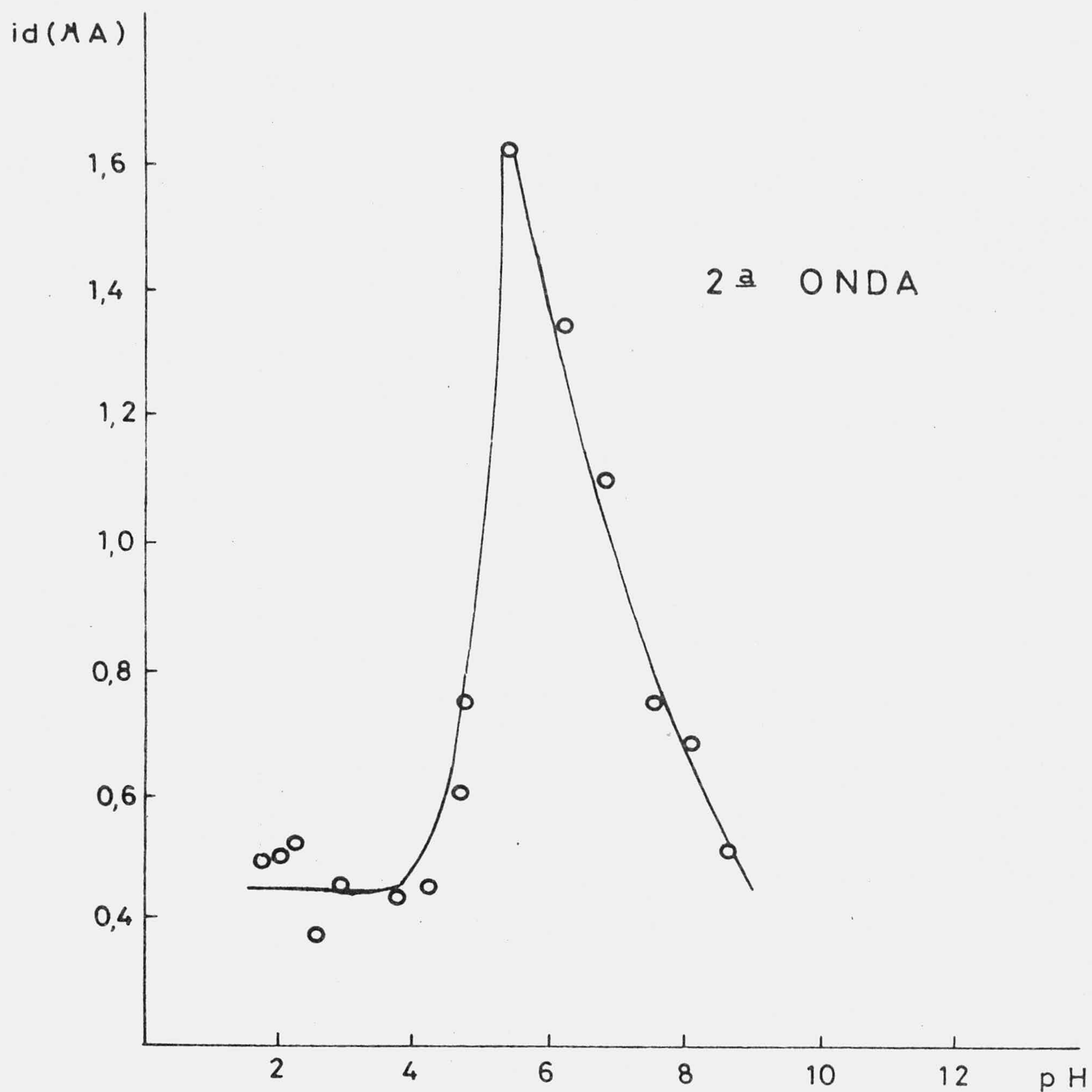


Fig. 21 .- Dependencia de la intensidad con el pH para la segunda onda de disoluciones de ( I )  $4 \cdot 10^{-5}$  M, en amortiguador de B-R.

### 3.2.2.2. Polarogramas de disoluciones de (I) de distinta concentración.

En las fig.22,23 y 24 se presenta los polarogramas correspondientes a disoluciones de (I) de concentraciones comprendidas entre los valores  $2 \cdot 10^{-4}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  M y  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  M, en amortiguador Britton-Robinson, de pH = 1,85.

Los valores de las alturas de onda y potenciales de semionda se muestran en las tablas III y IV.

La dependencia de las intensidades con la concentración, para las dos ondas de reducción se recogen en las fig. 25 y 26.

Las alturas de onda, en los polarogramas en que aparecen máximos se han evaluado según se indica en el trabajo de H.H. G. Jellinek and J.R. Urwin ( 47 ).

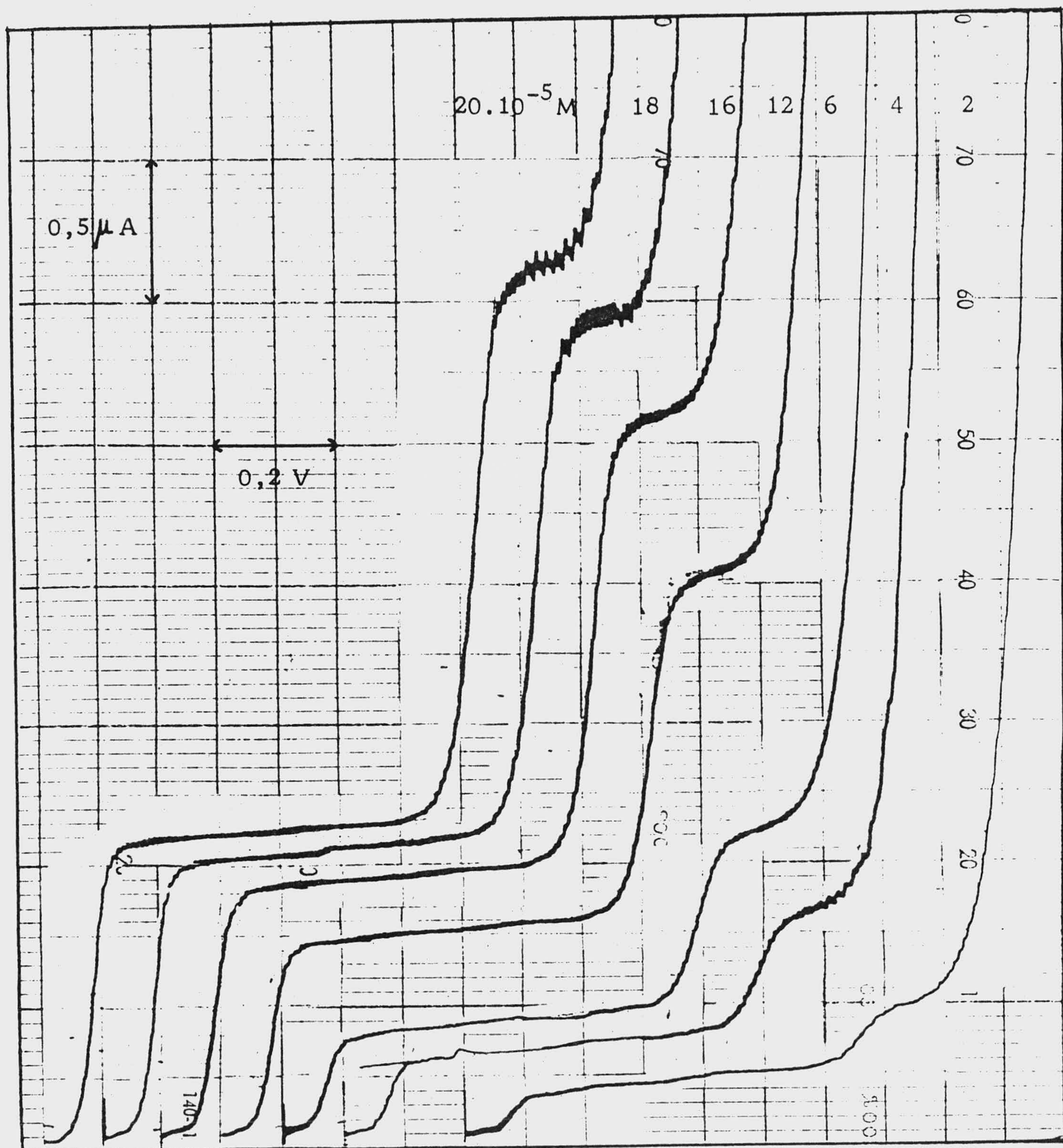


Fig. 22.- Polarogramas de disoluciones de (I) de diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson, pH = 1,85. Origen  $-0,4V$ ;  $h = 66 \text{ cm}$ ;  $T=25^{\circ}C$ .

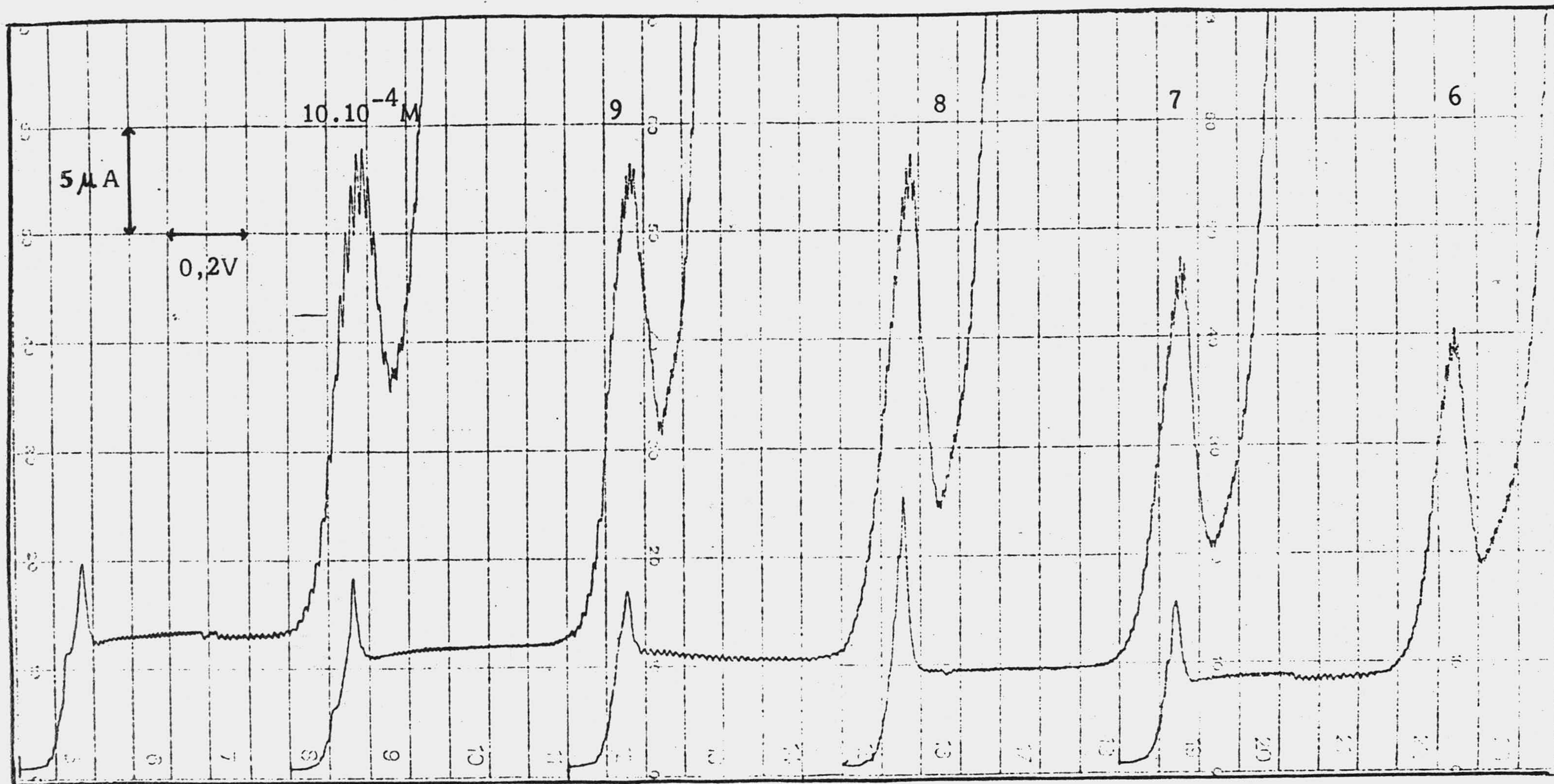


Fig. 23.- Polarogramas de disoluciones de (I) de diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson.  $pH = 1,85$ . Origen  $-0,4V$ .  $h = 66 \text{ cm}$ .  $T = 25^{\circ}C$ .



Fig. 24.- Polarogramas de (I) de diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson.

pH = 1,85. Origen -0,4V. h = 66 cm. T = 25°C.

TABLA III

Valores de intensidad y  $E_{\frac{1}{2}}$  en las ondas polarográficas de disoluciones de ( I ) a diferentes concentraciones en - amortiguador Britton-Robinson. pH = 1,85. h = 66 cm. Origen -0,4V. T = 25°C. D = 6. s.c. = 5  $\mu$ A. v = 2 cm/m.

$c \cdot 10^5$ M	$i_{d_1}$ ( $\mu$ A)	$-E_{\frac{1}{2}(1)}$ (V)	$i_{d_2}$ ( $\mu$ A)	$-E_{\frac{1}{2}(2)}$ (V)
20	1,0375	0,485	1,9000	1,120
18	0,9375	0,490	1,7500	1,120
16	0,8250	0,490	1,5300	1,115
12	0,6375	0,485	1,1875	1,110
6	0,3250	0,475	0,5620	1,095
4	0,2250	0,475	0,3750	1,095
2	0,1250	0,475	0,2000	1,060

TABLA IV

Valores de intensidad y  $E_{\frac{1}{2}}$  en las ondas polarográficas de disoluciones de ( I ) a diferentes concentraciones en amortiguador Britton-Robinson. pH = 1,85. h = 66 cm. Origen -0,4V. T = 25°C. D = 6. s.c. = 50  $\mu$ A. v = 2cm/m.

$c \cdot 10^4$ M	$i_{d_1}$ ( $\mu$ A)	$-E_{\frac{1}{2}(1)}$ (V)	$i_{d_2}$ ( $\mu$ A)	$-E_{\frac{1}{2}(2)}$ (V)
10	6,000	0,520	11,250	1,190
9	5,500	0,520	9,500	1,180
8	5,000	0,510	6,750	1,145
7	4,250	0,505	5,500	1,140
6	3,750	0,500	5,250	1,140
5	3,125	0,500	5,000	1,140
4	2,500	0,500	3,900	1,140
3	2,000	0,495	3,500	1,135
2	1,250	0,495	2,250	1,125
1	0,500	0,495	1,250	1,120



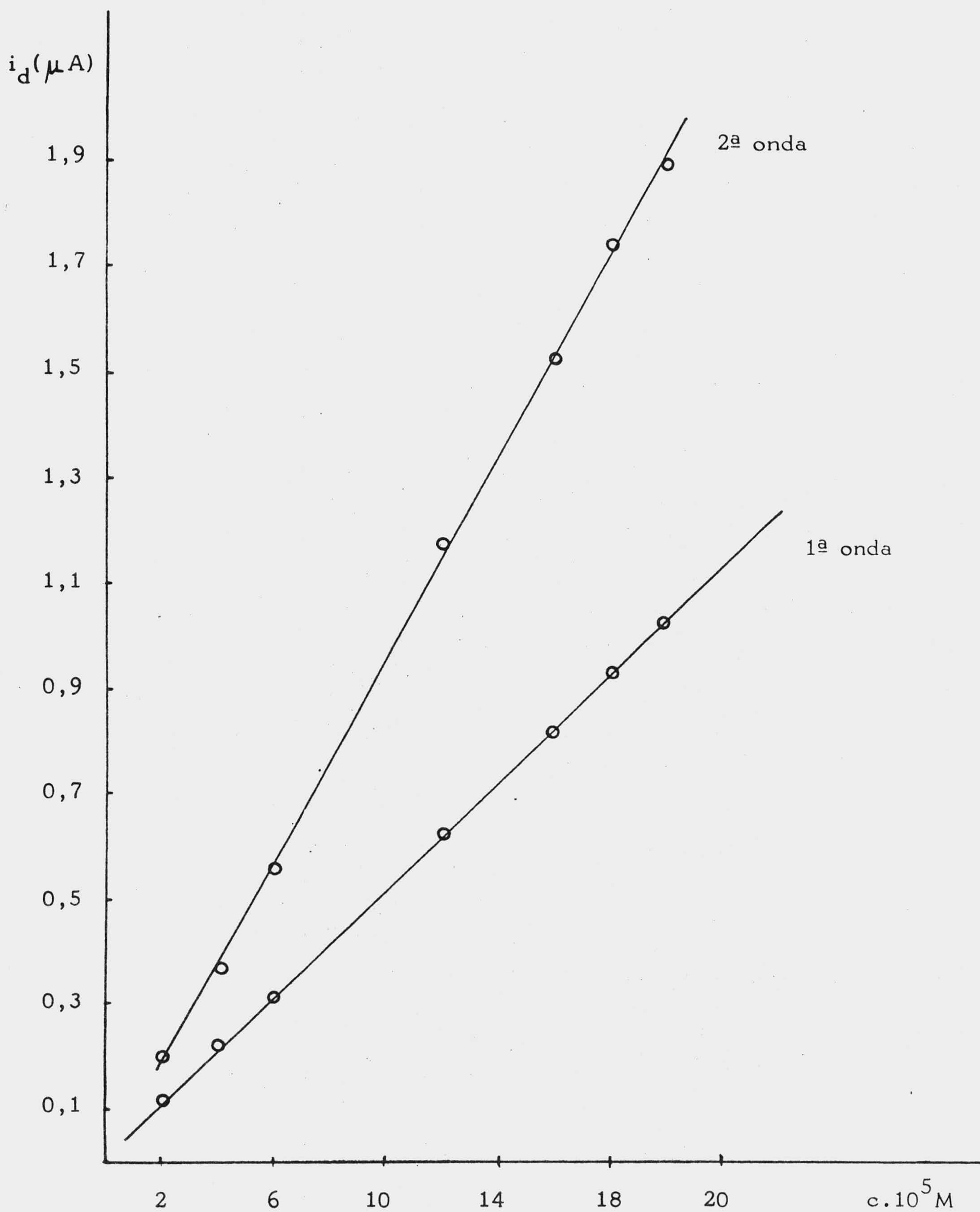


Fig. 25 .- Valores de intensidad en las ondas polarográficas de disoluciones de ( I ) a diferentes concentraciones en amortiguador de B-R.  $\text{pH} = 1,85$ .

$d(\mu A)$

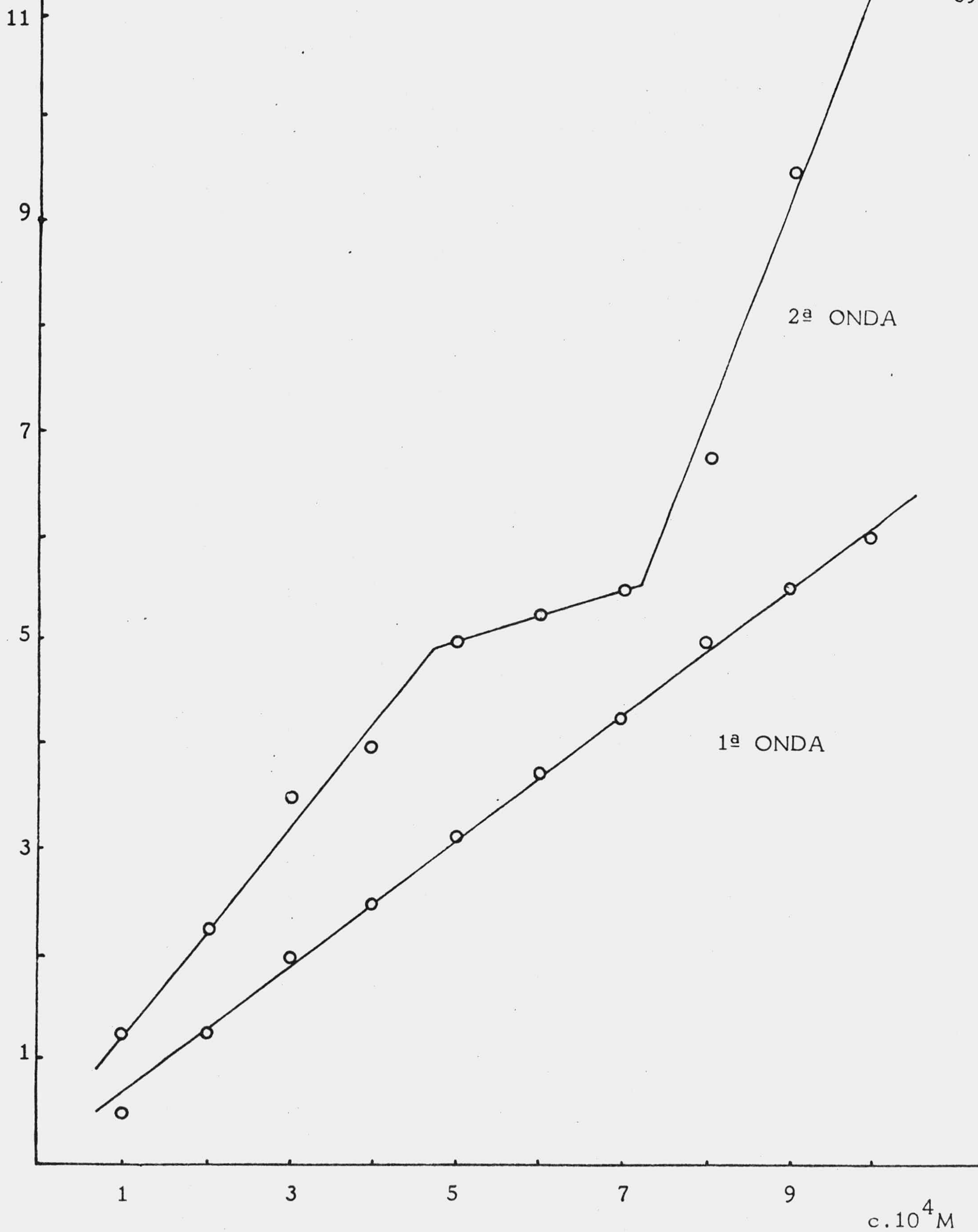


Fig. 26.- Valores de intensidad en las ondas polarográficas de disoluciones de (I) a diferentes concentraciones en amortiguador B-R. pH = 1,85.

### 3.2.2.3. Polarogramas a diferentes temperaturas.

En la fig. 27 se presenta los polarogramas de una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,98 a diferentes temperaturas. Los valores de intensidad y  $E_{\frac{1}{2}}$ , correspondientes a los dos pasos de reducción, se muestran en la tabla V.

### 3.2.2.4. Polarogramas de disoluciones $4 \cdot 10^{-5}$ M y $10^{-4}$ M de (I) a diferentes alturas del depósito de mercurio.

En las fig. 28 y 29 se muestran los polarogramas de disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M y  $10^{-4}$  M de pH 1,95 y 1,90, respectivamente, correspondientes a diferentes presiones del depósito de mercurio.

Los valores de las intensidades obtenidas para cada paso de reducción pertenecientes a las alturas corregidas del depósito de mercurio se presenta en las tablas VI y VII siendo  $m = 7,692$  mg/s y  $t = 2,70$  s/gota y  $h_{\text{retroceso}} = 1,130$ .

Las dependencias de las alturas de las ondas con las raíces cuadradas de las alturas eficaces del depósito de mercurio se han representado en las fig. 30-33.



Fig. 27 .- Polarogramas correspondientes a una disolución de ( I )  $4 \cdot 10^{-5}$  M en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,98, a diferentes temperaturas. Origen -0,4V. h = 66 cm. D = 6. s.c. = 3 A. v = 4 cm/m.

TABLA V

Valores de intensidad en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 1,98, a diferentes temperaturas.

<u>T°C</u>	<u><math>1/T \cdot 10^3 (K^{-1})</math></u>	<u><math>i_{d(1)} (\mu A)</math></u>	<u><math>i_{d(2)} (\mu A)</math></u>	<u><math>-E_{\frac{1}{2}(1)} (V)</math></u>	<u><math>-E_{\frac{1}{2}(2)} (V)</math></u>
13	3,50	0,195	0,345	0,495	1,115
27	3,33	0,255	0,450	0,490	1,110
33	3,27	0,270	0,495	0,485	1,100
38	3,21	0,300	0,525	0,485	1,090
40	3,19	0,315	0,547	0,485	1,085
47	3,12	0,360	0,600	0,480	1,080

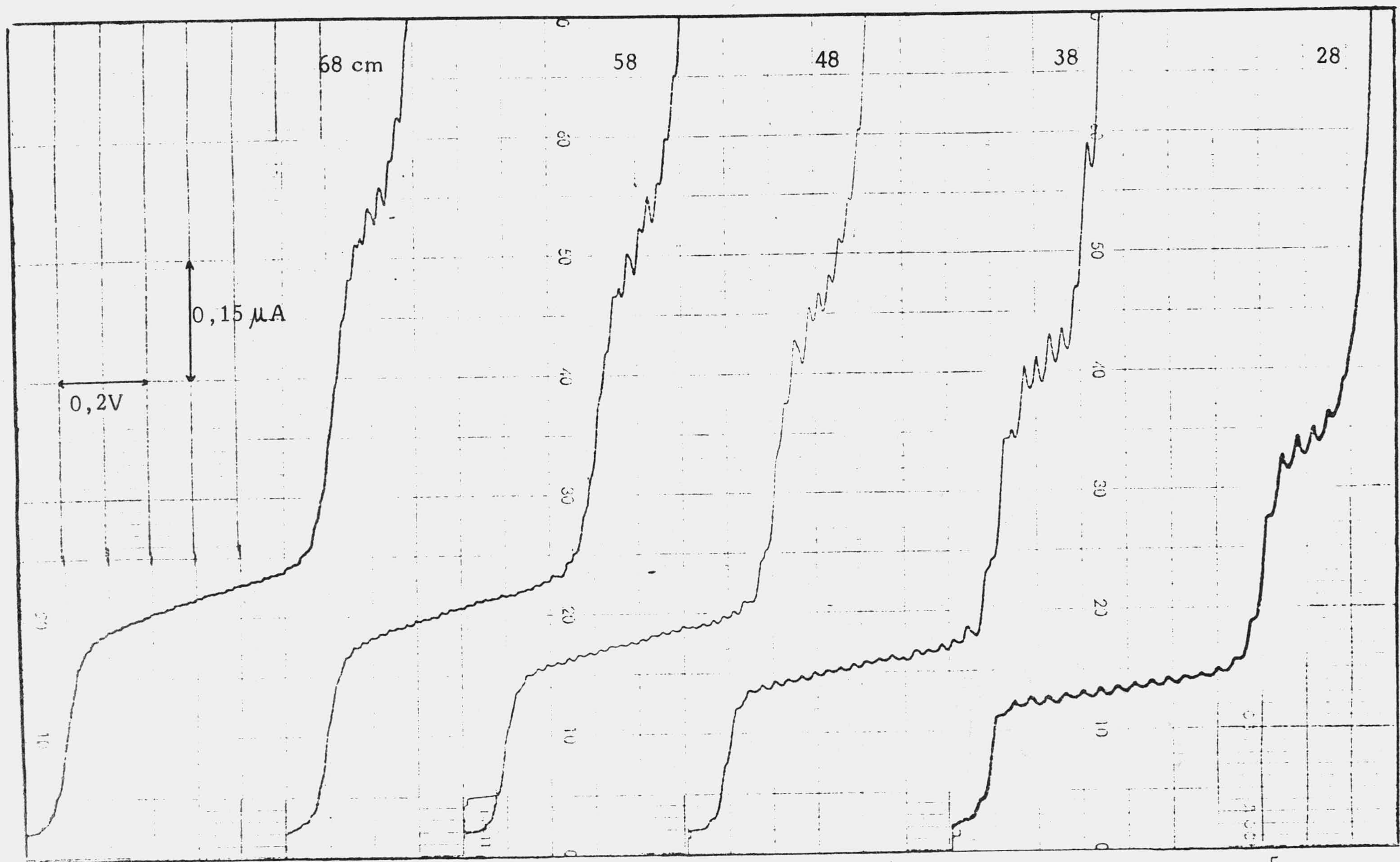


Fig. 28 .- Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio en una disolución  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (I) en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,95. T = 25°C. Origen -0,4V.

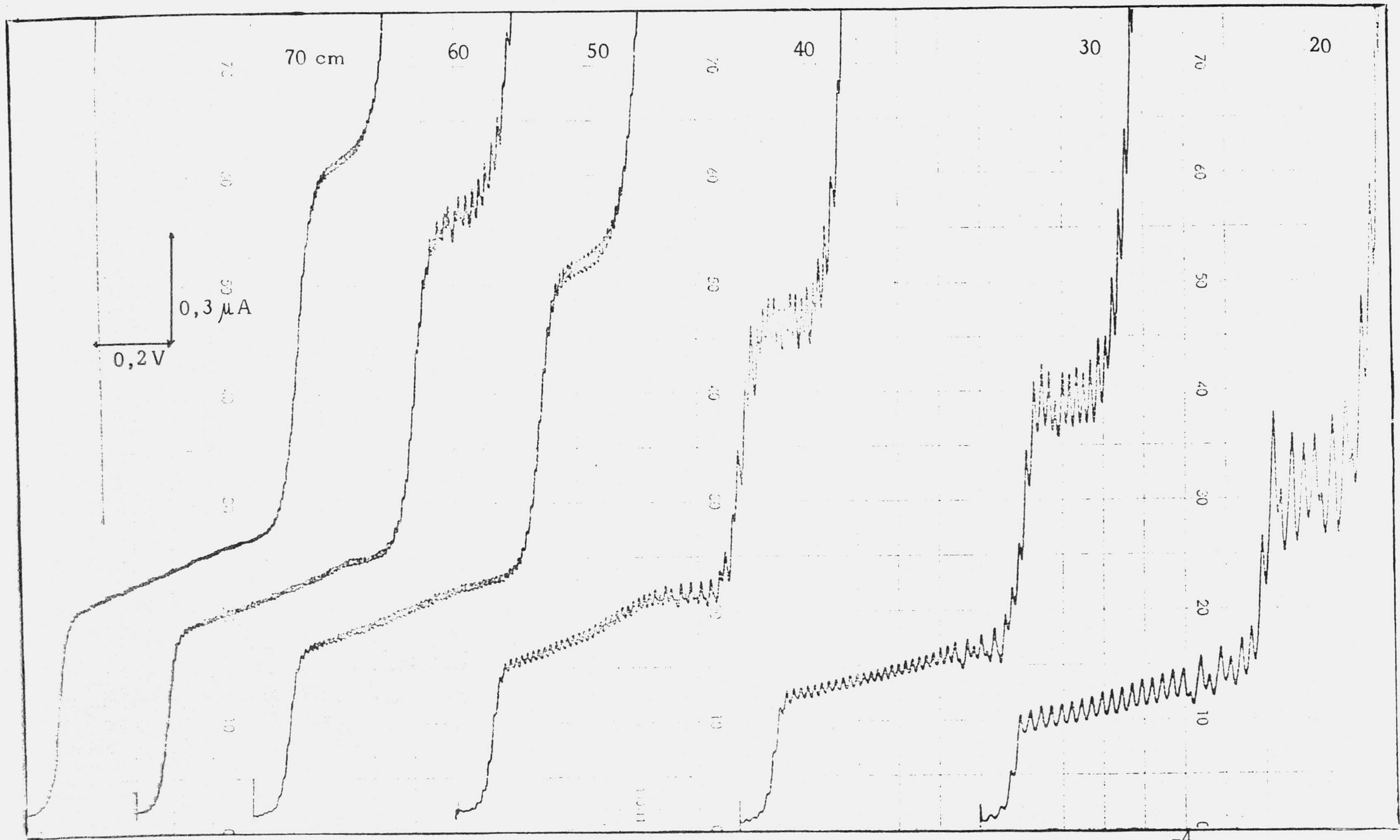


Fig.29 .- Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio en una disolución  $10^{-4}$  M de (I) en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,90. T = 25°C. Origen -0,4V.

TABLA VI

Valores de intensidad correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, para diferentes alturas del depósito de mercurio, pH = 1,95. T = 25°C.

<u>h(cm)</u>	<u><math>h_{ef}</math>(cm)</u>	<u><math>i_{d(1)}</math>(<math>\mu</math>A)</u>	<u><math>i_{d(2)}</math>(<math>\mu</math>A)</u>	<u><math>h_{ef}^{\frac{1}{2}}</math>(cm<math>^{\frac{1}{2}}</math>)</u>
68	66,87	0,232	0,435	8,18
58	56,87	0,217	0,412	7,54
48	46,87	0,187	0,375	6,84
38	36,87	0,161	0,330	6,07
28	26,87	0,127	0,285	5,18

TABLA VII

Valores de intensidad correspondientes a una disolución de (I)  $10^{-4}$  M en B-R, para diferentes alturas del depósito de mercurio, pH = 1,90. T = 25°C.

<u>h(cm)</u>	<u><math>h_{ef}</math>(cm)</u>	<u><math>i_{d(1)}</math>(<math>\mu</math>A)</u>	<u><math>i_{d(2)}</math>(<math>\mu</math>A)</u>	<u><math>h_{ef}^{\frac{1}{2}}</math>(cm<math>^{\frac{1}{2}}</math>)</u>
70	68,87	0,540	0,930	8,29
60	58,87	0,480	0,855	7,67
50	48,87	0,435	0,810	6,99
40	38,87	0,390	0,690	6,23
30	28,87	0,330	0,630	5,37
20	18,87	0,240	0,480	4,34



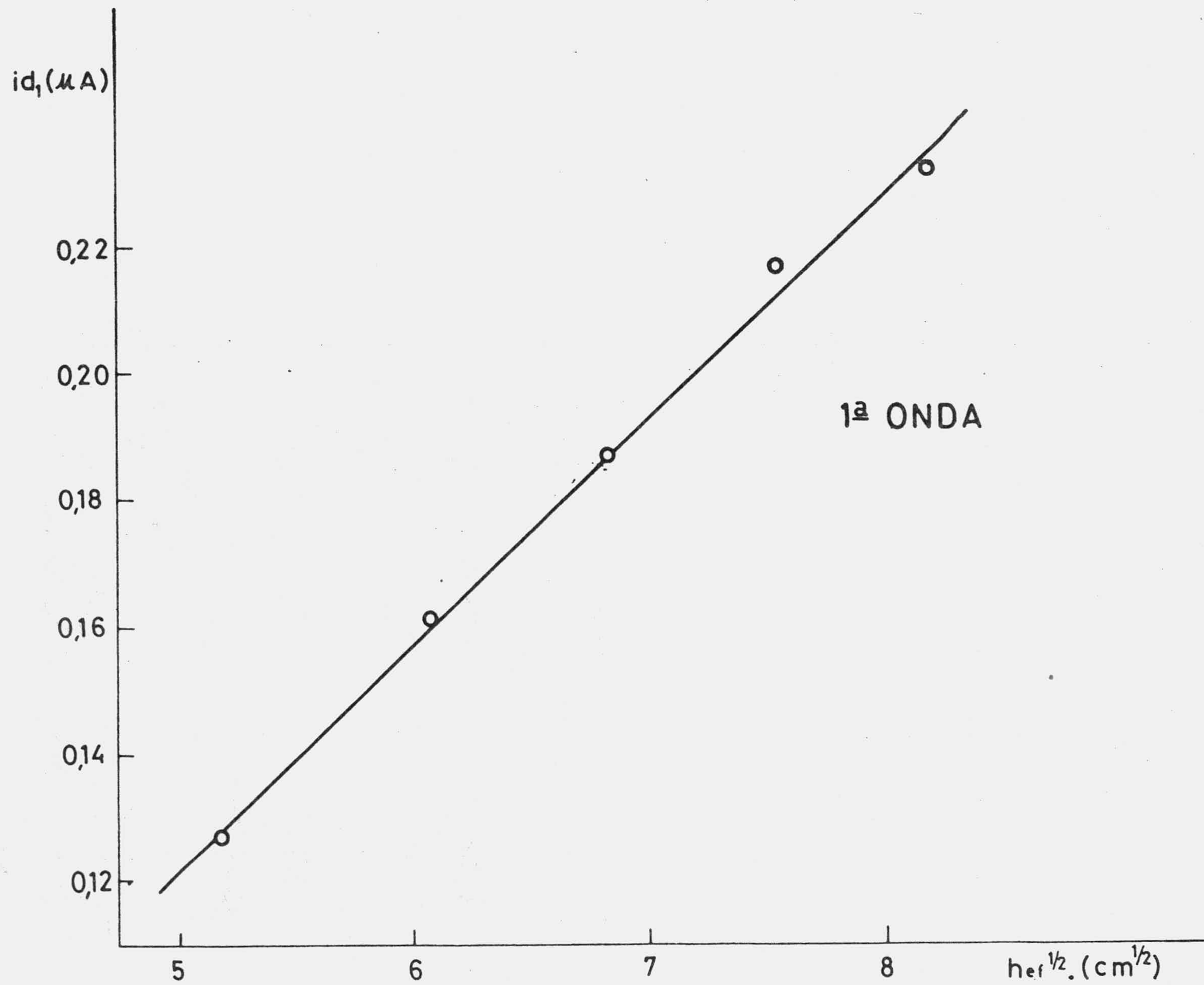


Fig. 30 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio en una disolución (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R. pH 1,95.

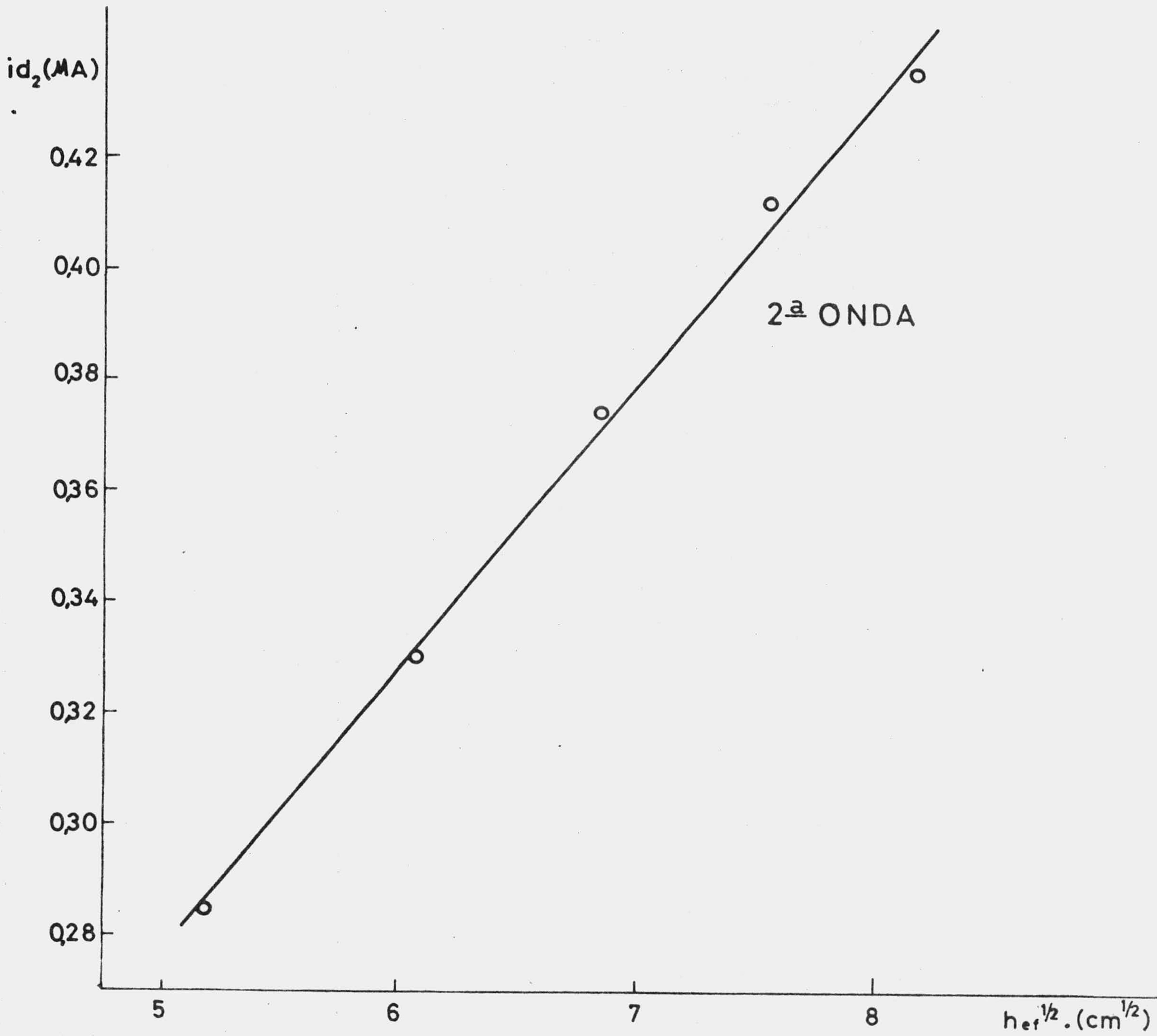


Fig.31 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio en una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R. pH 1,95.

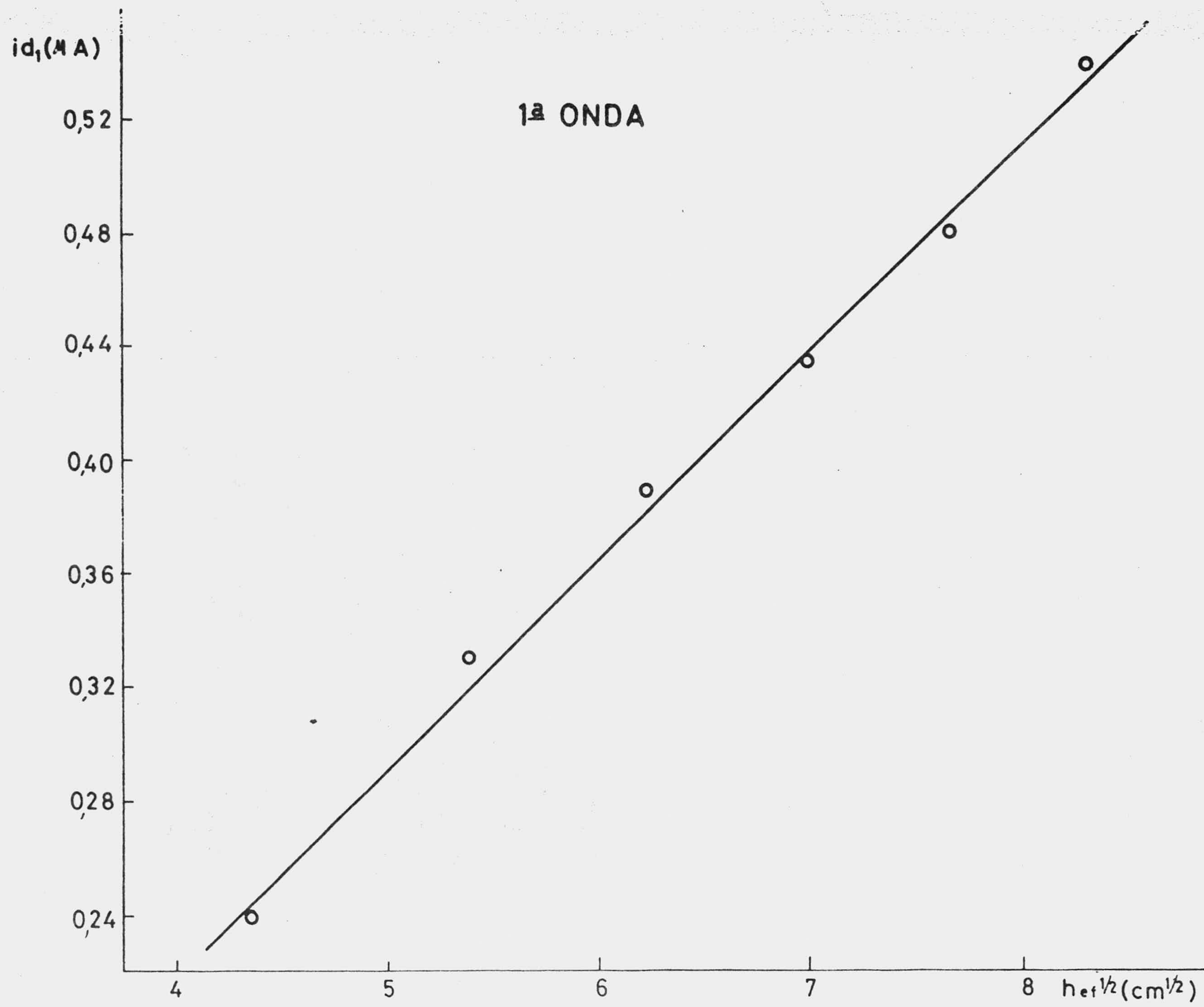


Fig. 32 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio en una disolución de (I)  $10^{-4}$  M en B-R. pH 1,90.

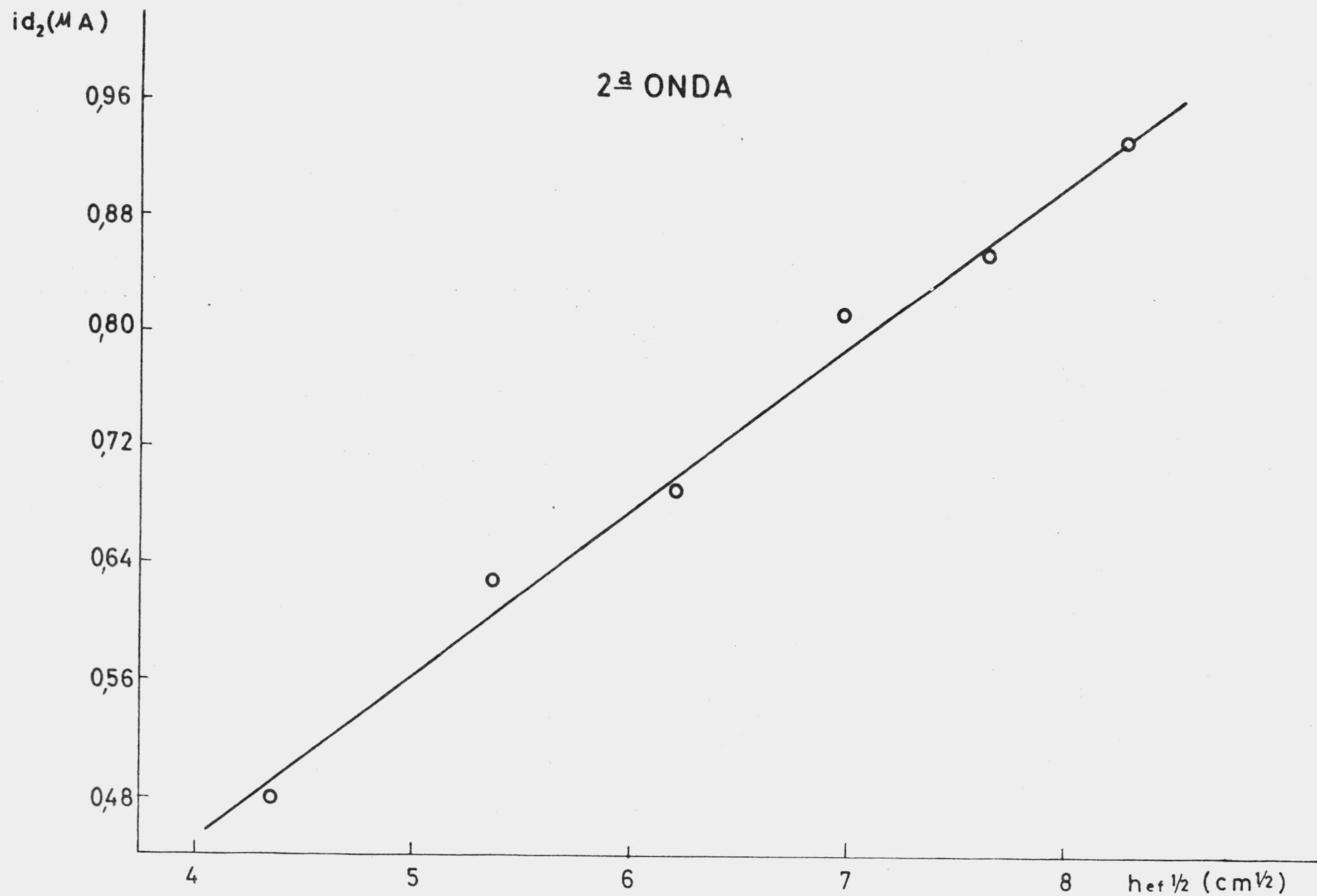


Fig. 33 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio en una disolución de (I)  $10^{-4}$  M en B-R. pH 1,90.

3.2.3. Polarografía convencional del 2,4,6-tris(morfolino)-  
-pirimido [5,4-d] pirimidina, (II).

3.2.3.1. Polarogramas a distintos valores de pH.

De forma paralela a la descrita para la sustancia (I) se han preparado disoluciones de estudio de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en amortiguador Britton-Robinson que abarcaron un margen de pH de 2,13 a 10,93. En las fig. 34 y 35 se presentan los polarogramas correspondientes a estas disoluciones y, en la tabla VIII, los valores de las alturas de onda y potenciales de semionda respectivos.

En las fig. 36 y 37 se han representado los valores de los potenciales de semionda, correspondientes a los dos pasos de reducción que se presentan, frente a la concentración protónica del medio y en la fig. 38 las dependencias de las alturas de onda con el pH.

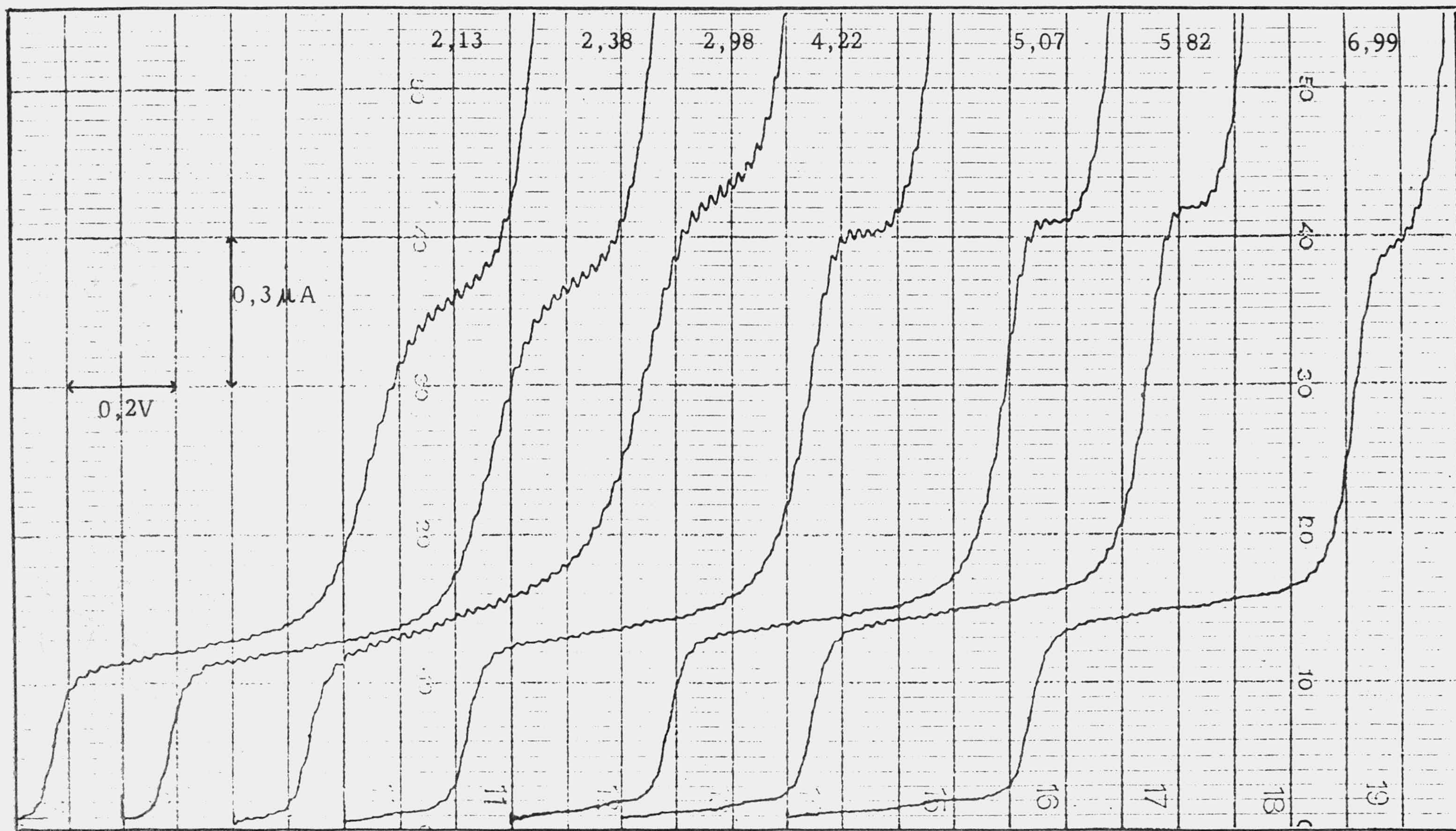


Fig. 34 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II) en amortiguador de Britton-Robinson a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4V$ .  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .  $v = 4$  cm/min.  $D = 6$ .

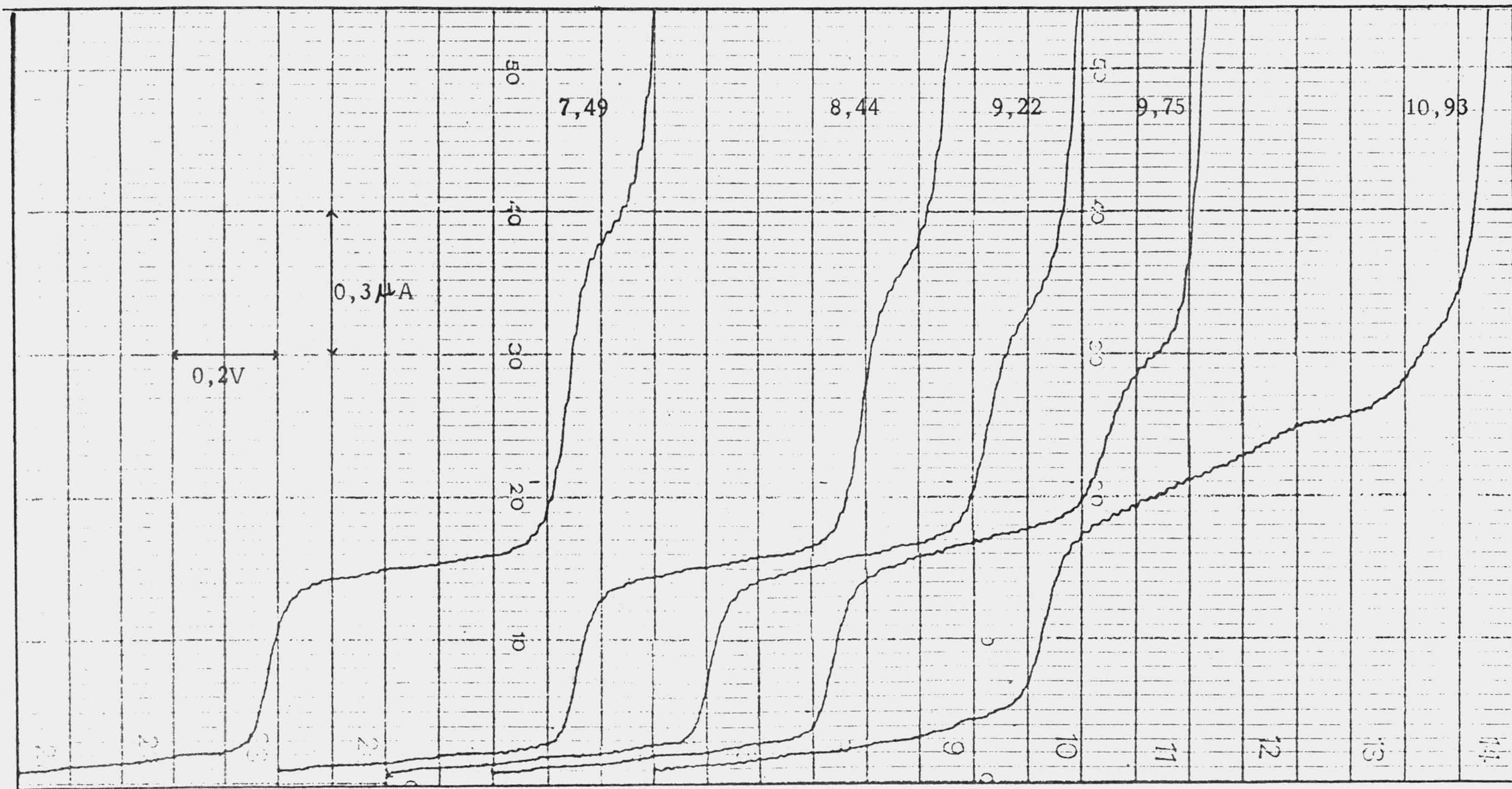


Fig. 35 .- Polarogramas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II) en amortiguador de Britton-Robinson a diferentes valores de pH. Origen  $-0,4V$ .  $h = 66$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .  $v = 4$  cm/min.  $D = 6$ .

TABLA VIII

Valores de  $i_d$  y  $E_{\frac{1}{2}}$  correspondientes a las ondas polarográficas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II) a distintos valores de pH, en medio Britton-Robinson. Origen  $-0,4$  V.  $h = 66$  cm.  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $D = 6$ .  $s.c. = 3 \mu\text{A}$ .  $v = 4$  cm/min.

pH	$i_{d_1}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{d_2}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_{\frac{1}{2}(1)}$ (V)	$-E_{\frac{1}{2}(2)}$ (V)
2,13	0,285	0,570	0,470	1,040
2,38	0,300	0,600	0,490	1,060
2,98	0,315	0,660	0,540	1,130
4,22	0,315	0,690	0,620	1,230
5,07	0,322	0,720	0,680	1,280
5,82	0,330	0,735	0,740	1,340
6,99	0,345	0,630	0,830	1,410
7,49	0,337	0,585	0,880	1,435
8,44	0,337	0,465	0,950	1,490
9,22	0,330	0,390	1,010	1,520
9,75	0,330	0,262	1,040	1,540
10,93	0,337	- - - -	1,130	- - - -



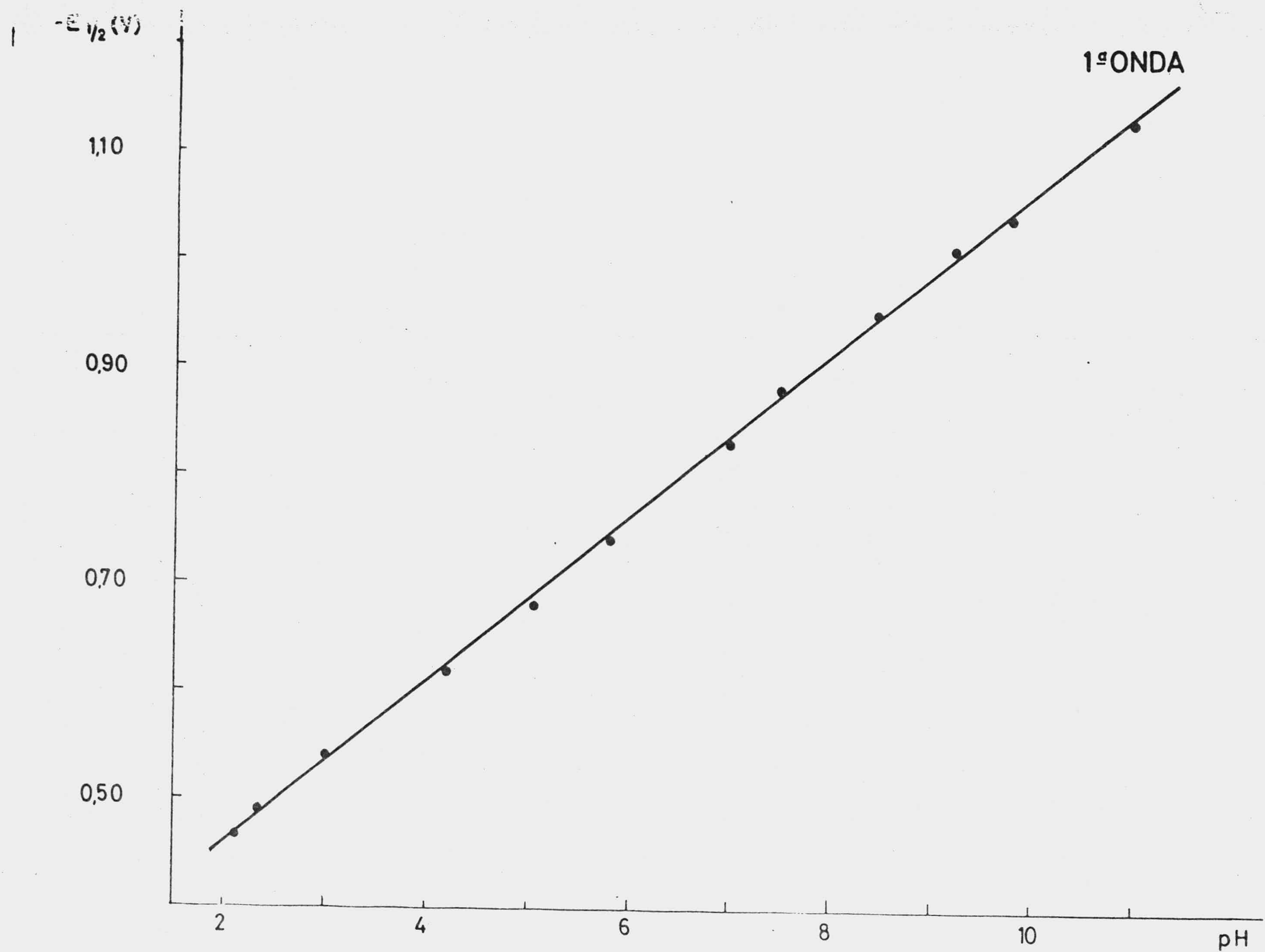


Fig. 36.- Variación del potencial de semionda con el pH para el primer paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II) en amortiguador de B-R.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

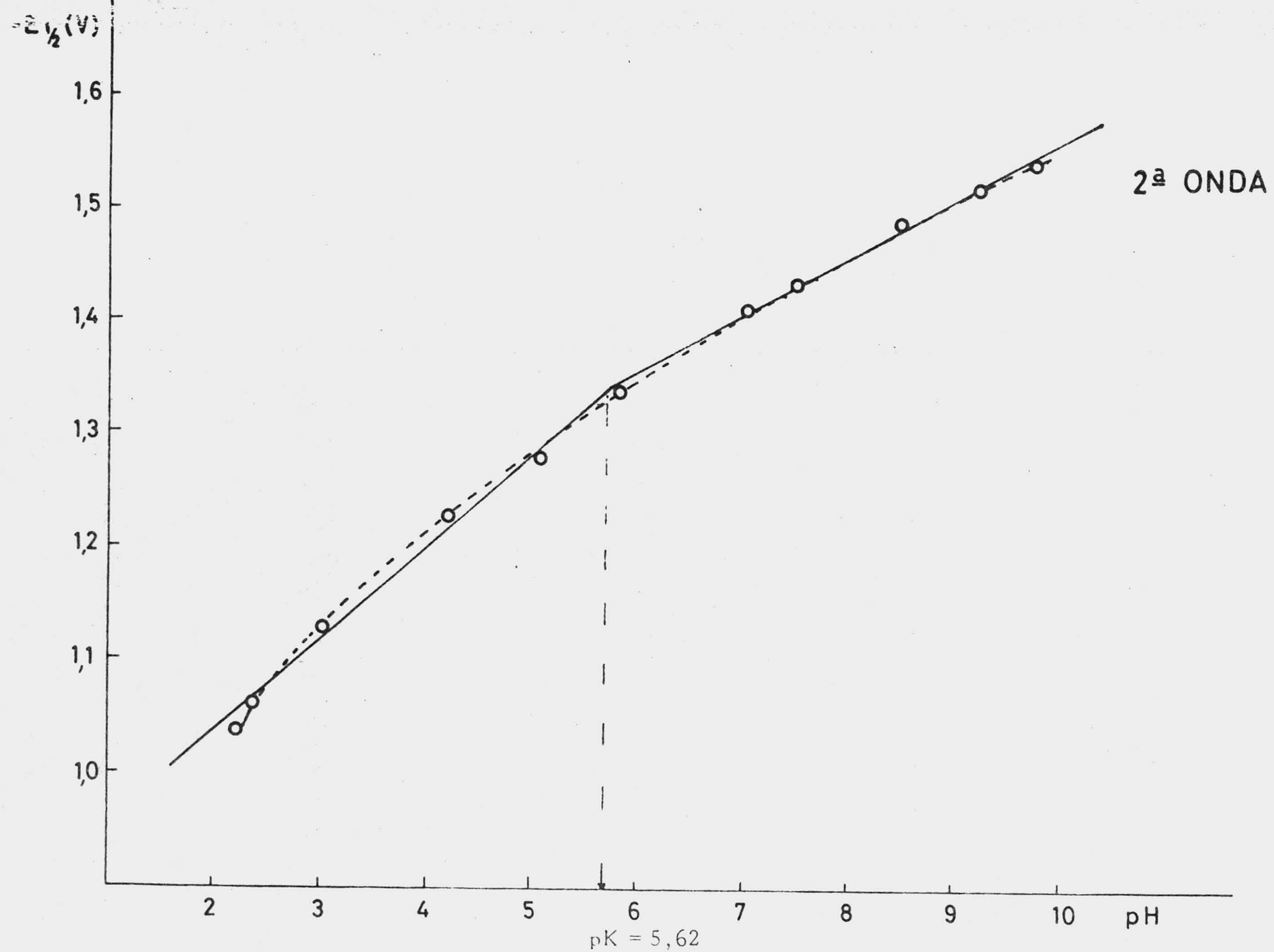


Fig. 37 .- Variación del potencial de semionda con el pH para el segundo paso de reducción de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II) en amortiguador de B-R.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

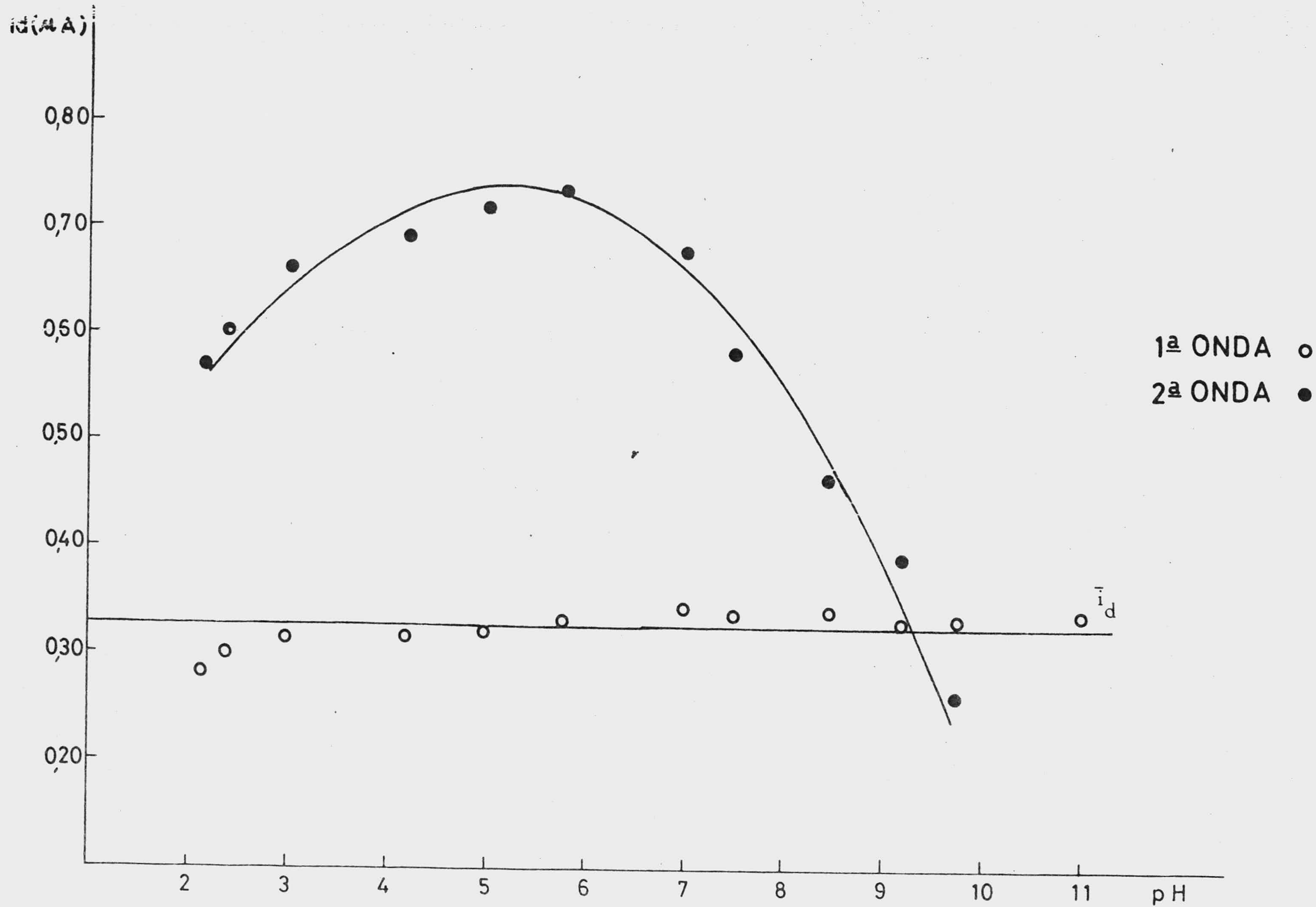


Fig. 38 .- Dependencia de las intensidades de las ondas lopotográficas de disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II), en amortiguador B-R, con el pH.

### 3.2.3.2. Polarogramas de disoluciones de (II) de distinta concentración.

En las fig. 39 y 40 se muestran los polarogramas correspondientes a disoluciones de (II) de concentraciones comprendidas entre  $2 \cdot 10^{-5}$  -  $20 \cdot 10^{-5}$  M y  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  M en amortiguador Britton-Robinson, de pH = 1,85. Los valores de las alturas de onda correspondientes se presentan en las tablas IX y X y las dependencias intensidad-concentración se han representado en las fig. 41 y 42.

### 3.2.3.3. Polarogramas a diferentes temperaturas.

Se han registrado los polarogramas de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,98, a distintas temperaturas, fig. 43 y 44. Los valores de intensidad correspondientes se muestran en las tablas XI y XII.

### 3.2.3.4. Polarogramas obtenidos a diferentes alturas del depósito de mercurio.

En las fig. 45, 46 y 47 se presentan los polarogramas de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,85, correspondientes a diferentes presiones del depósito de mercurio.

Los valores de las alturas de onda que se observan a las alturas del depósito de mercurio corregidas se muestran en las tablas XIII y XIV y las dependencias entre estos parametros en las fig. 48, 49 y 50.



Fig. 39 .- Polarogramas de disoluciones de (II) de diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson.  $\text{pH} = 1,85$ . Origen  $-0,4\text{V}$ .  $h = 66$ .  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .  $v = 4\text{cm/min}$ .  $D = 6$ .

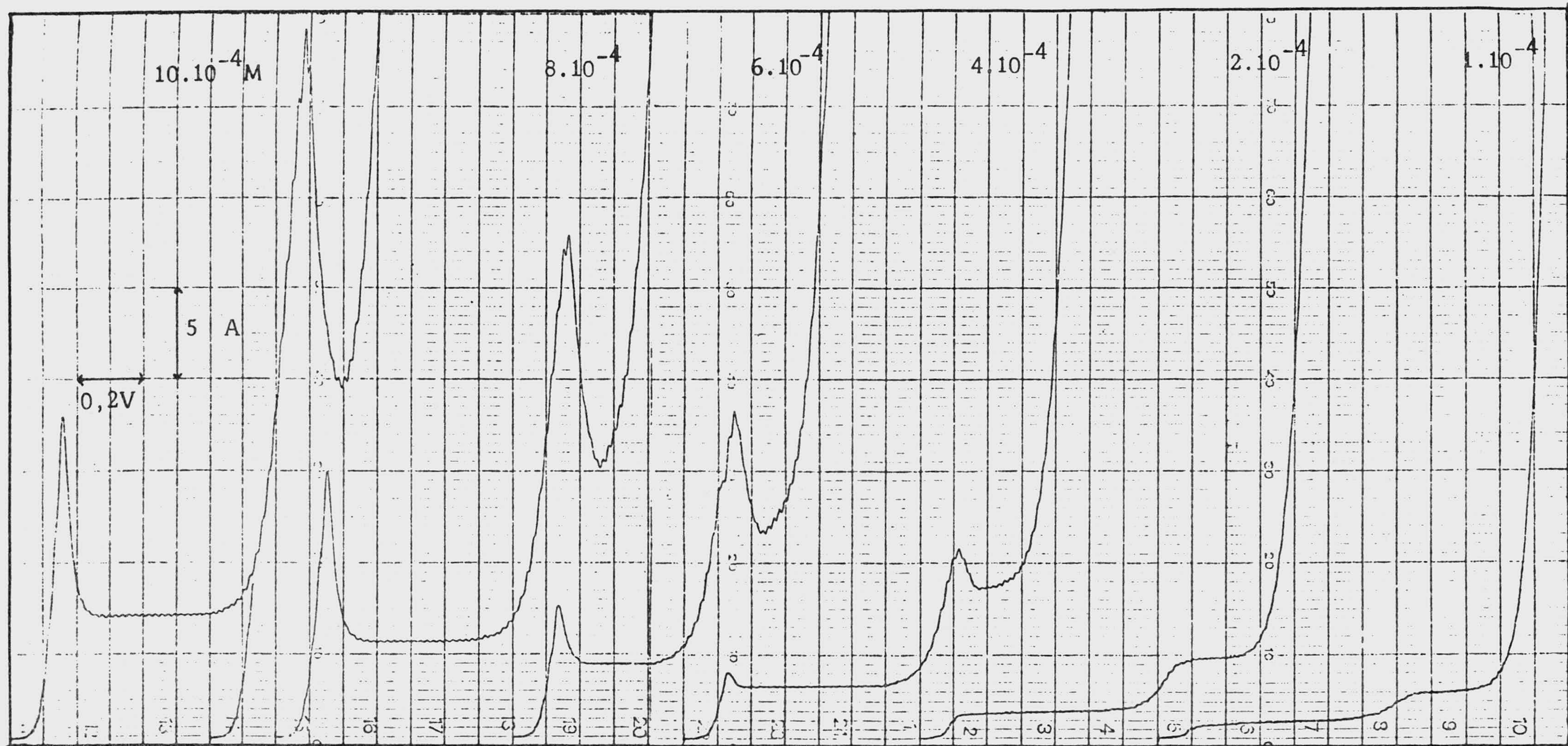


Fig. 40.- Polarogramas de disoluciones de (II) de diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson. pH = 1,85. Origen -0,4V. h = 66 cm. T = 25°C.

TABLA IX

Valores de intensidad y  $E_{\frac{1}{2}}$  en las ondas polarográficas de disoluciones de (II) a diferentes concentraciones en amortiguador Britton-Robinson, pH=1,85. T = 25°C.

$c \cdot 10^5 M$	$i_{d_1} (\mu A)$	$-E_{\frac{1}{2}(1)} (V)$	$i_{d_2} (\mu A)$	$-E_{\frac{1}{2}(2)} (V)$
20	1,350	0,485	2,600	1,110
18	1,260	0,480	2,475	1,100
16	1,100	0,490	2,125	1,105
12	0,875	0,480	1,675	1,090
6	0,450	0,475	0,875	1,060
4	0,300	0,470	0,587	1,045
2	0,150	0,465	0,300	1,000

TABLA X

Valores de intensidad en las ondas polarográficas de disoluciones de (II) a diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson, pH = 1,85. T = 25°C.

$c \cdot 10^4 M$	$i_{d_1} (\mu A)$	$i_{d_2} (\mu A)$
10	6,500	12,250
8	5,125	9,375
6	4,000	7,000
4	2,750	5,125
2	1,375	3,000
1	0,750	1,250

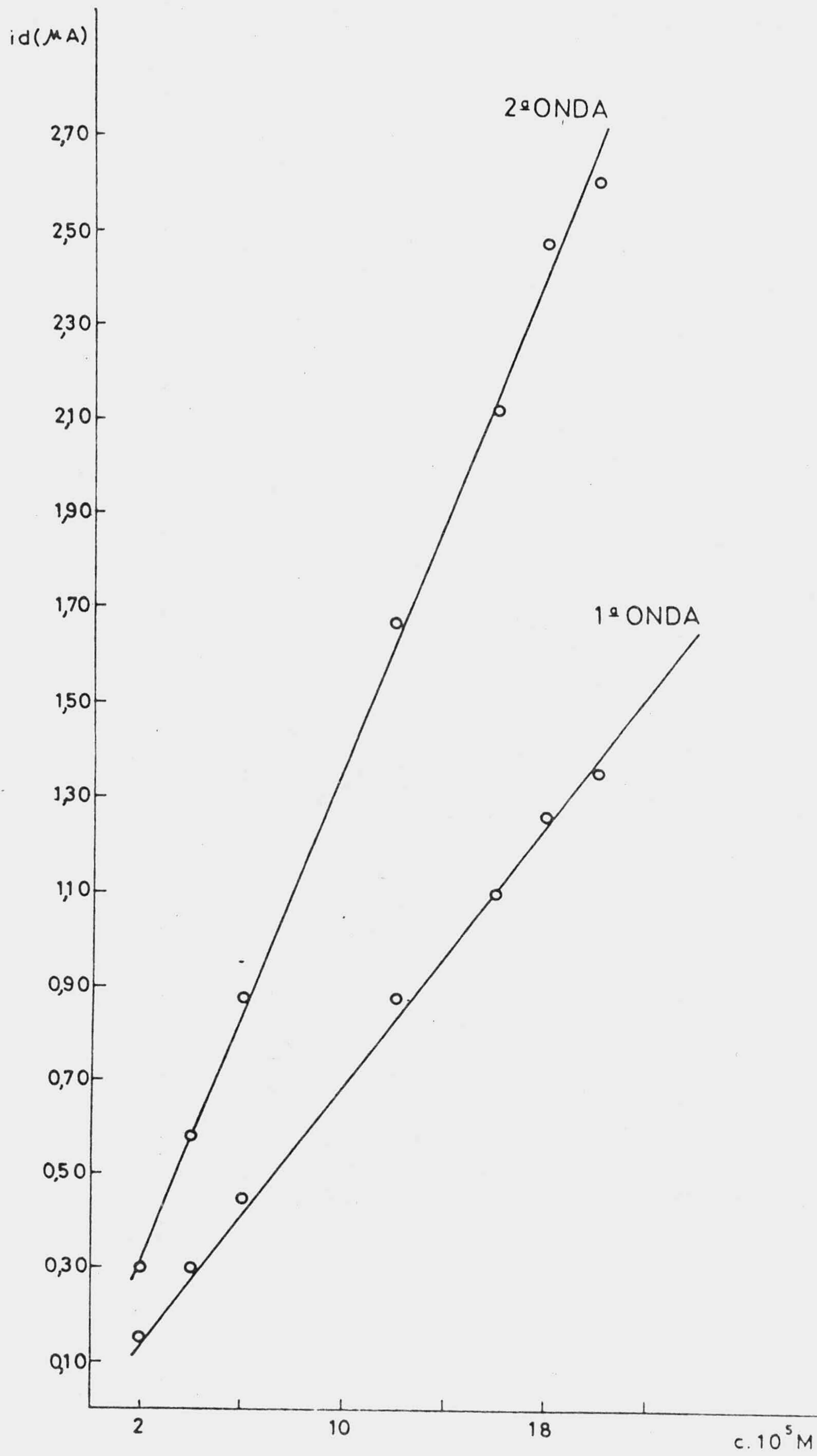


Fig. 41.- Valores de intensidad en las ondas polarográficas de disoluciones de (II) a diferentes concentraciones en amortiguador de Britton-Robinson,  $\text{pH} = 1,85$ .



$i_d(\mu A)$

12  
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

2<sup>a</sup> ONDA

92

1<sup>a</sup> ONDA

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 c.10<sup>4</sup>

Fig. 42 .- Valores de intensidad en las ondas polarográficas de disoluciones de (II) a diferentes concentraciones en amortiguador de B-R, pH 1,85.

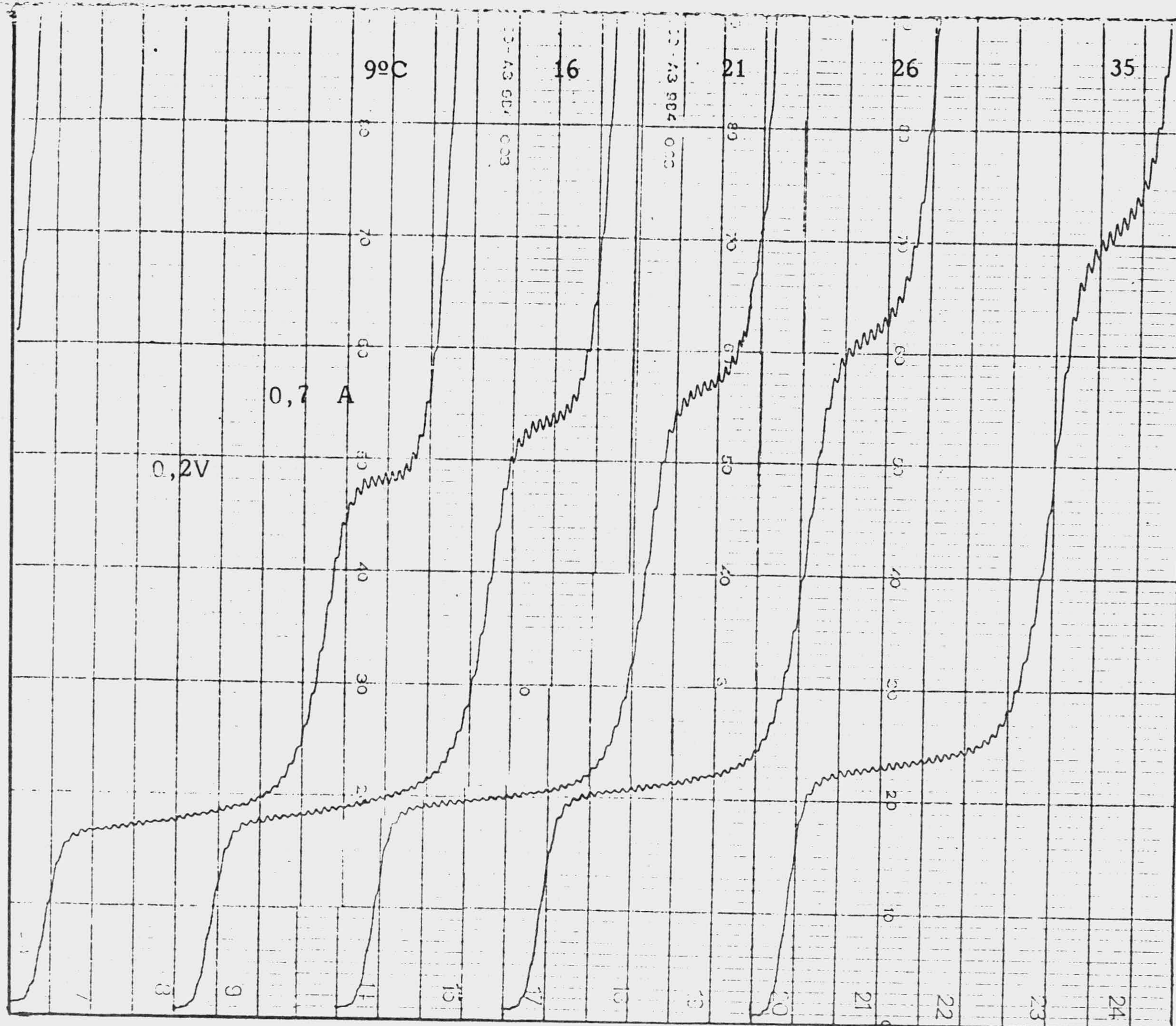


Fig. 43 .- Polarogramas correspondientes a una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,98, a diferentes temperaturas. Origen = -0,4V. h = 66 cm. v = 4 cm/min. D = 6.

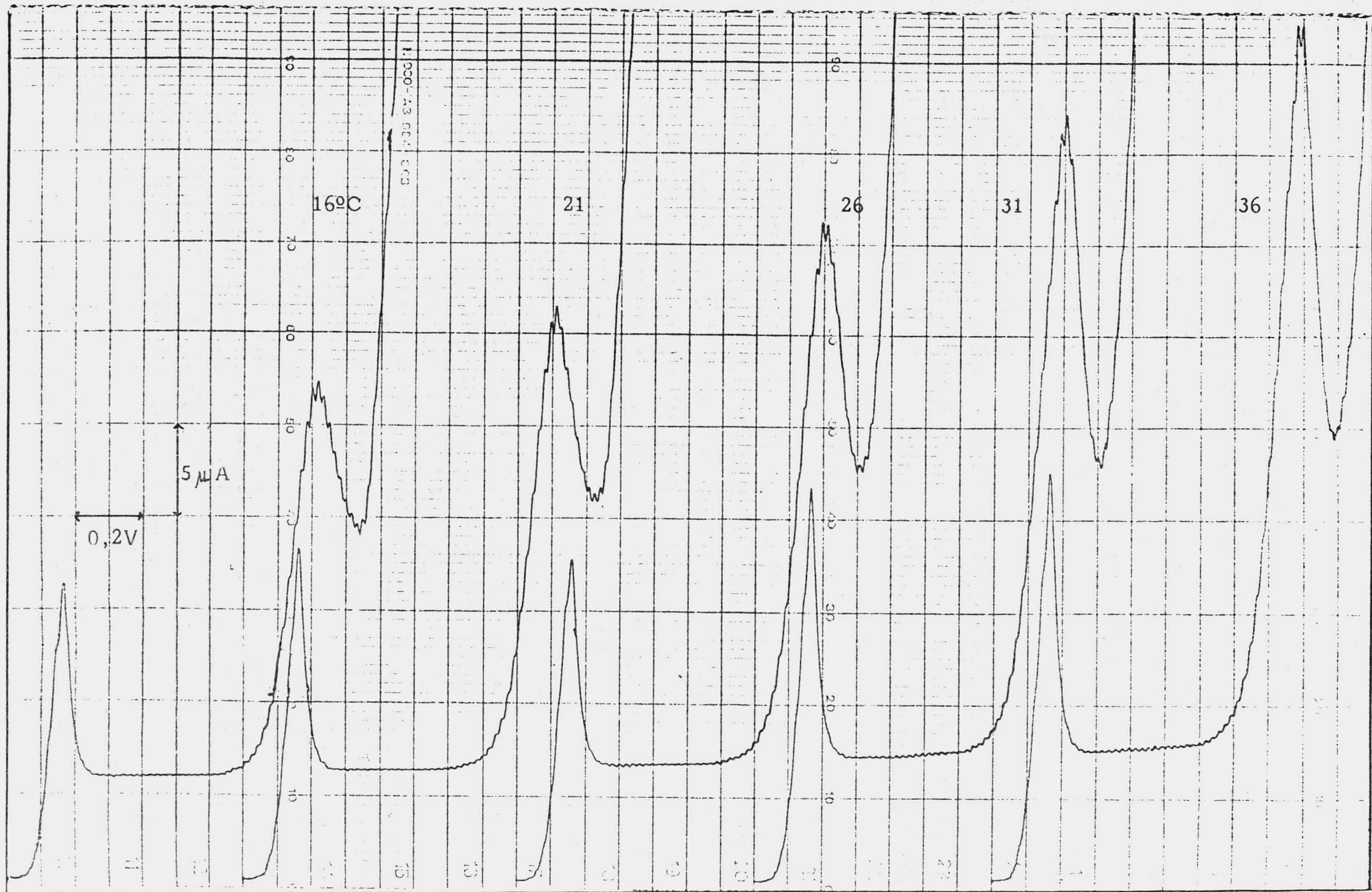


Fig. 44 .- Polarogramas correspondientes a una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en amortiguador Britton-Robinson, pH = 1,98, a diferentes temperaturas. Origen -0,4V. h = 66 cm. v = 4cm/min. D = 6.

TABLA XI

Valores de intensidad en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH = 1,98 a diferentes temperaturas.

$T^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^3 (\text{K}^{-1})$	$i_{d(1)} (\mu\text{A})$	$i_{d(2)} (\mu\text{A})$	$-E_{\frac{1}{2}(1)} (\text{V})$	$-E_{\frac{1}{2}(2)} (\text{V})$
9	3,54	1,050	1,977	0,480	1,145
16	3,46	1,155	2,205	0,480	1,140
21	3,40	1,225	2,380	0,485	1,125
26	3,34	1,312	2,520	0,485	1,115
35	3,24	1,452	2,975	0,480	1,095

TABLA XII

Valores de intensidad en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en B-R, a diferentes temperaturas, pH = 1,98.

<u>T°C</u>	<u><math>1/T \cdot 10^3</math> (K<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>i_{d(1)}</math> (μA)</u>	<u><math>i_{d(2)}</math> (μA)</u>
16	3,46	5,375	13,500
21	3,40	5,875	14,500
26	3,34	6,125	15,250
31	3,29	6,625	15,500
36	3,24	6,875	16,500

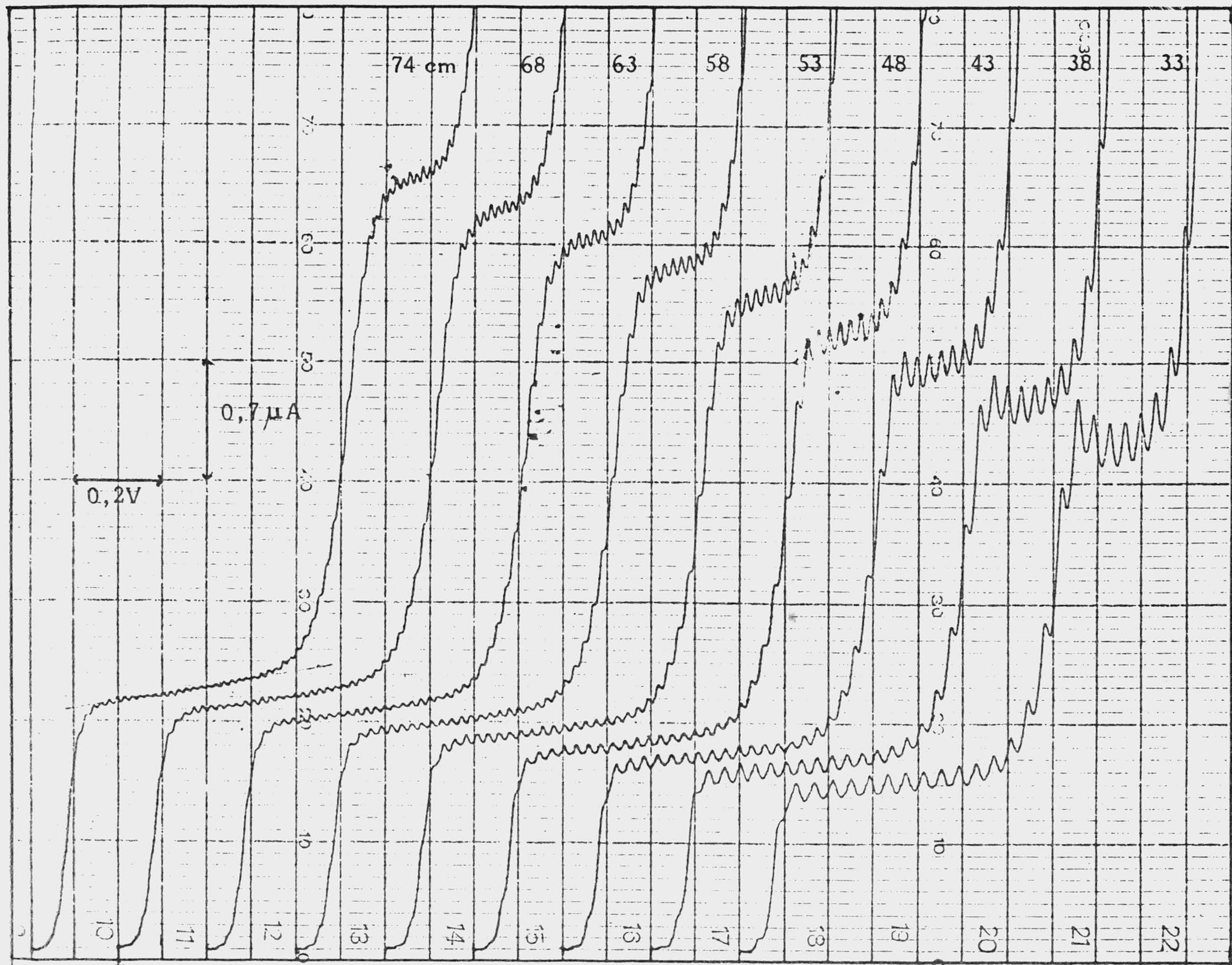


Fig. 45 .- Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio de una disolución  $2 \cdot 10^{-4}$  M de (II) en amortiguador Britton-Robinson. pH = 1,85. T = 25°C. Origen -0,4V.

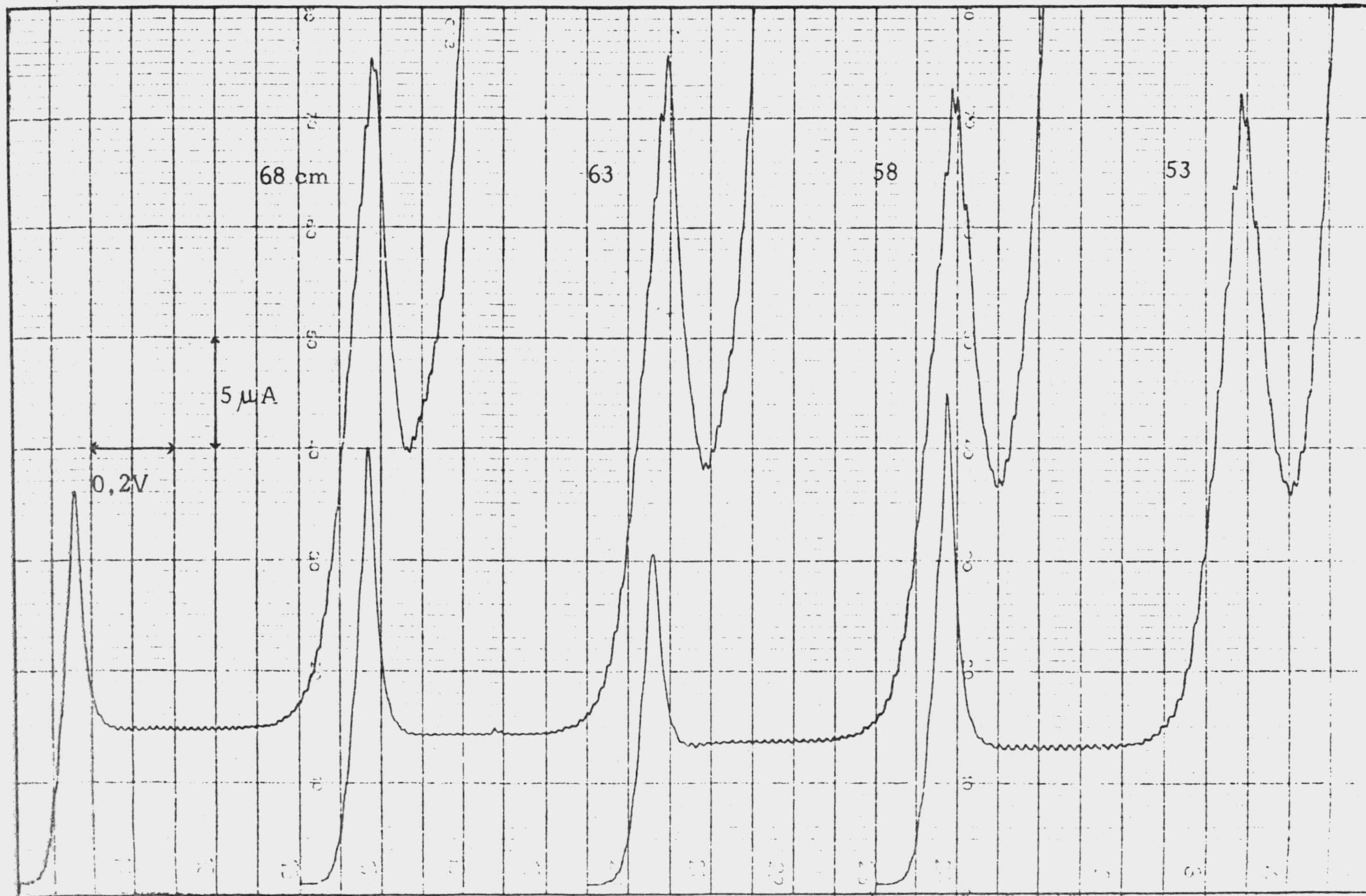


Fig. 46 .- Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio en una disolución  $10^{-3}$  M de (II) en amortiguador de Britton-Robinson. pH = 1,85. Origen -0,4V. T = 25°C.



Fig. 47.- Polarogramas a diferentes alturas del depósito de mercurio en una disolución  $10^{-3}$  M de (II) en amortiguador de Britton-Robinson. pH = 1,85. Origen -0,4V. T = 25°C.



TABLA XIII

Valores de  $i_d$  correspondientes a una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador Britton-Robinson para diferentes alturas del depósito de mercurio. pH = 1,85. T = 25°C.

$h$ (cm)	$h_{ef}$ (cm)	$i_{d_1}$ ( $\mu$ A)	$i_{d_2}$ ( $\mu$ A)	$i_t$ ( $\mu$ A)	$h_{ef}^{\frac{1}{2}}$ (cm $^{\frac{1}{2}}$ )
74	72,87	1,435	2,800	4,235	8,54
68	66,87	1,365	2,660	4,025	8,18
63	61,87	1,330	2,590	3,920	7,86
58	56,87	1,260	2,485	3,745	7,54
53	51,87	1,190	2,345	3,535	7,20
48	46,87	1,120	2,205	3,325	6,84
43	41,87	1,050	2,100	3,150	6,47
38	36,87	0,997	1,960	2,957	6,07
33	31,87	0,910	1,855	2,765	5,64

TABLA XIV

Valores de intensidad correspondientes a una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en amortiguador de Britton-Robinson para diferentes alturas del depósito de mercurio. pH = 1,85. T = 25°C.

$h(\text{cm})$	$h_{\text{ef}}(\text{cm})$	$i_{d_1} (\mu\text{A})$	$i_{d_2} (\mu\text{A})$	$i_t (\mu\text{A})$	$h_{\text{ef}}^{\frac{1}{2}} (\text{cm}^{\frac{1}{2}})$
68	66,87	6,750	12,250	19,000	8,18
63	61,87	6,625	11,750	18,375	7,86
58	56,87	6,250	11,250	17,500	7,54
53	51,87	6,125	11,000	17,125	7,20
48	46,87	5,875	10,500	16,375	6,84
43	41,87	5,500	10,375	15,875	6,47
38	36,87	5,250	10,250	15,500	6,07
33	31,87	4,875	10,125	15,000	5,64
23	21,87	4,250	10,000	14,250	4,67

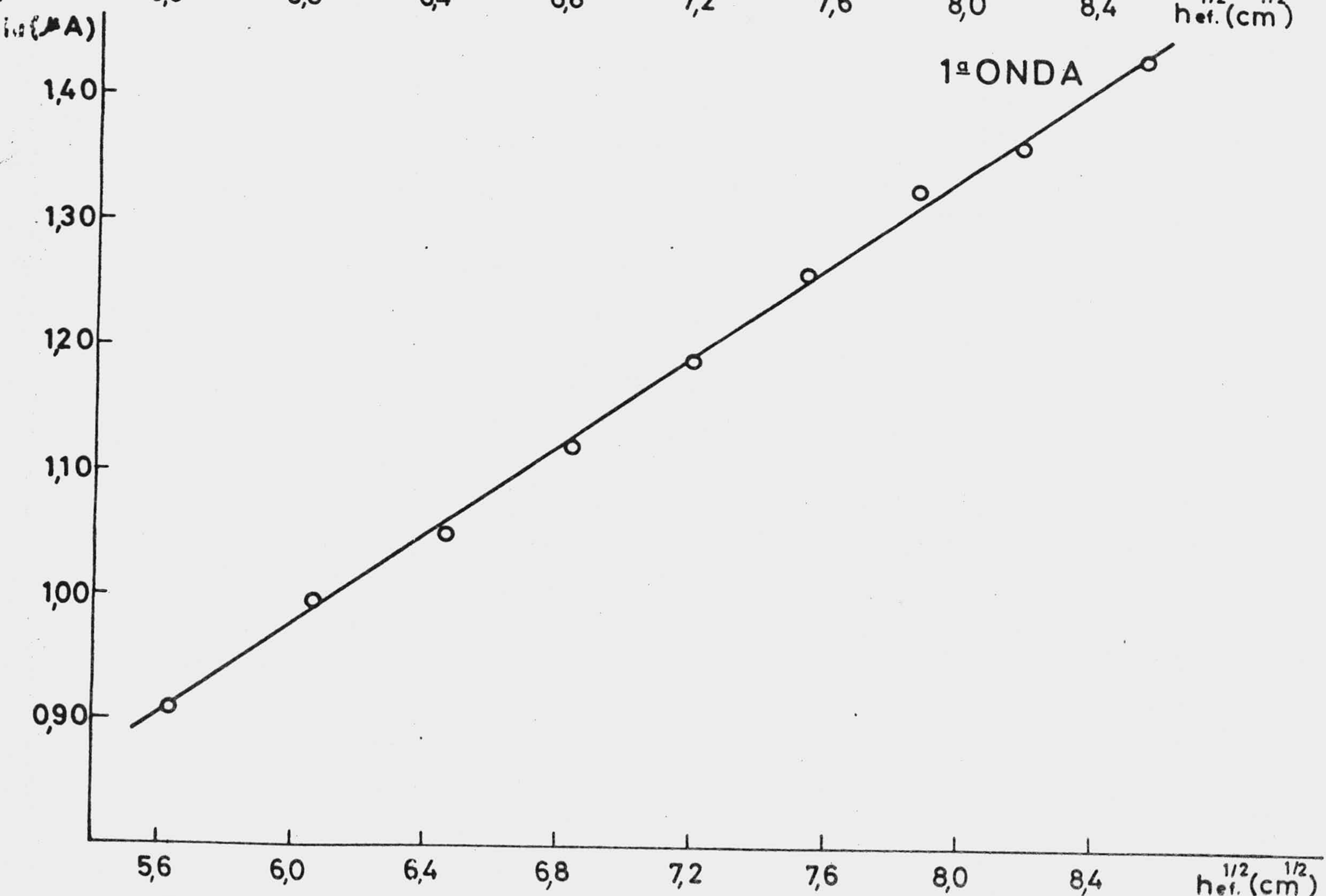
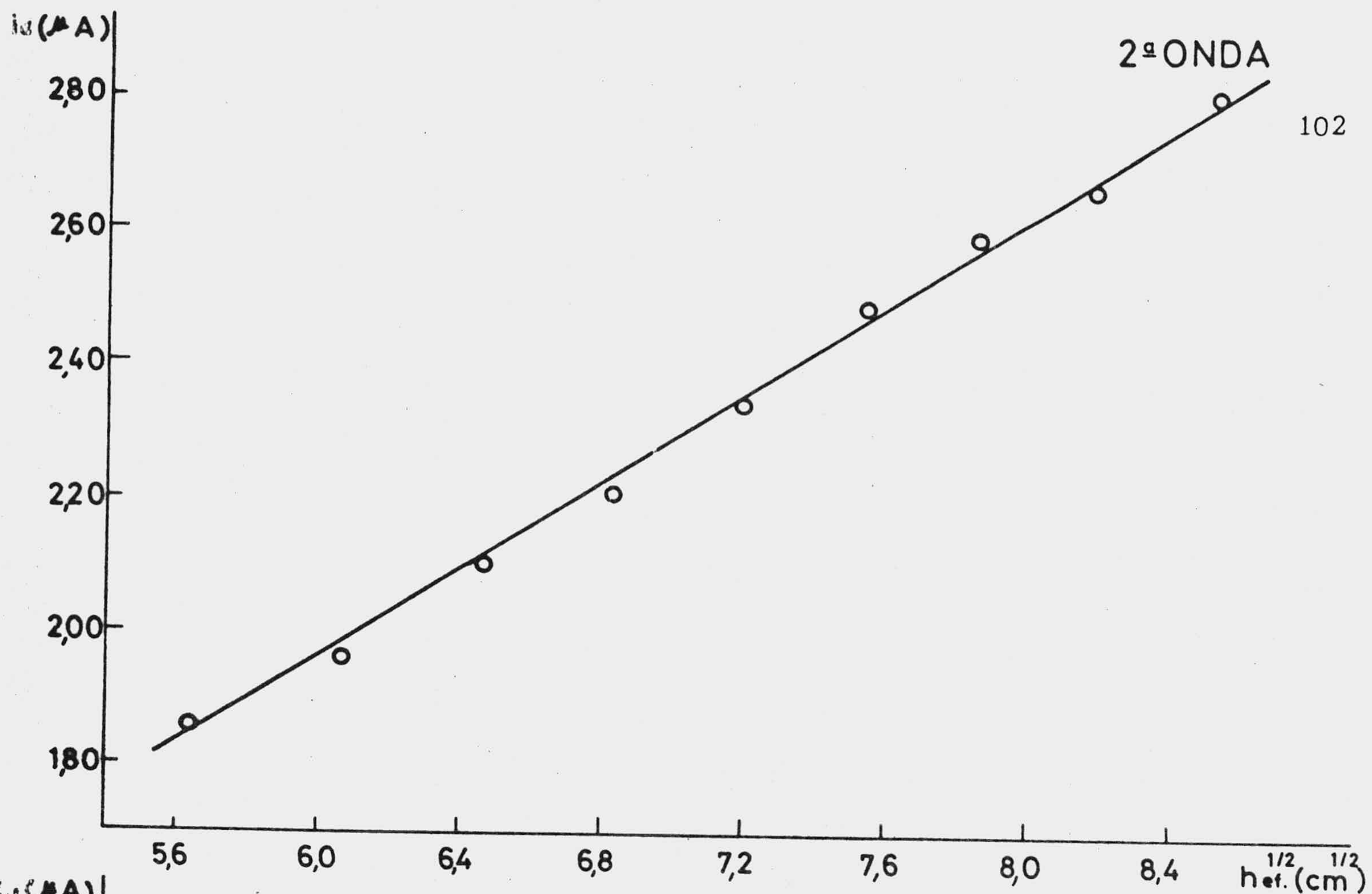


Fig. 48 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio de una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 1,85.

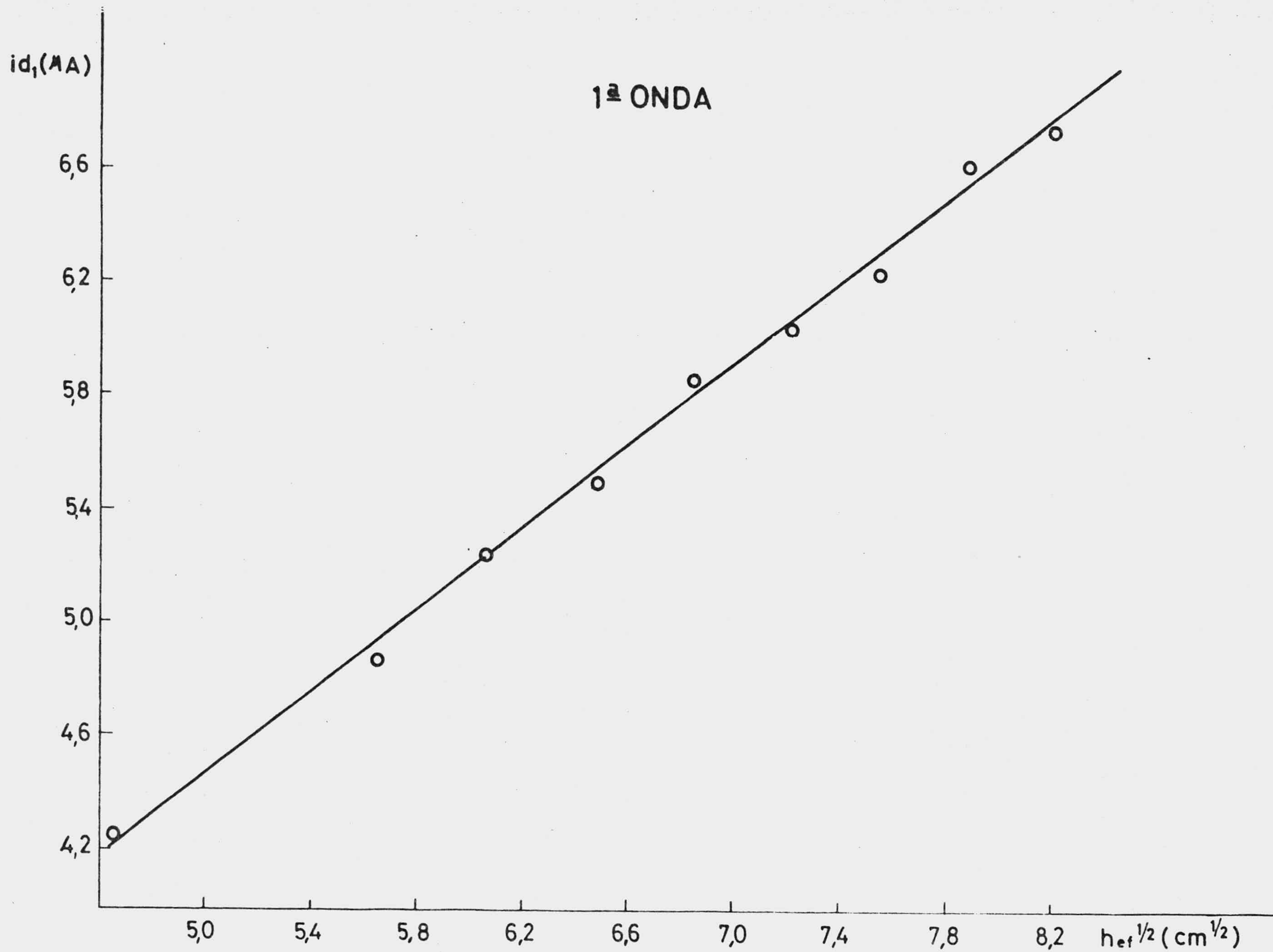


Fig. 49 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio de una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en B-R. pH 1,85.

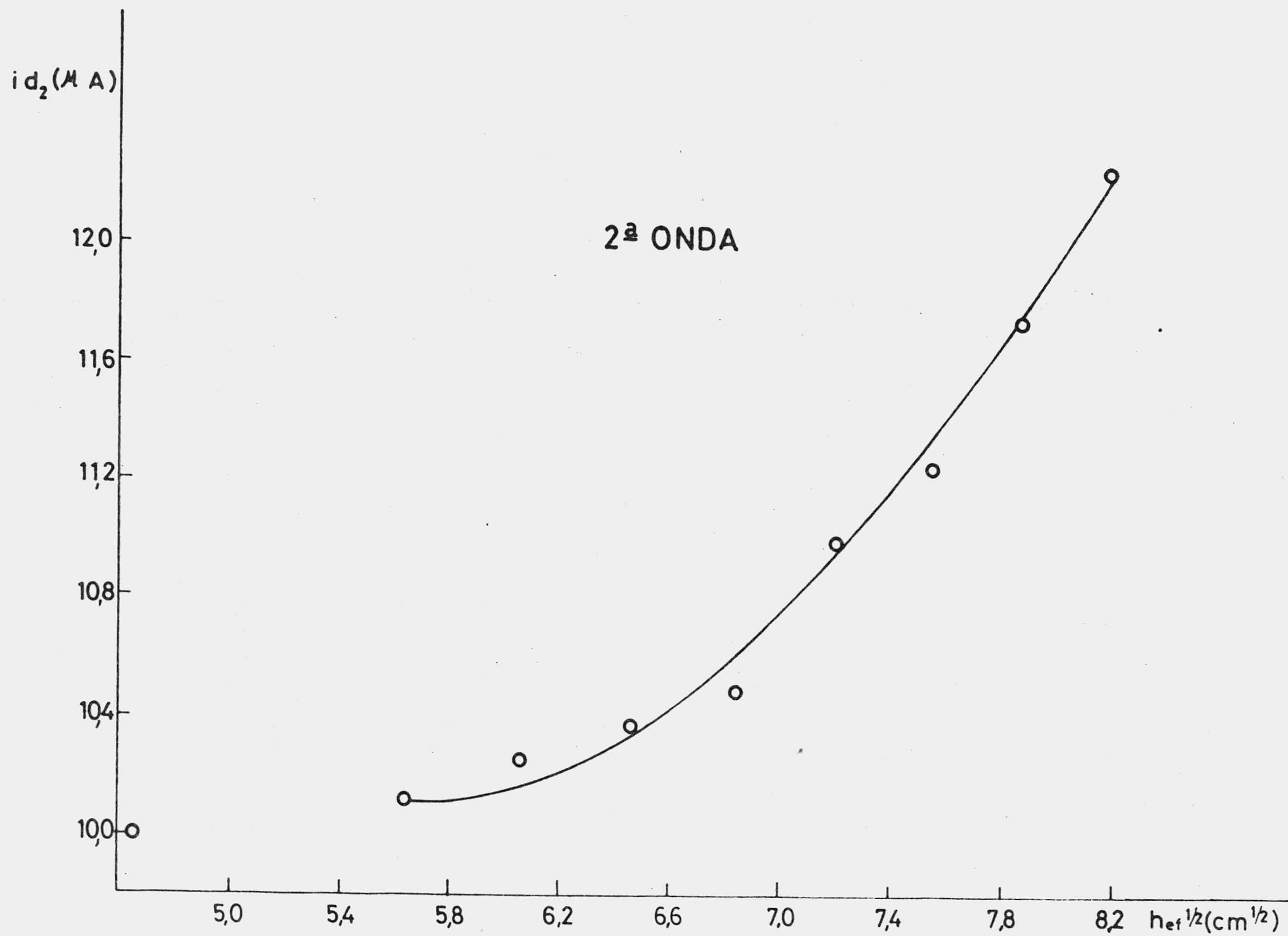


Fig. 50 .- Variación de las intensidades de las ondas polarográficas con la altura del depósito de mercurio de una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en B-R. pH 1,85.

3.2.4. Tiempos de goteo para disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido[5,4d] pirimidina (I) y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d] pirimidina. (II).

3.2.4.1. Curvas electrocapilares de disoluciones de (I) y (II) a diferentes concentraciones, (en medio Britton-Robinson).

Se han determinado los tiempos de goteo a distintos potenciales en disoluciones de las sustancias (I) y (II) de diferente concentración en amortiguador B-R, pH 1,98, altura de la columna de mercurio 50 cm y temperatura de 18°C.

Los valores numéricos obtenidos en cada caso se muestran en las tablas XV y XVI y las curvas electrocapilares respectivas se presentan en las fig. 51 y 52.

3.2.4.2. Dependencias tiempo de goteo-log C en disoluciones de (I) y (II).

Se han determinado los tiempos de goteo en disoluciones de (I) y (II) de diferentes concentraciones en amortiguador B-R a potencial fijo.

En las tablas XVII, XVIII y XIX se presentan los valores numéricos de estos parámetros así como los logaritmos de las concentraciones correspondientes. Las dependencias tiempo de goteo-log C se muestran en las fig. 53, 54 y 55.

TABLA XV

Tiempos de goteo a diferentes potenciales correspondientes a disoluciones de (I) de diferente concentración en amortiguador B-R, pH = 1,98. h = 50 cm. T = 18°C.

<u>-E(V)</u>	<u>Tiempos de goteo (s)</u>			
	<u>El.de fondo</u>	<u>(I).10<sup>-2</sup>M</u>	<u>(I).10<sup>-3</sup>M</u>	<u>(I).10<sup>-5</sup>M</u>
0,0	10,31	9,86	10,10	10,30
0,1	10,63	10,02	10,22	10,58
0,2	10,85	10,04	10,24	10,70
0,3	10,97	10,01	10,20	10,80
0,4	11,07	9,95	10,10	10,85
0,5	11,05	9,88	10,10	10,85
0,6	10,97	9,87	10,10	10,70
0,7	10,88	9,88	-- --	-- --
0,8	10,73	9,87	10,22	10,25
0,9	10,58	9,84	-- --	-- --
1,0	10,46	9,84	9,84	9,70
1,1	9,90	9,82	-- --	-- --
1,2	9,59	9,82	9,36	9,26
1,3	9,19	-- --	-- --	-- --
1,4	8,98	-- --	9,07	8,79

TABLA XVI

Tiempos de goteo a diferentes potenciales correspondientes a disoluciones de (II) de diferente concentración en amortiguador B-R, pH = 1,98. h = 50 cm. T = 18°C.

<u>-E(V)</u>	<u>Tiempos de goteo (s)</u>		
	<u>El. de fondo</u>	<u>(II).10<sup>-3</sup>M</u>	<u>(II).10<sup>-5</sup>M</u>
0,0	10,48	10,12	10,47
0,1	10,80	10,19	10,72
0,2	10,98	10,18	10,82
0,3	11,10	10,12	10,90
0,4	11,16	10,04	11,02
0,5	11,14	10,05	10,96
0,6	11,08	10,05	10,81
0,7	10,98	10,05	10,66
0,8	10,80	10,05	10,44
0,9	10,62	10,06	10,20
1,0	10,26	10,06	9,97
1,1	9,92	10,02	9,68
1,2	9,47	-- --	9,39
1,3	9,15	-- --	9,07
1,4	8,99	-- --	8,90



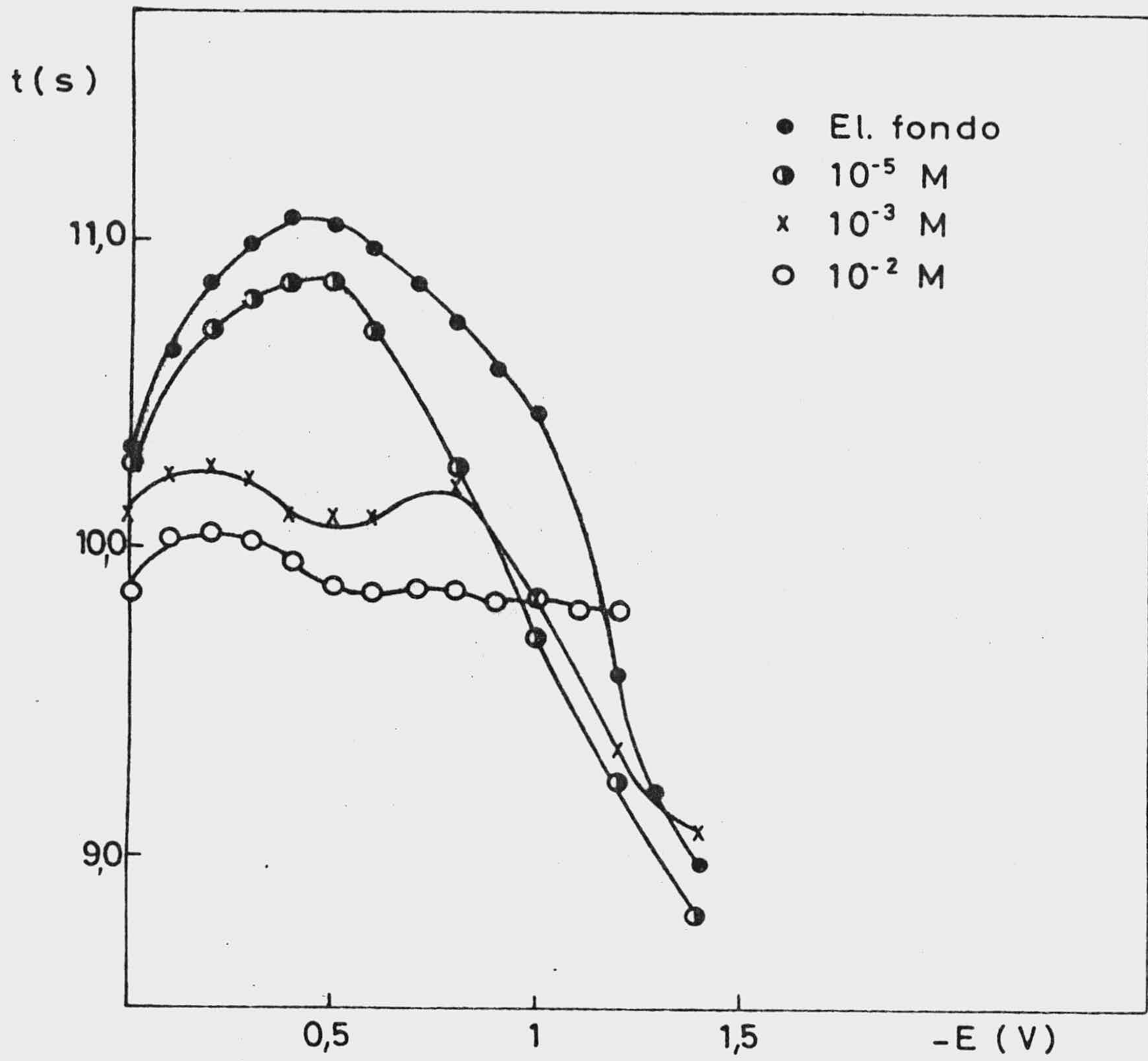


Fig. 51.- Curvas electrocapilares correspondientes a disoluciones de (I) de diferente concentración en amortiguador B-R, pH = 1,98. h = 50 cm. T = 18°C.

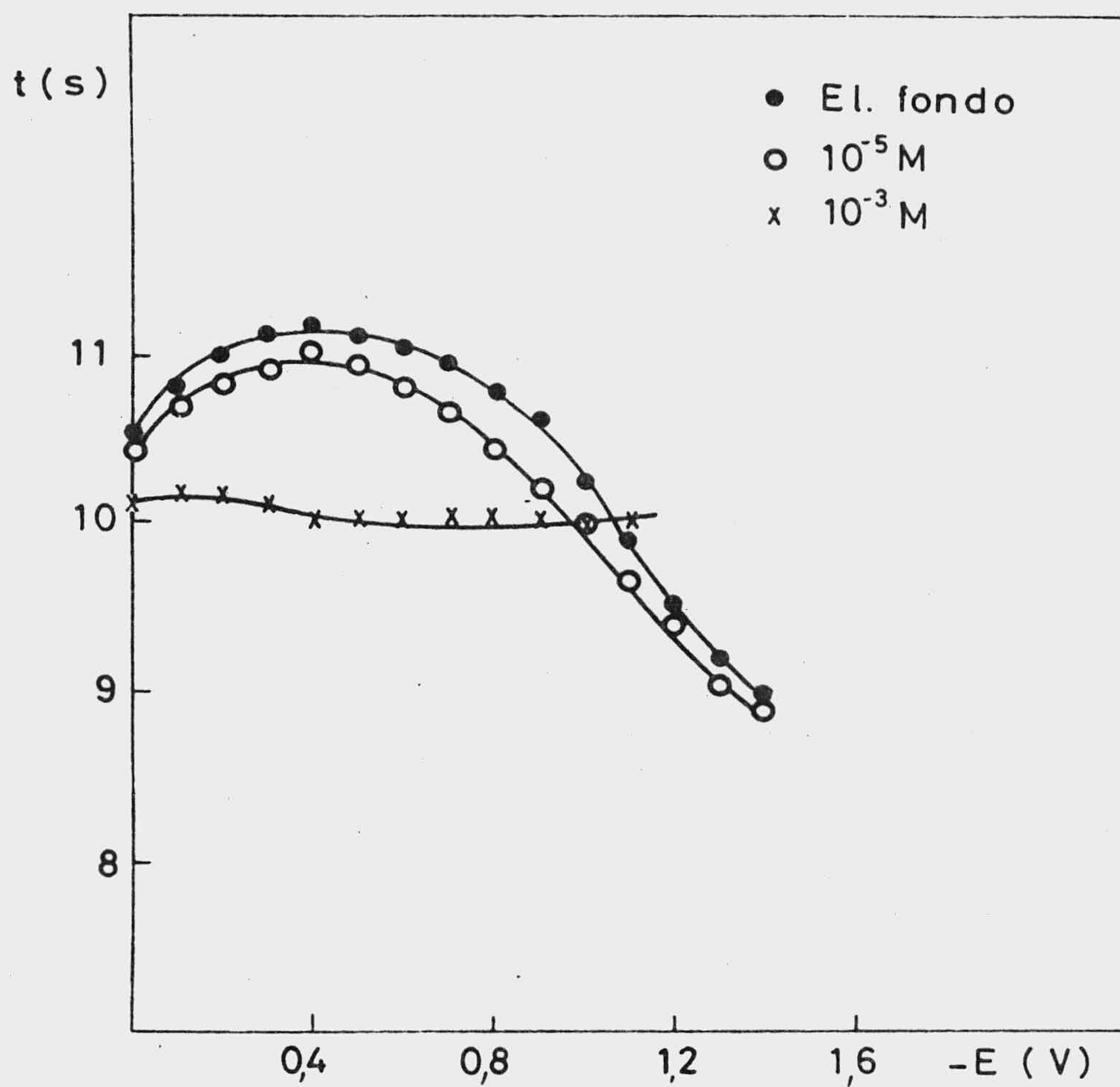


Fig. 52.- Curvas electrocapilares correspondientes a disoluciones de (II) de diferente concentración en amortiguador B-R, pH = 1,98.  $h = 50$  cm.  $T = 18^{\circ}\text{C}$ .

TABLA XVII

Tiempos de goteo correspondientes a disoluciones de (I) de distinta concentración en amortiguador B-R, a potencial fijo de pie de la primera onda  $E = -0,4V$ .  $h = 50$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .

$t = 10,98s$

<u><math>c \cdot 10^6 M</math></u>	<u><math>-\log C</math></u>	<u><math>t(s)</math></u>	<u><math>c \cdot 10^6 M</math></u>	<u><math>-\log C</math></u>	<u><math>t(s)</math></u>
2,77	5,55	10,94	25,50	4,59	10,33
3,44	5,46	10,94	28,57	4,54	10,32
4,10	5,38	10,93	31,37	4,50	10,30
4,76	5,32	10,93	54,05	4,26	10,26
5,40	5,26	10,92	78,94	4,10	10,24
7,89	5,10	10,88	102,50	3,98	10,22
10,25	4,98	10,82	125,00	3,90	10,20
12,50	4,90	10,75	146,00	3,83	10,19
14,60	4,83	10,62	166,60	3,77	10,18
16,60	4,77	10,50	186,00	3,73	10,16
18,60	4,73	10,42	222,00	3,65	10,16
20,45	4,68	10,36	255,00	3,59	10,14
22,20	4,65	10,34	300,00	3,52	10,13
23,90	4,62	10,34	1000,00	3,00	10,06

TABLA XVIII

Tiempos de goteo correspondientes a disoluciones de (I) de distinta concentración en amortiguador B-R, a potencial fijo de pie de la segunda onda  $E = -0,8V$ .  $h = 50$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .

$t = 10,53$  s

<u><math>c \cdot 10^6</math> M</u>	<u><math>-\log C</math></u>	<u><math>t(s)</math></u>
2,77	5,55	10,53
5,40	5,26	10,51
7,89	5,10	10,40
10,25	4,98	10,28
12,50	4,90	10,18
14,63	4,83	10,07
16,66	4,77	10,02
18,60	4,73	10,00
20,45	4,68	9,96
22,20	4,65	9,97
25,53	4,59	9,96
28,57	4,54	9,93
31,37	4,50	9,96
37,50	4,42	9,94

TABLA XIX

Tiempos de goteo correspondientes a disoluciones de  
(II) de distinta concentración en amortiguador B-R, a potencial  
fijo de pie de la primera onda  $E = -0,4V$ ,  $h = 50$  cm.  $T = 25^{\circ}C$ .

$t = 11,76$  s

<u><math>c \cdot 10^6</math> M</u>	<u><math>-\log C</math></u>	<u><math>t</math> (s)</u>
2,77	5,55	11,73
4,10	5,38	11,74
5,40	5,26	11,73
7,89	5,10	11,62
10,25	4,98	11,47
12,50	4,90	11,43
14,60	4,83	11,38
16,60	4,77	11,34
18,60	4,73	11,20
20,45	4,68	11,17
22,20	4,65	11,13
23,90	4,62	11,11
28,57	4,54	11,10
31,37	4,50	11,11
37,50	4,20	11,11

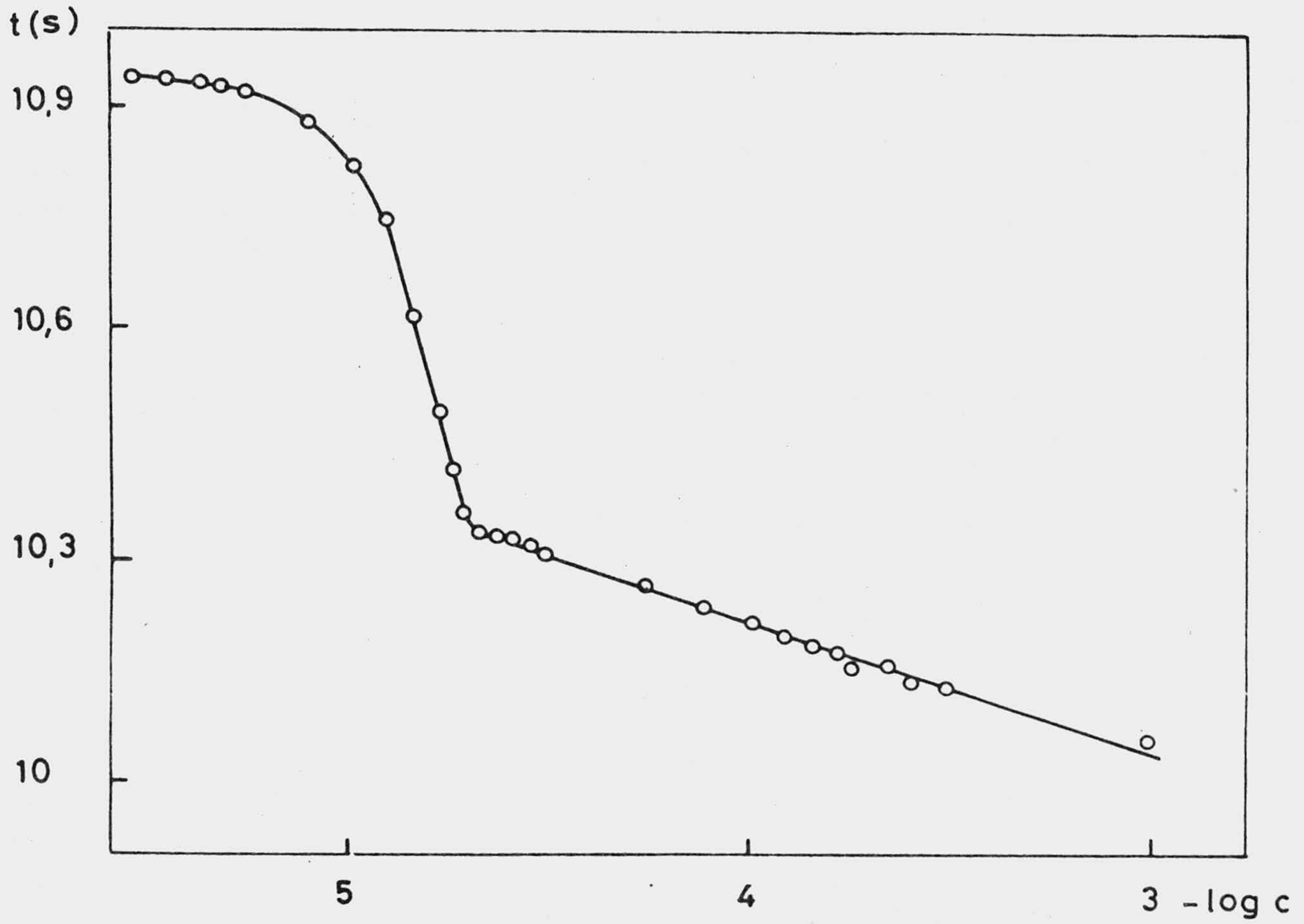


Fig. 53.- Representación del tiempo de goteo frente al logaritmo de las concentraciones de sustancia (I), en B-R.  
 $E = -0,4V$ .

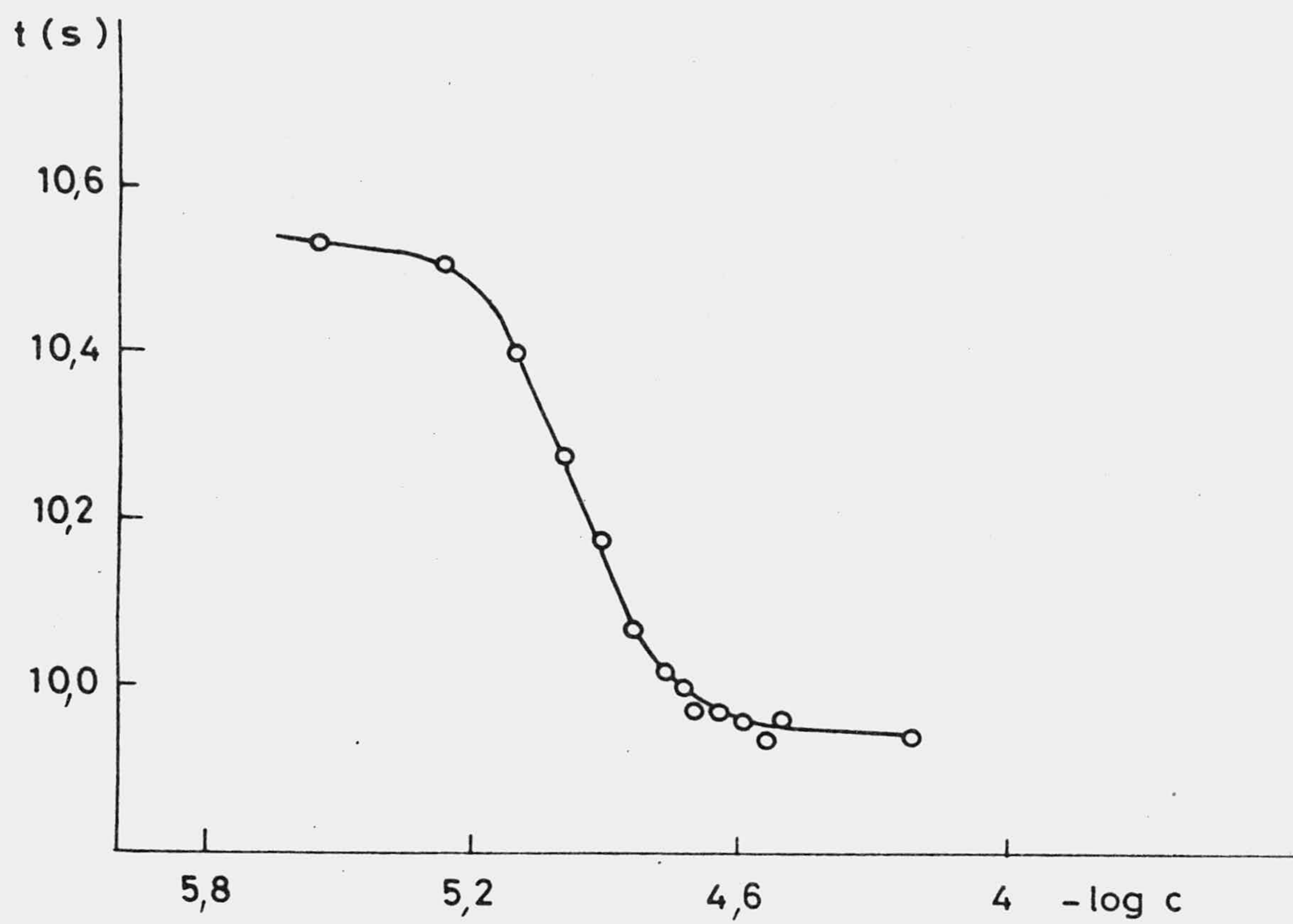


Fig. 54.- Representación del tiempo de goteo frente al logaritmo de las concentraciones de sustancia (I), en B-R.  $E = -0,8V$ .

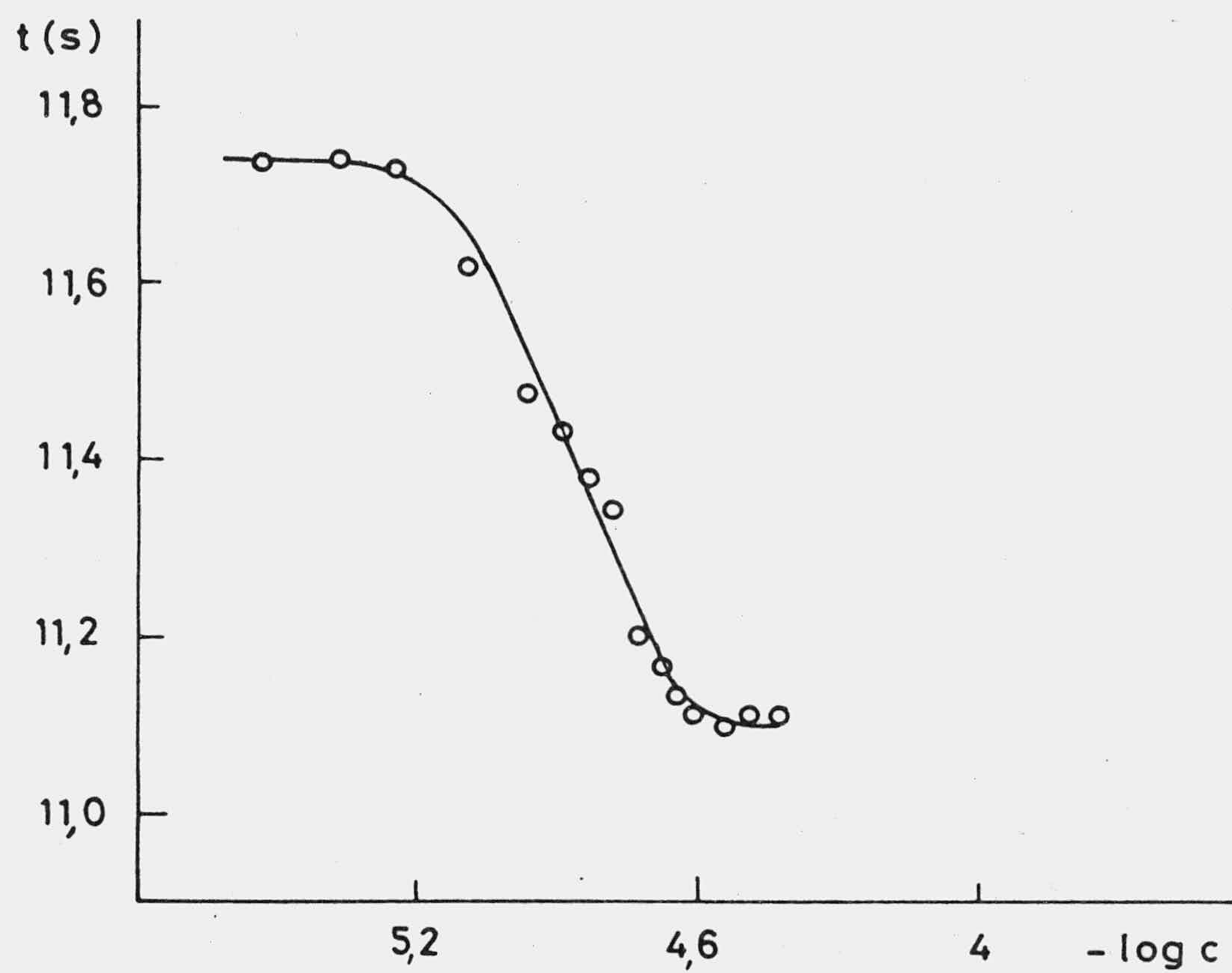


Fig. 55.- Representación del tiempo de goteo frente al logaritmo de las concentraciones de sustancia (II), en B-R.  $E = -0,4$  V.



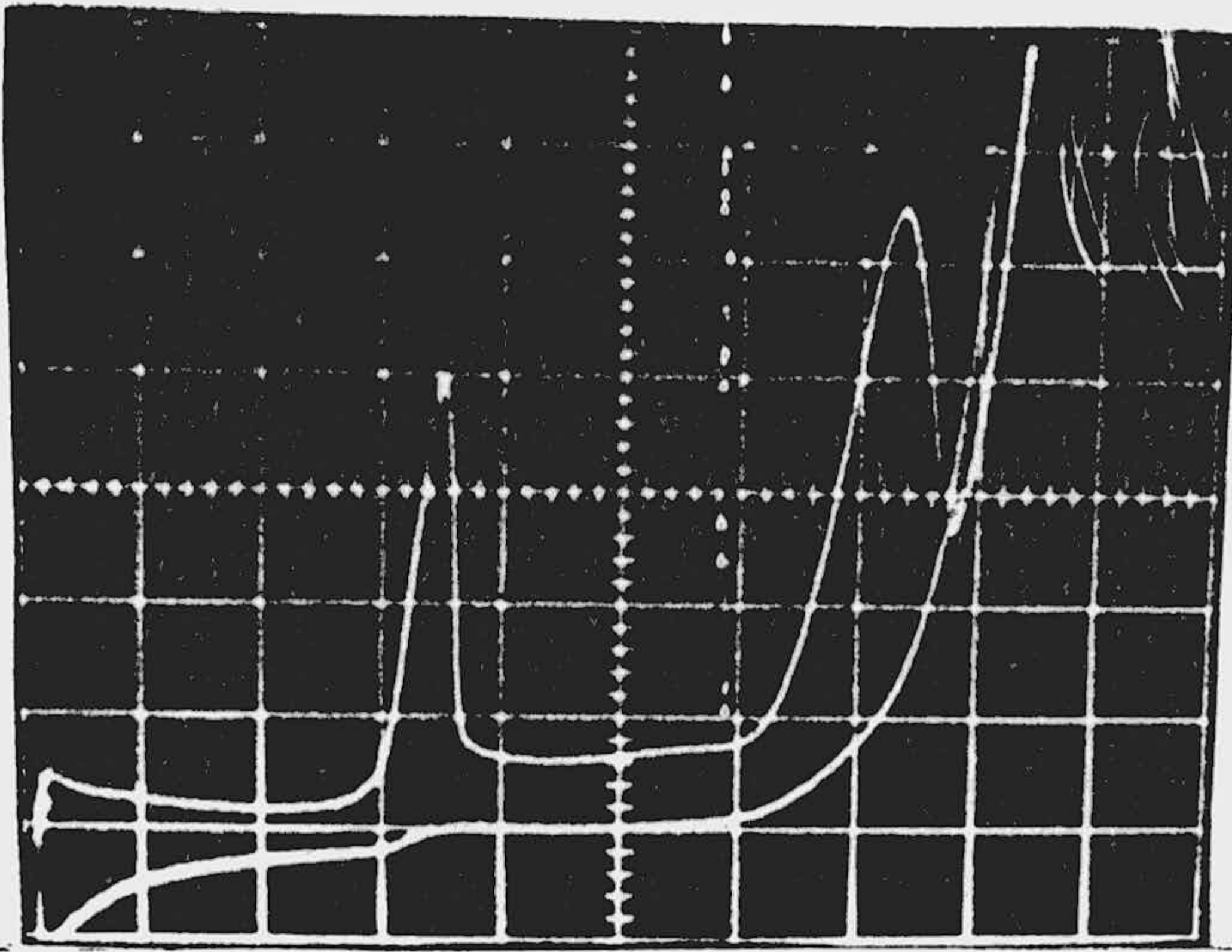
3.2.5. Polarografía oscilográfica de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido[5,4d] pirimidina (I) y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d] pirimidina. (II).

3.2.5.1. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) a distintos valores de pH.

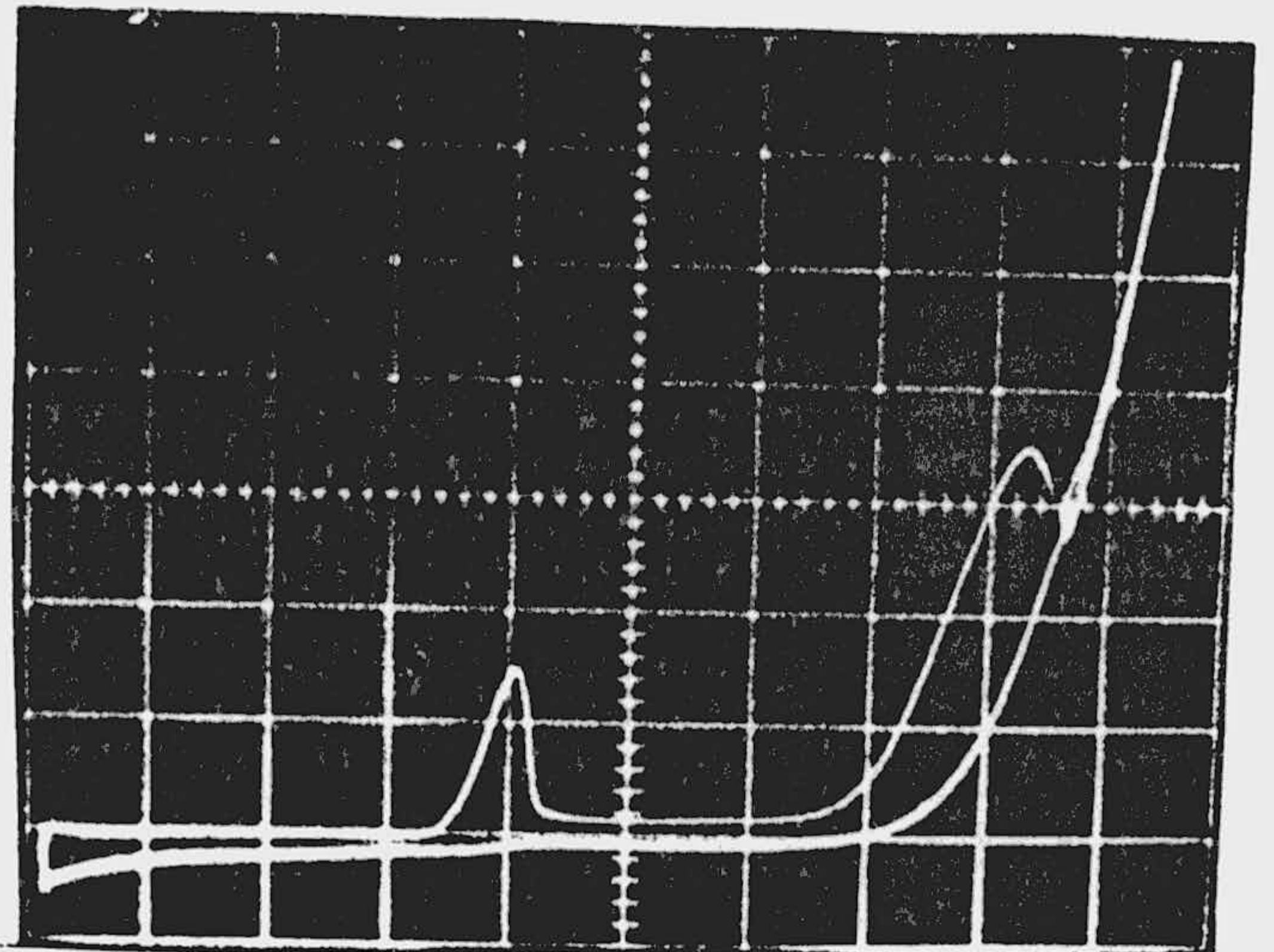
Se han registrado los oscilopolarogramas correspondientes a disoluciones de (I) y (II)  $10^{-4}$  M en amortiguador Britton-Robinson, con un contenido en etanol del 10% para distintos valores de pH, fig. 56-61.

Los valores de las intensidades y potenciales de pico correspondientes se presentan en las tablas XX y XXI y las dependencias  $i_p$ -pH en las fig. 62-64.

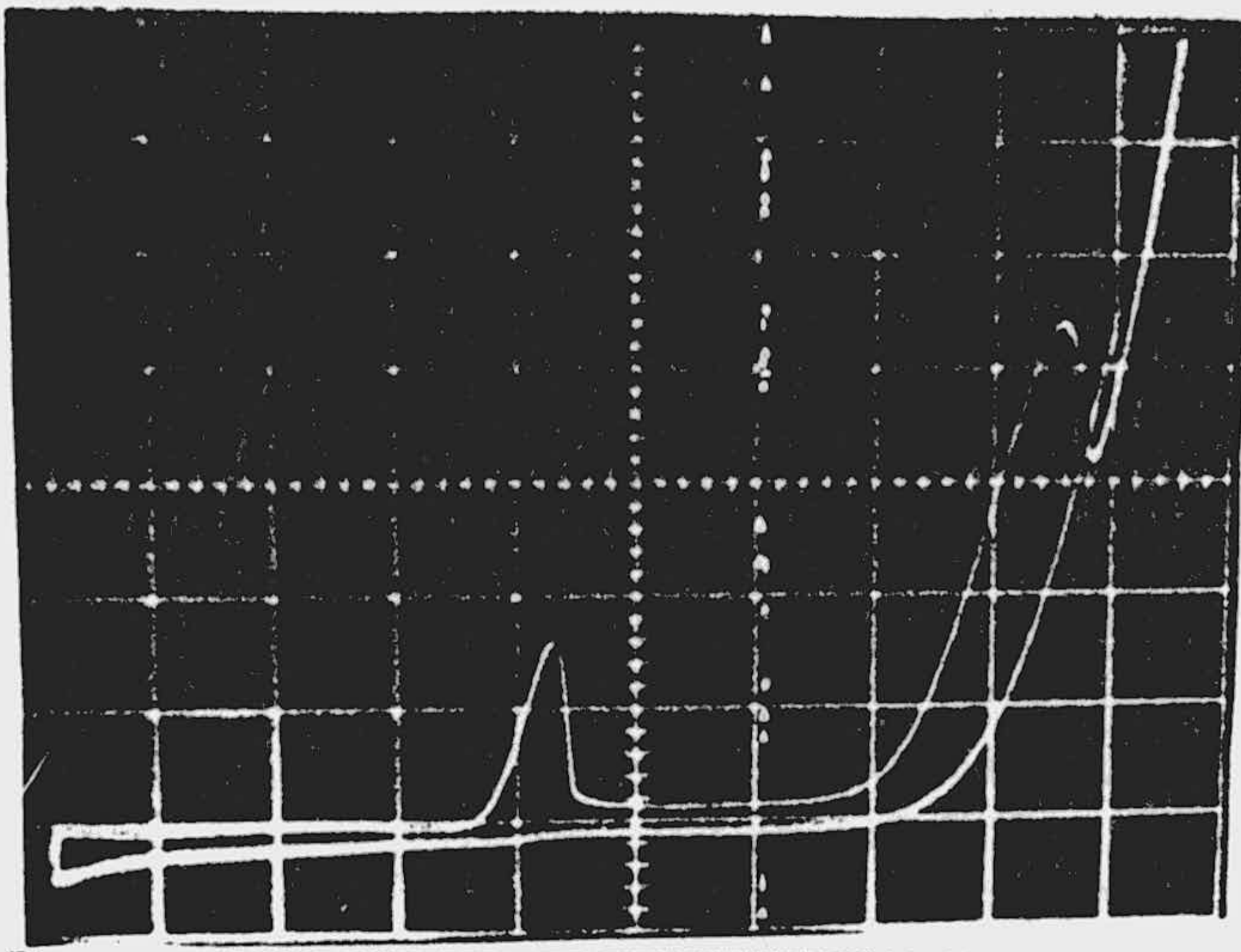
Las condiciones experimentales fueron: origen 0 V; rango de barrido 2 V; velocidad de barrido 0,1 s/div; tiempo de retraso 2 s;  $h = 50$  cm;  $T = 18^\circ\text{C}$ .



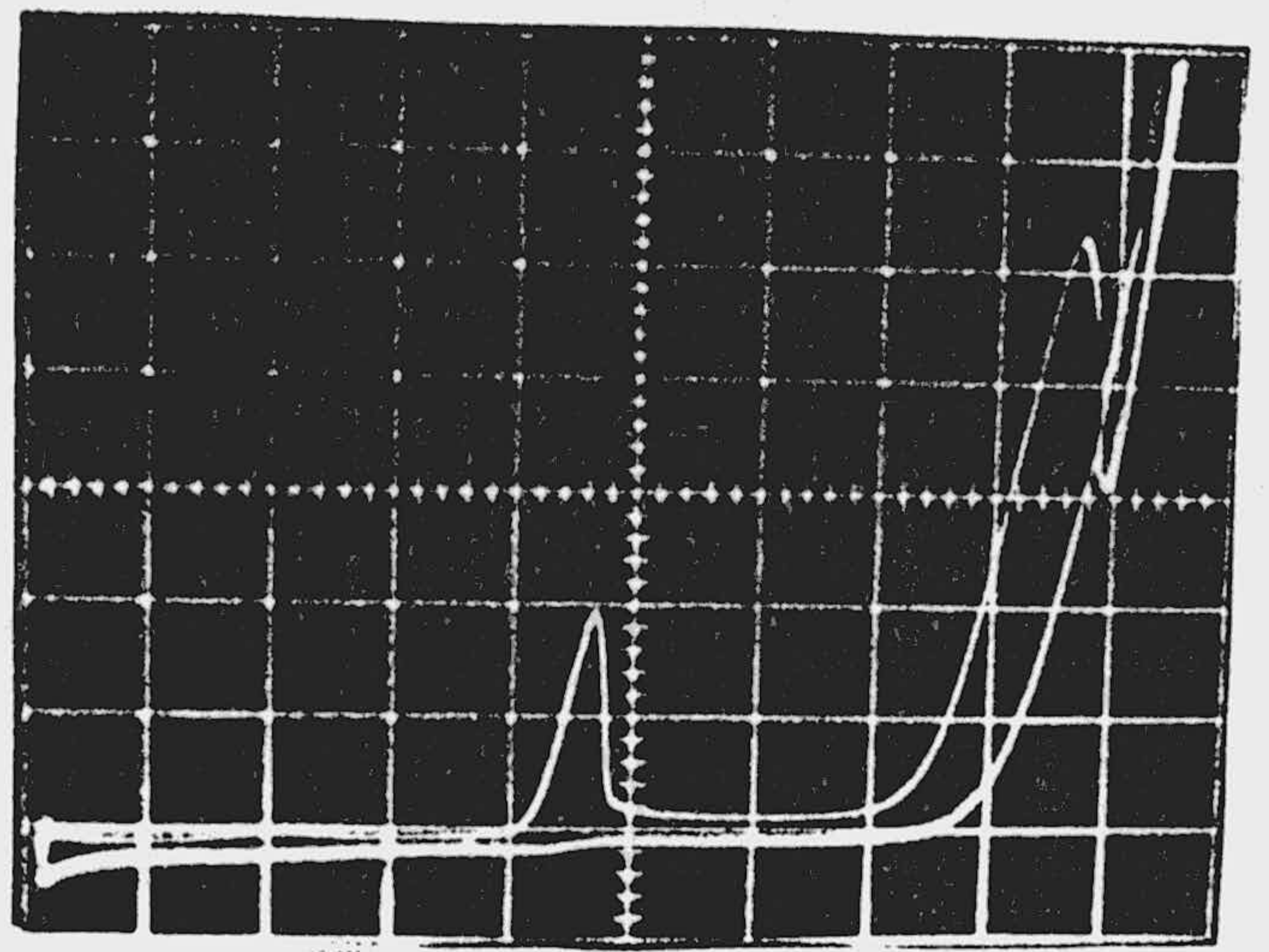
pH = 2,50;  $s = 2 \mu\text{A}/\text{div.}$



pH = 3,71;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

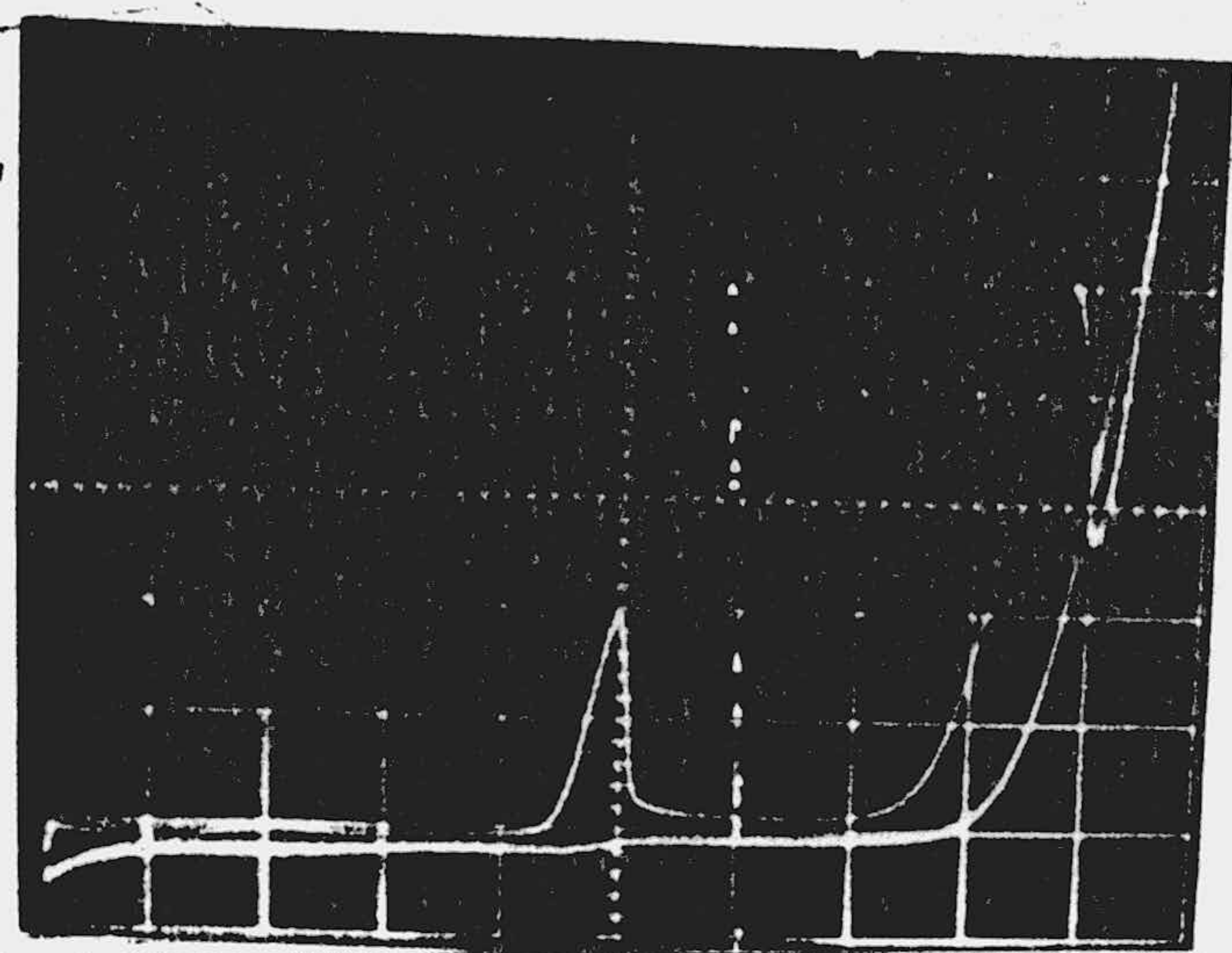


pH = 4,39;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

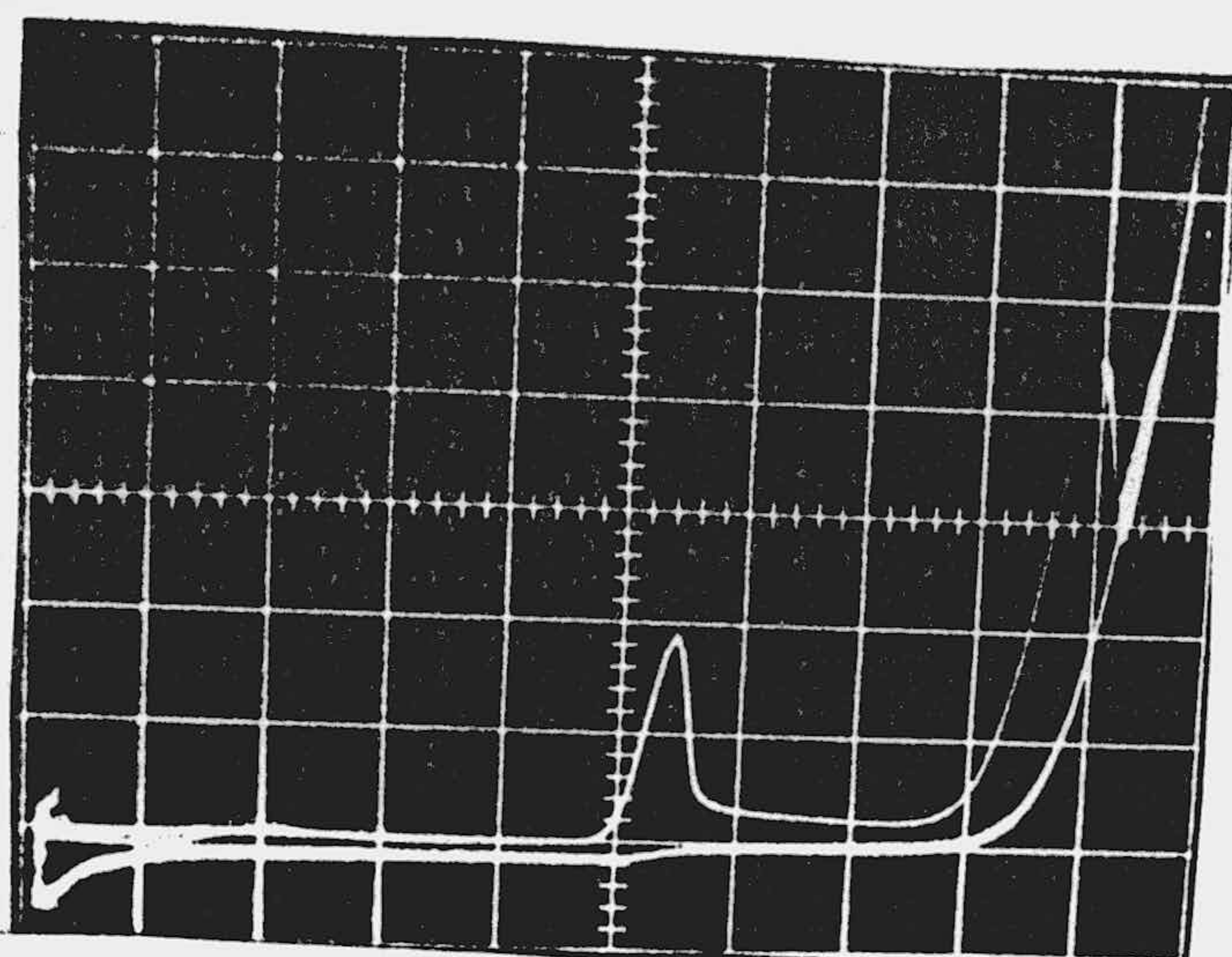


pH = 5,48;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

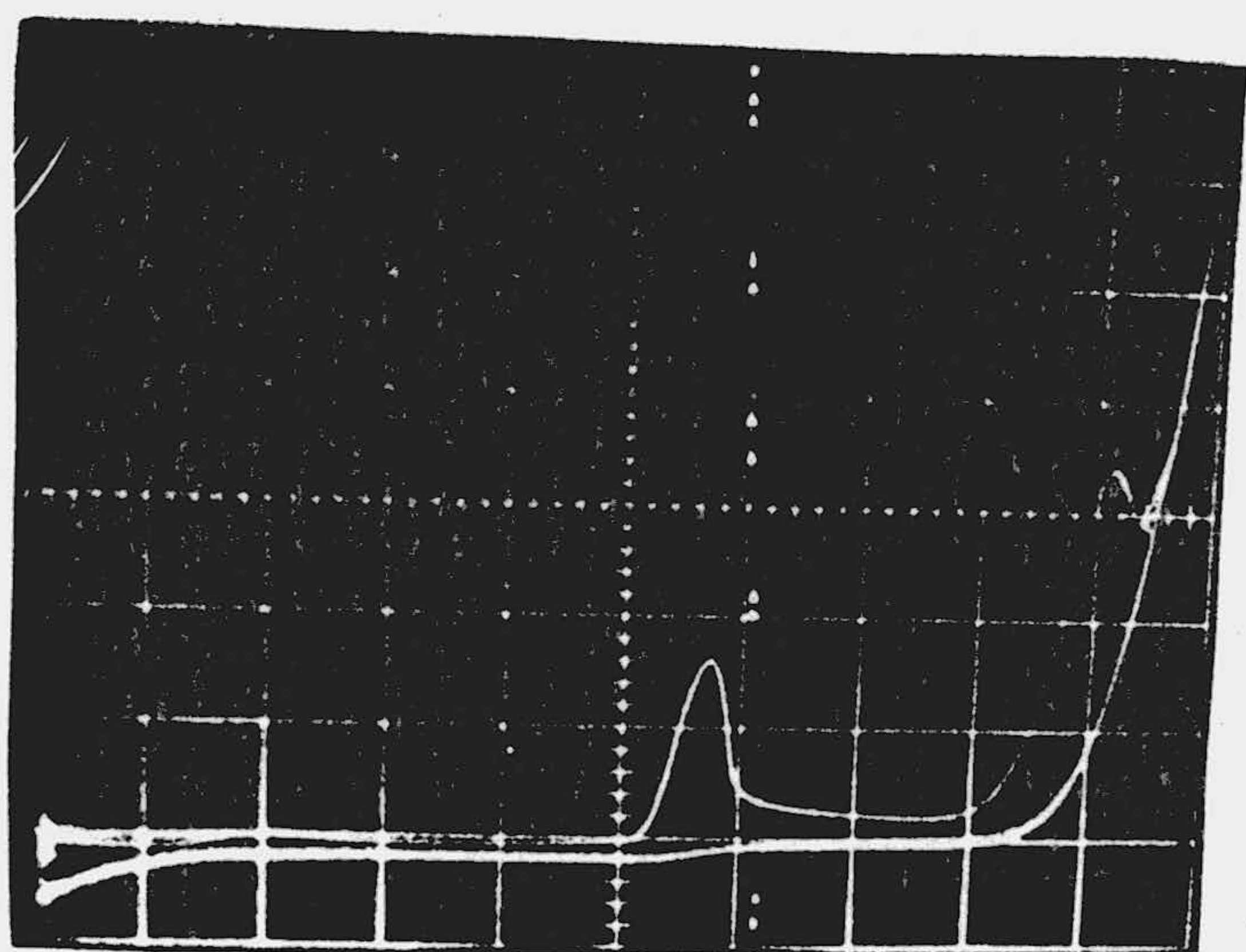
Fig. 56.- Oscilopolarogramas de disoluciones de  $(I) 10^{-4} \text{M}$  en amortiguador B-R a diferentes valores de pH.



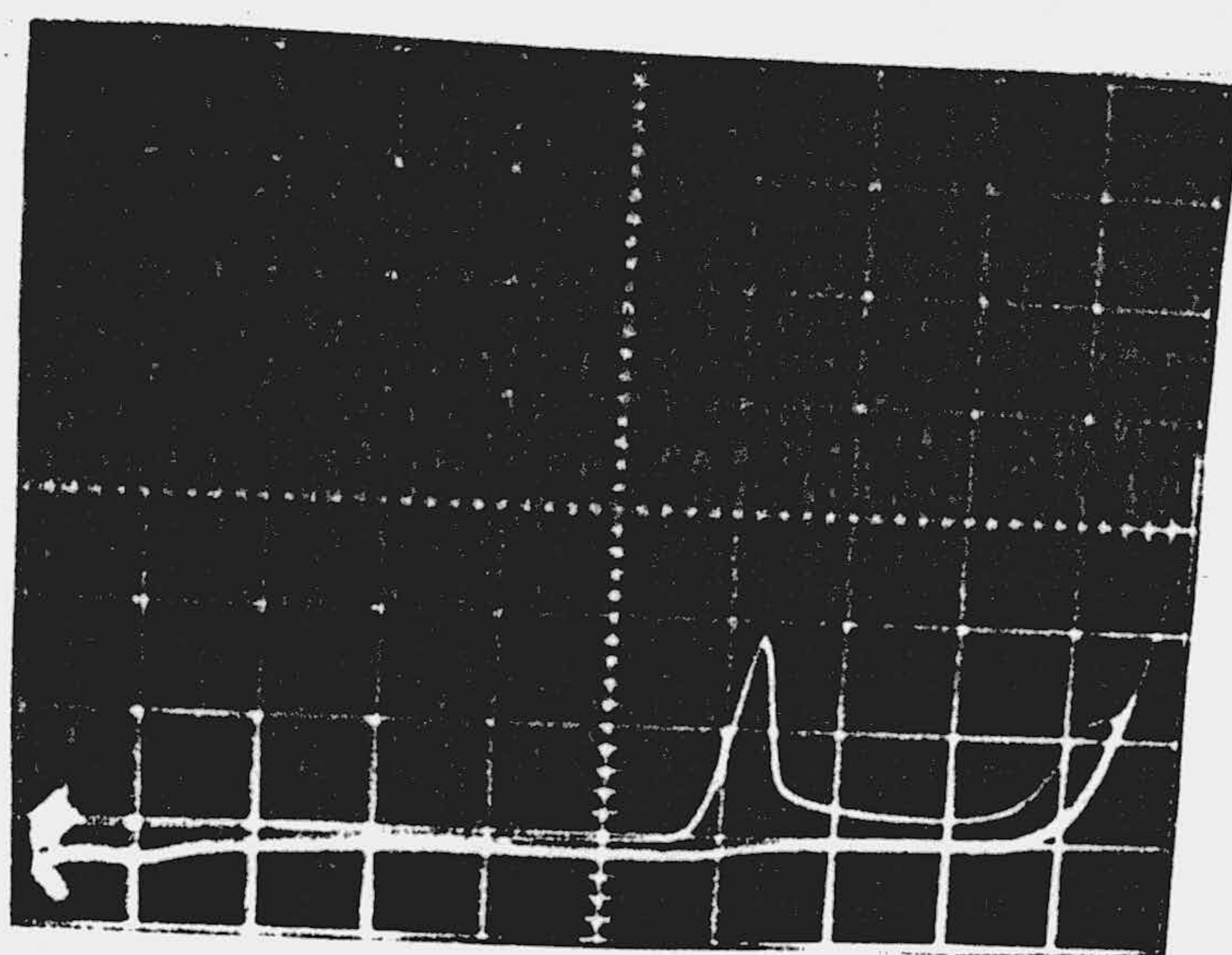
pH = 6,17;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$



pH = 7,53;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

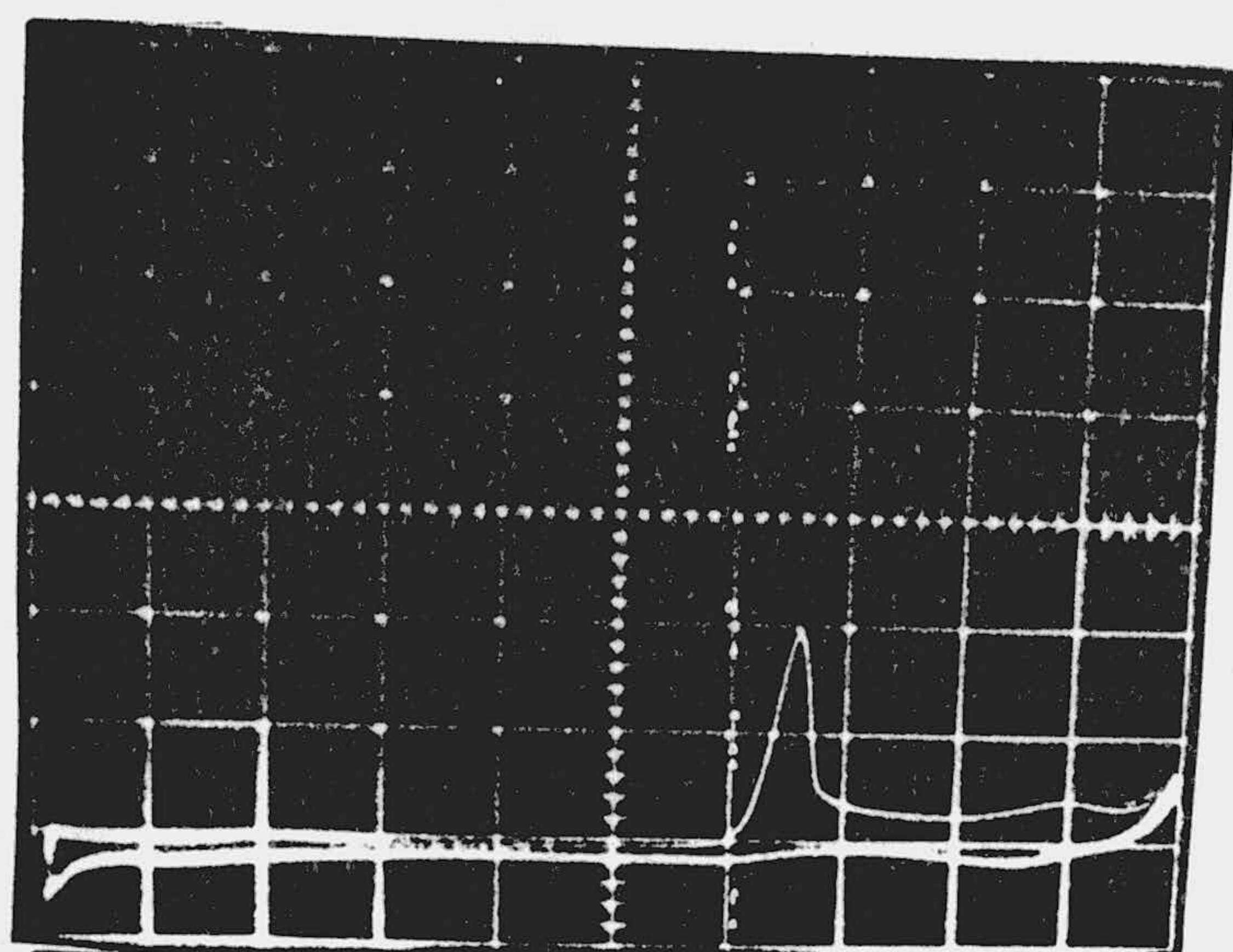


pH = 8,23;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

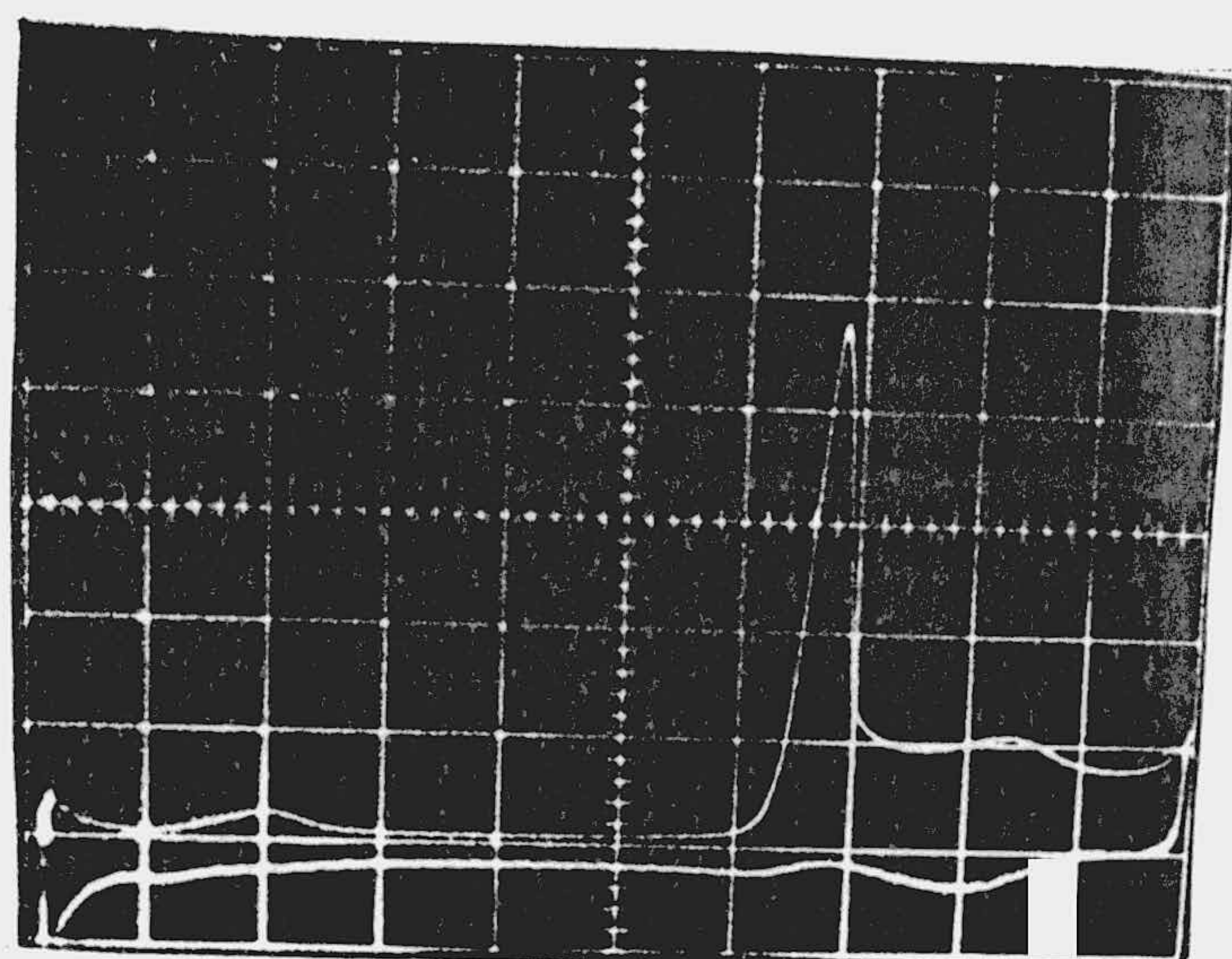


pH = 9,62;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

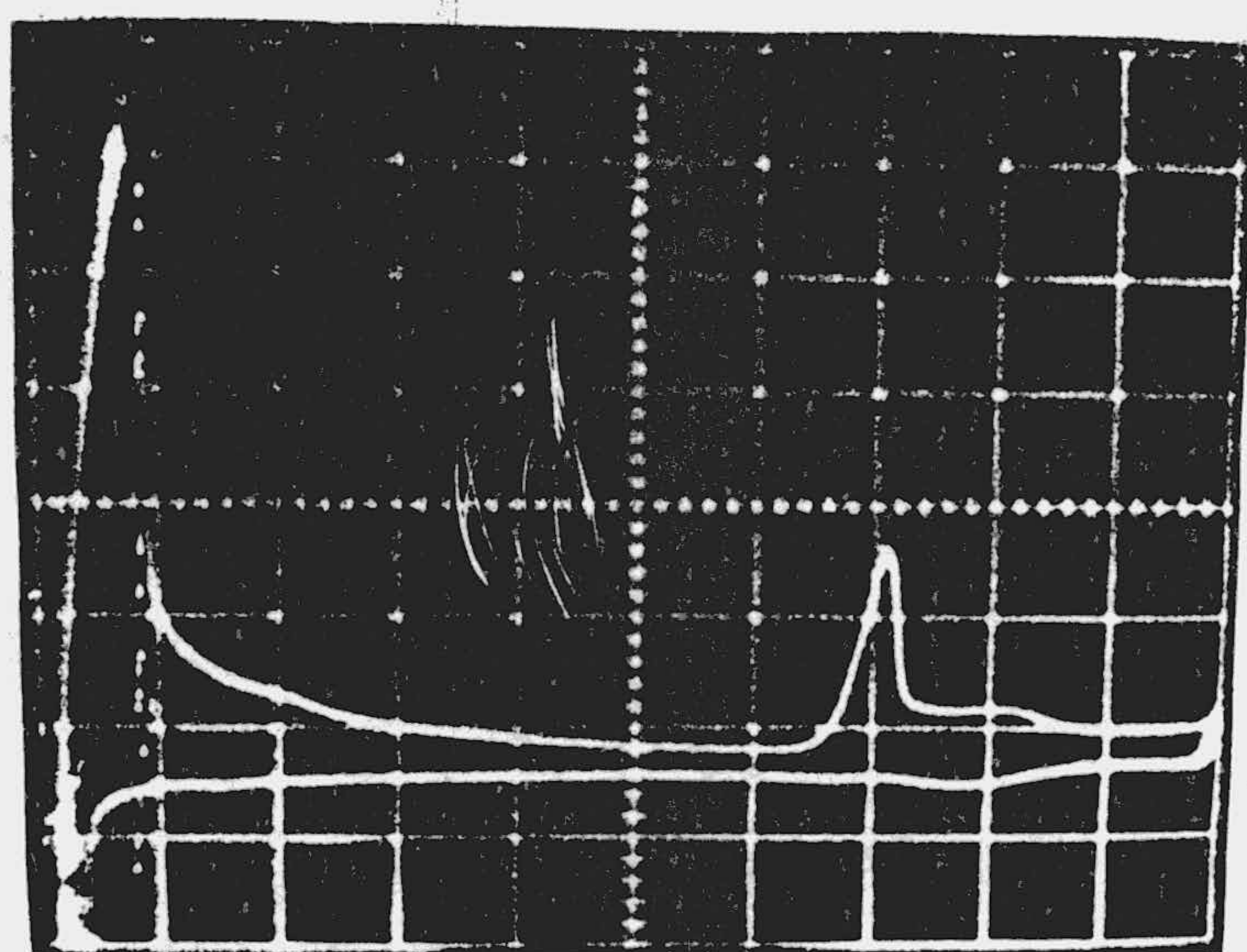
Fig. 57.- Oscilopolarogramas de disoluciones de (I)  $10^{-4} \text{M}$   
en amortiguador B-R a diferentes valores de pH.



pH = 10,33;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

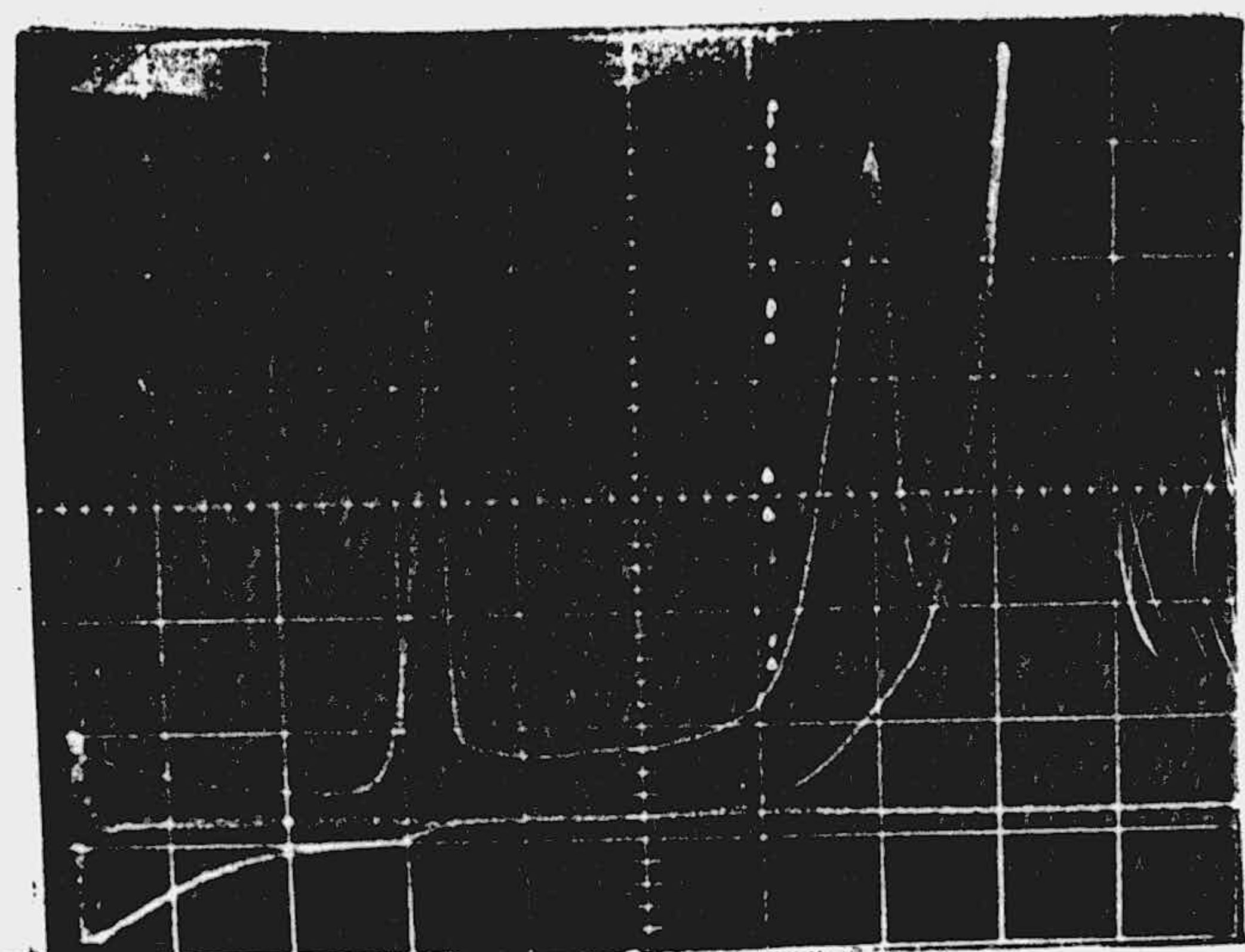


pH = 11,24;  $s = 2 \mu\text{A}/\text{div.}$

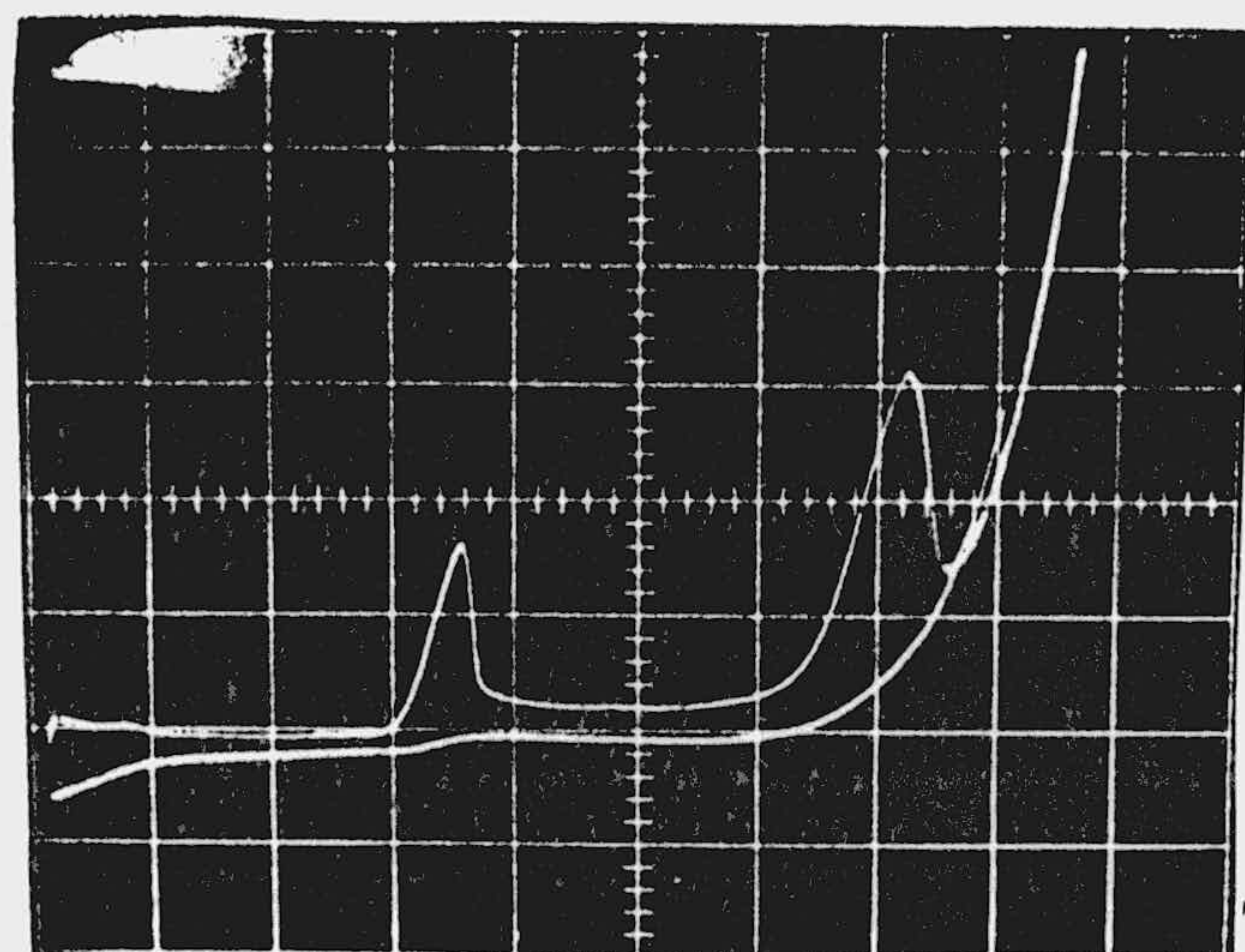


pH = 12,19;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

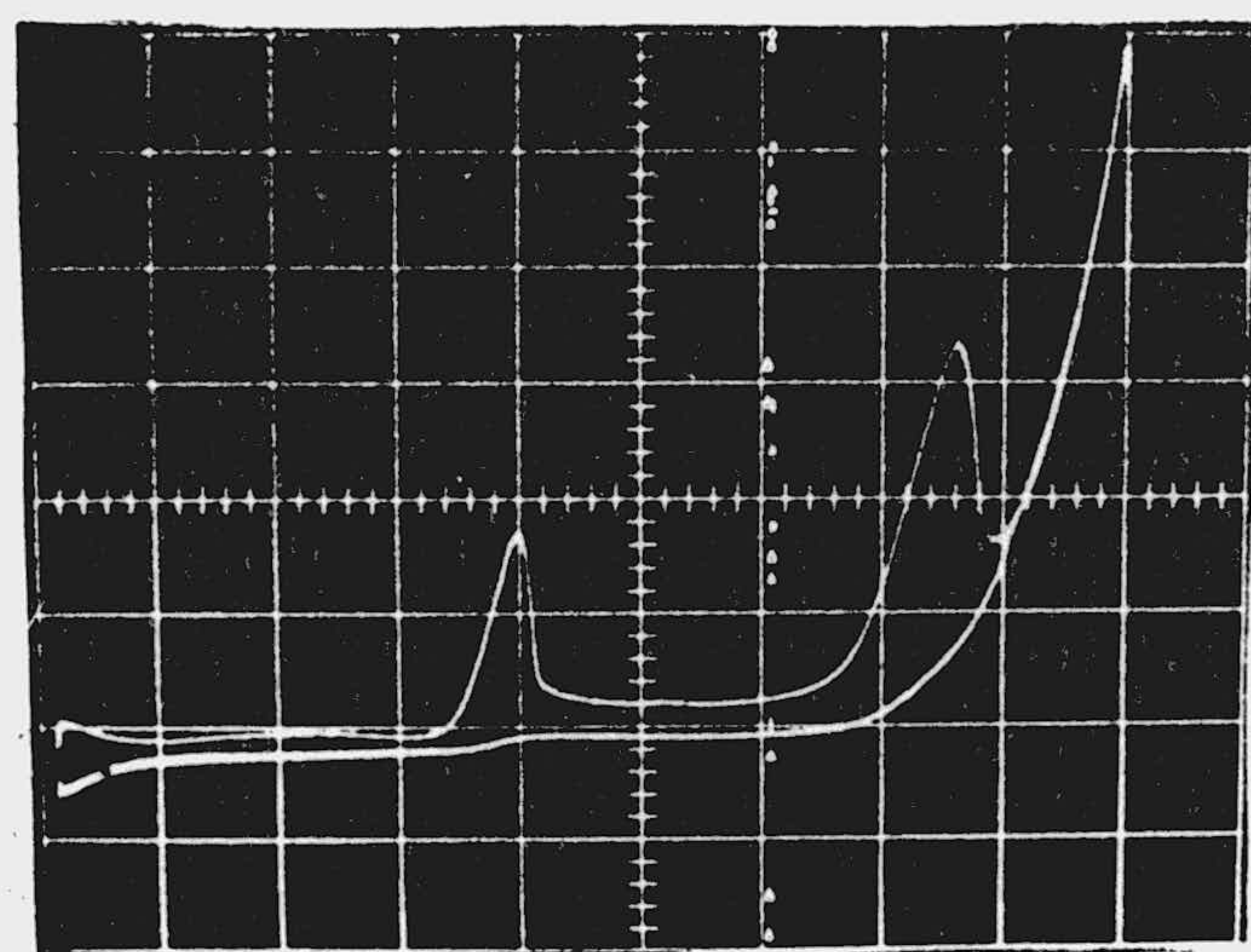
Fig. 58.- Oscilopolarogramas de disoluciones de (I)  $10^{-4}\text{M}$  en amortiguador B-R a diferentes valores de pH.



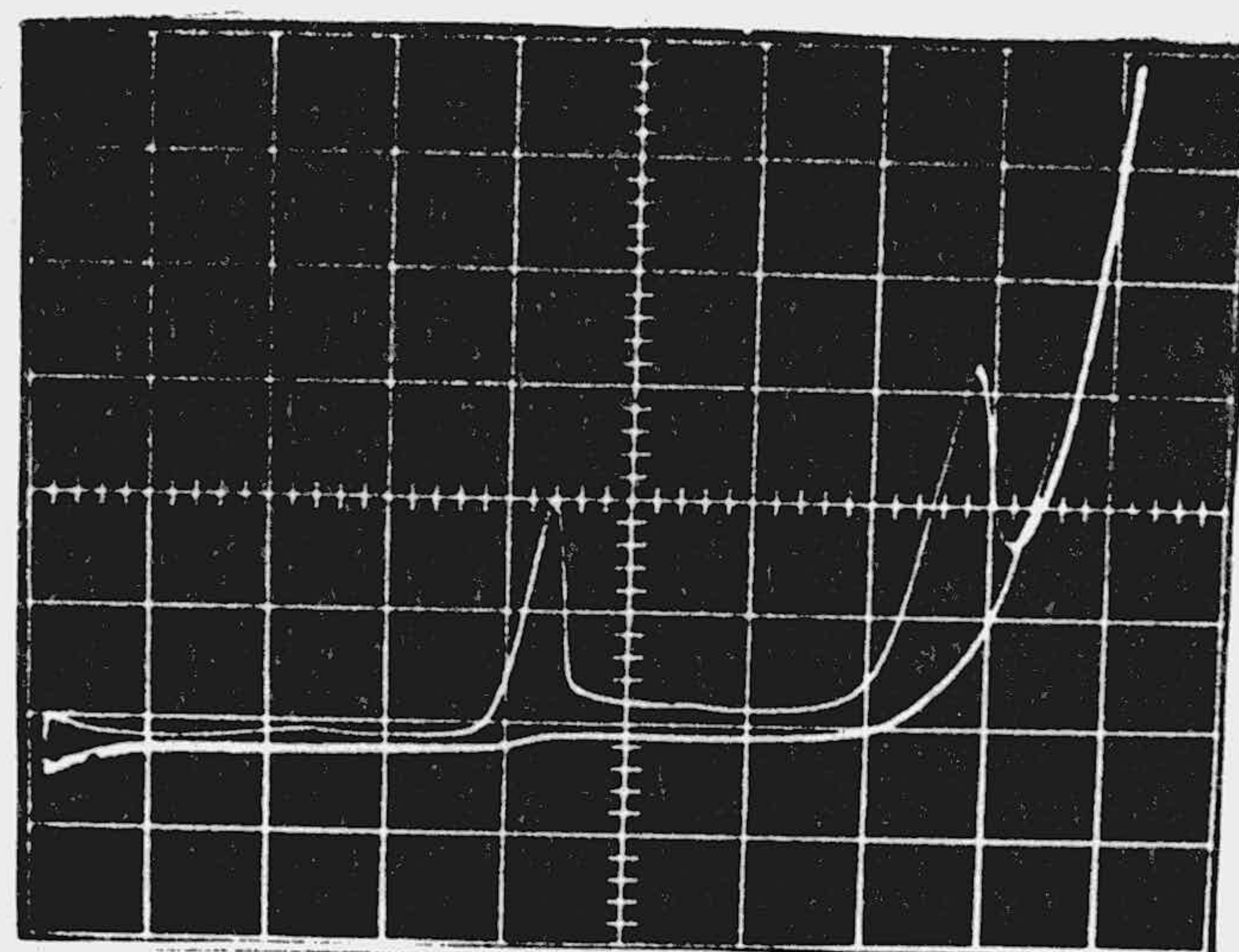
pH = 2,20;  $s = 2 \mu\text{A/div.}$



pH = 2,65;  $s = 5 \mu\text{A/div.}$

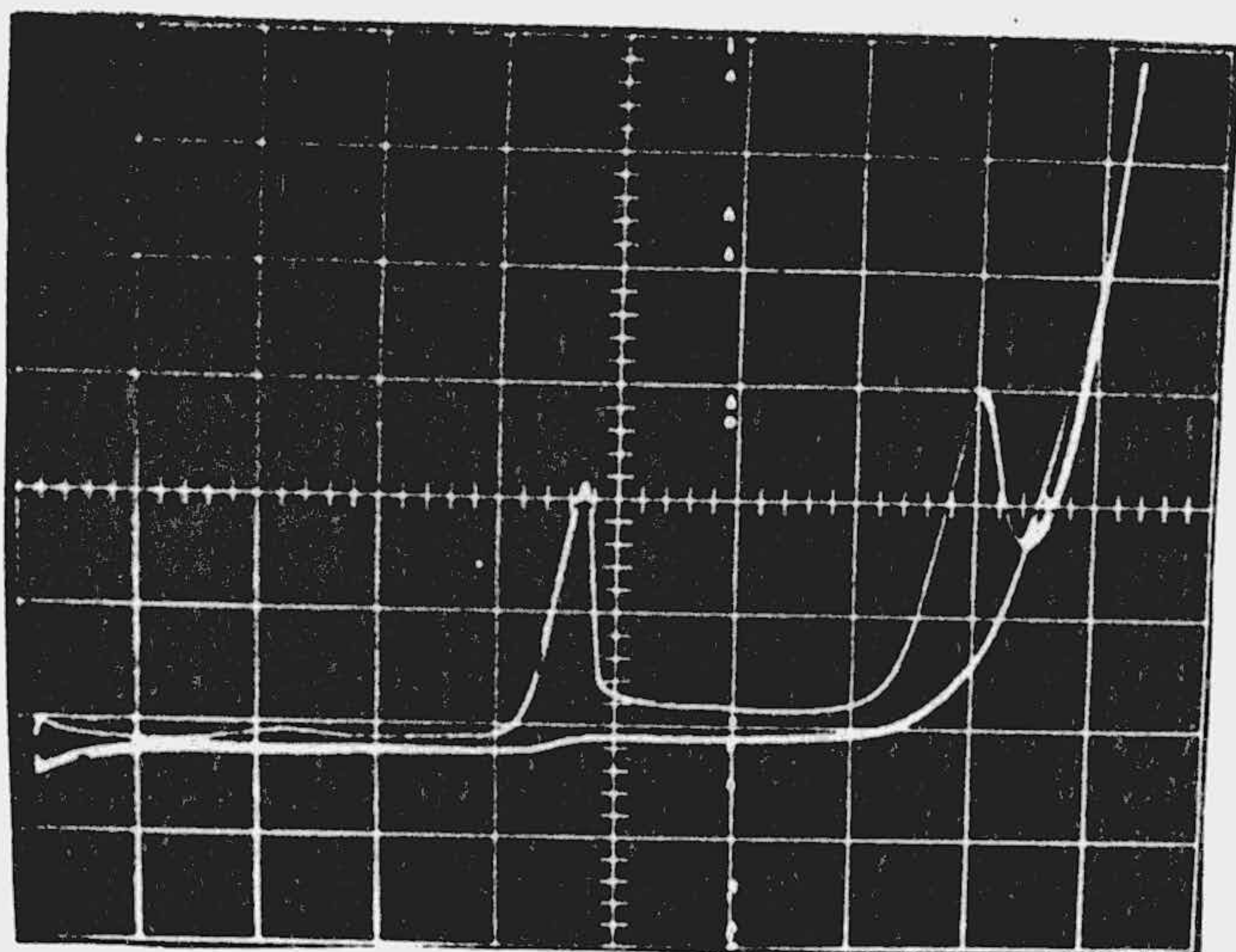


pH = 4,65;  $s = 5 \mu\text{A/div.}$

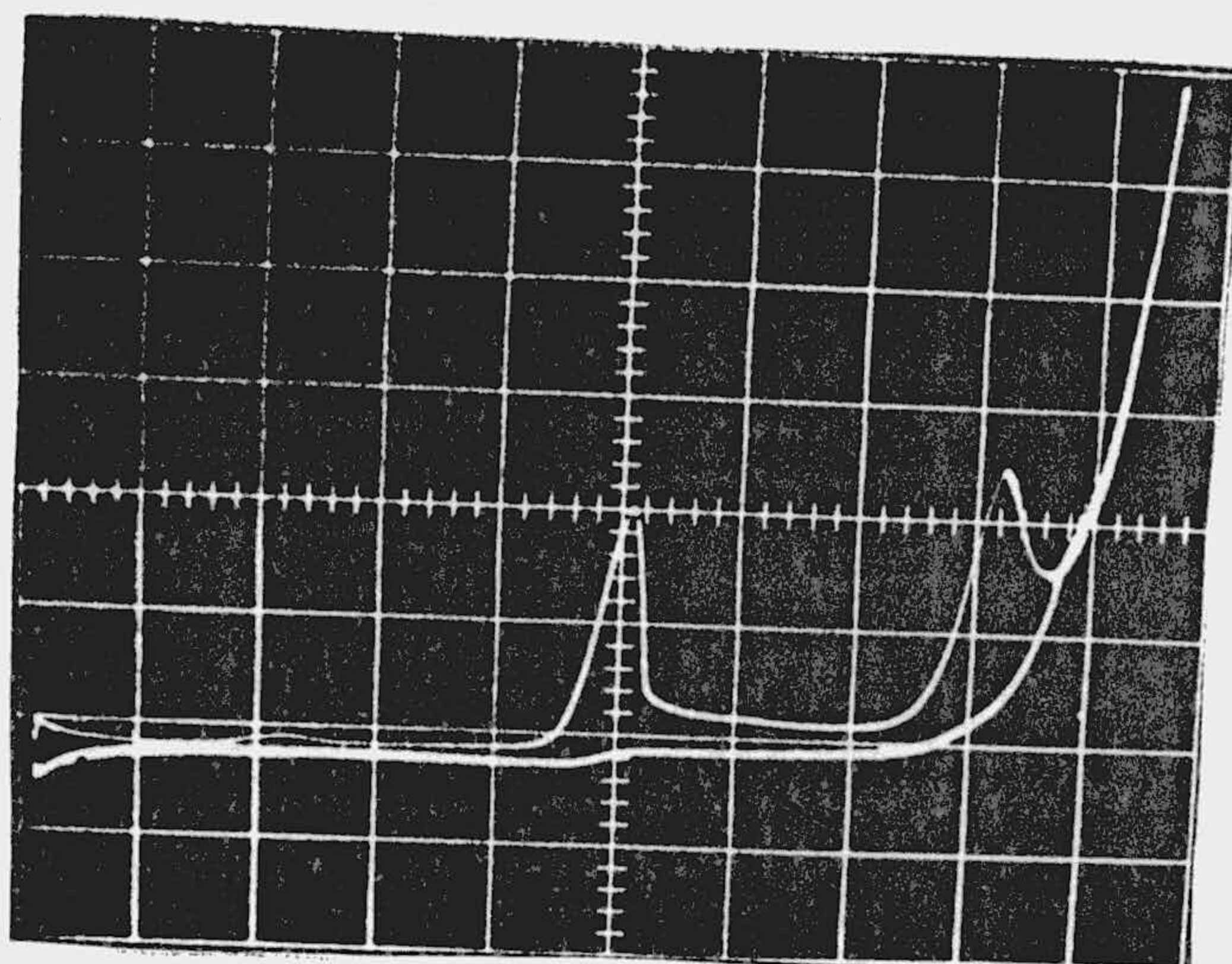


pH = 3,52;  $s = 5 \mu\text{A/div.}$

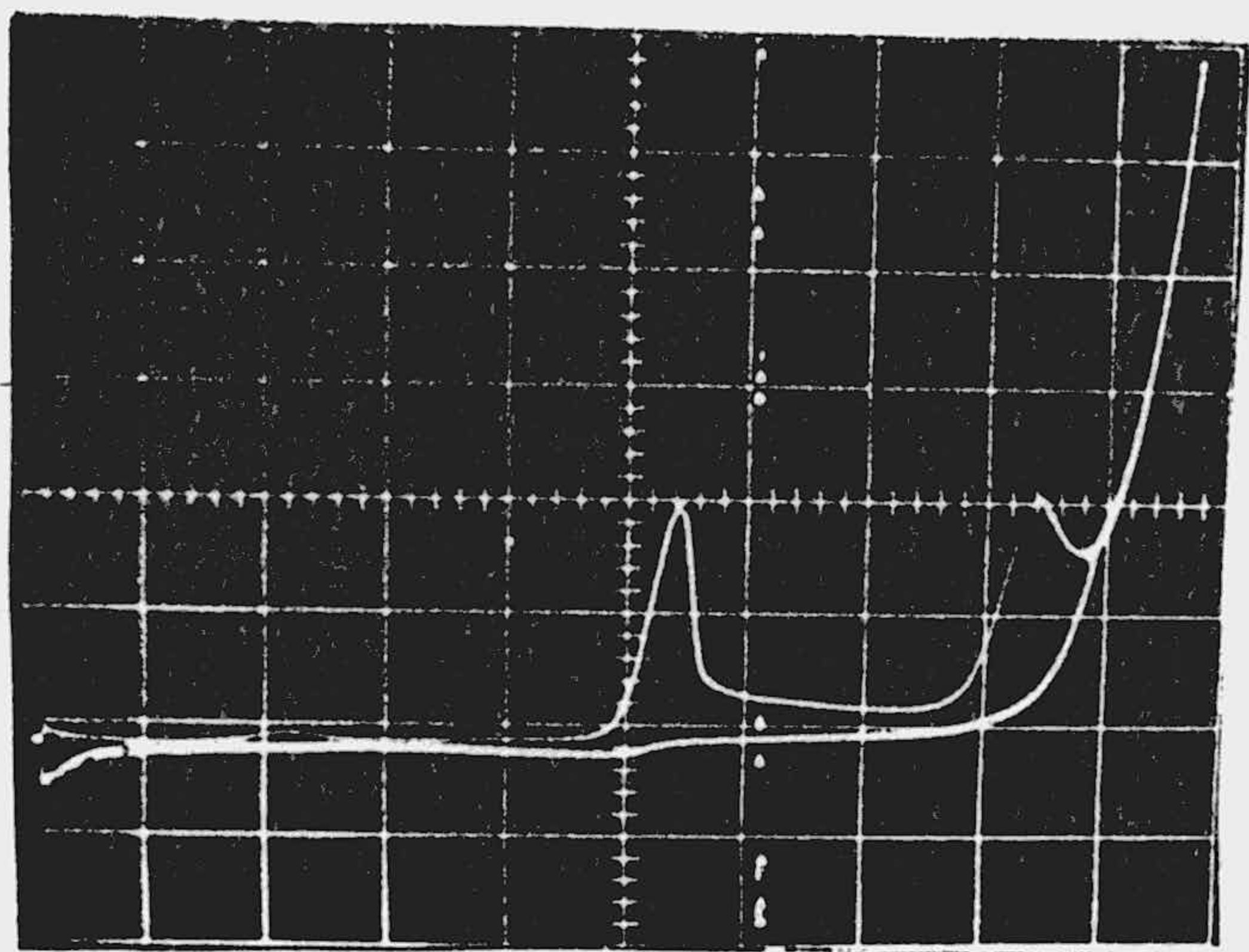
Fig. 59.- Oscilopolarogramas de disoluciones de (II)  $10^{-4}$  M en amortiguador B-R a diferentes valores de pH.



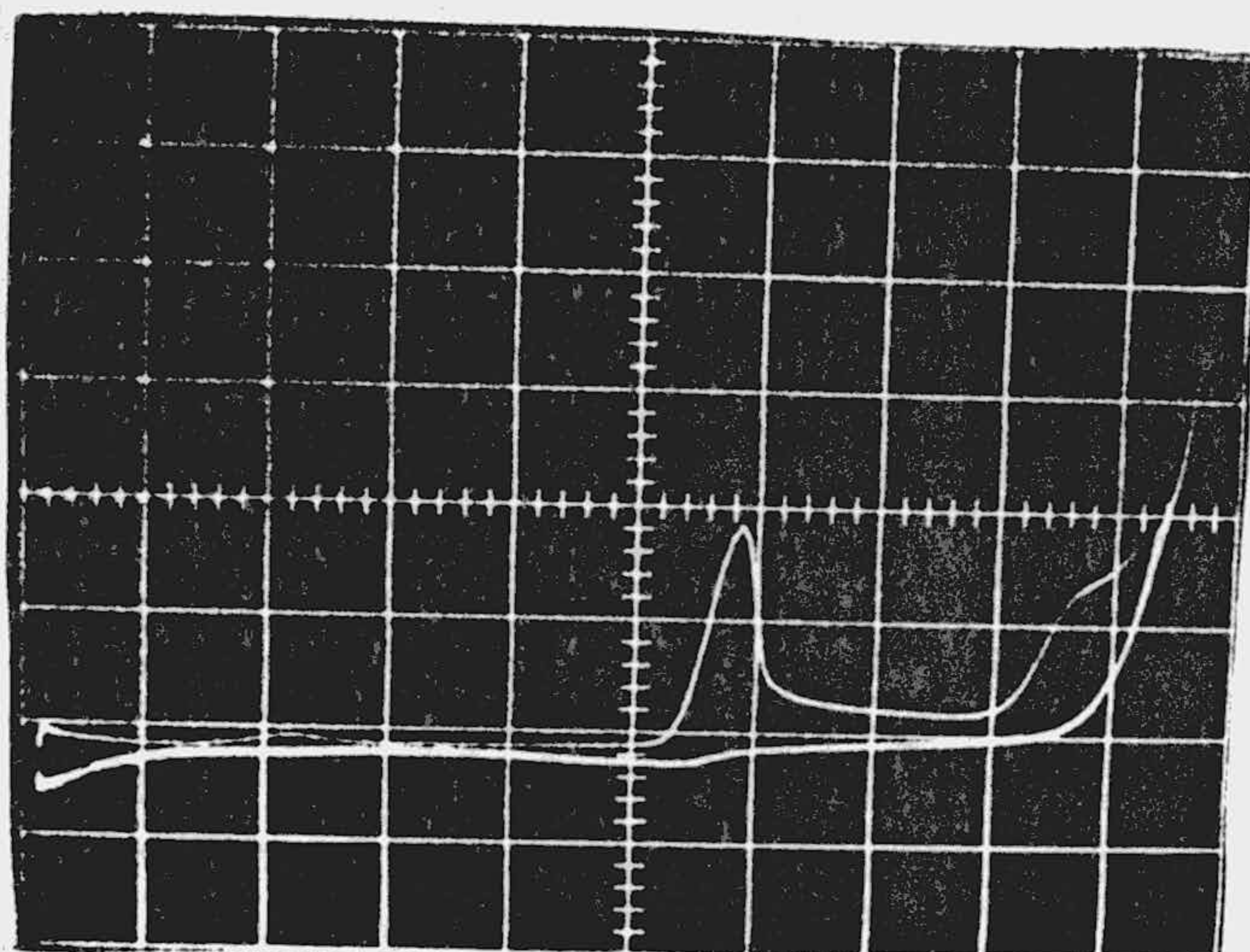
pH = 5,48;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$



pH = 6,33;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

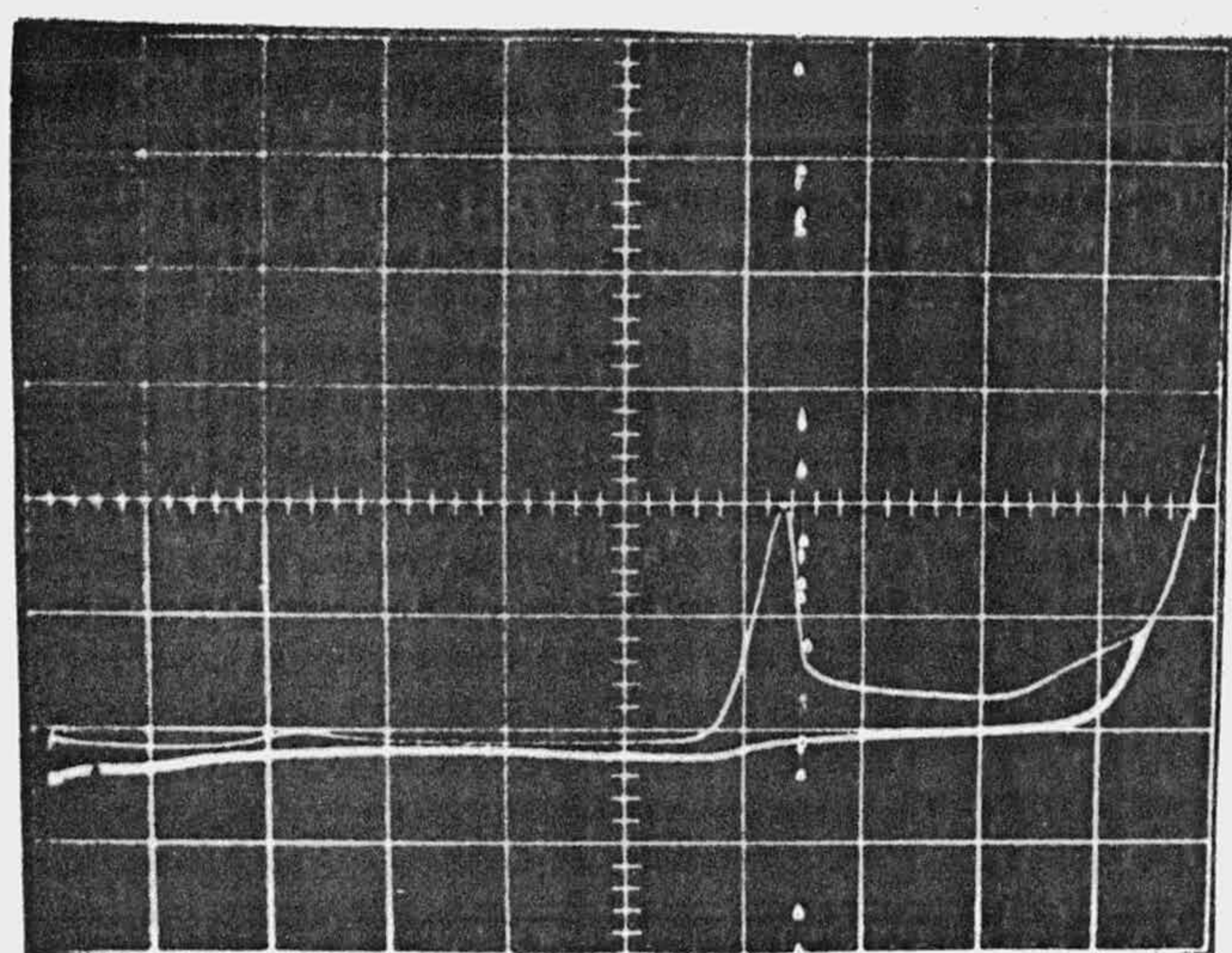


pH = 7,33;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

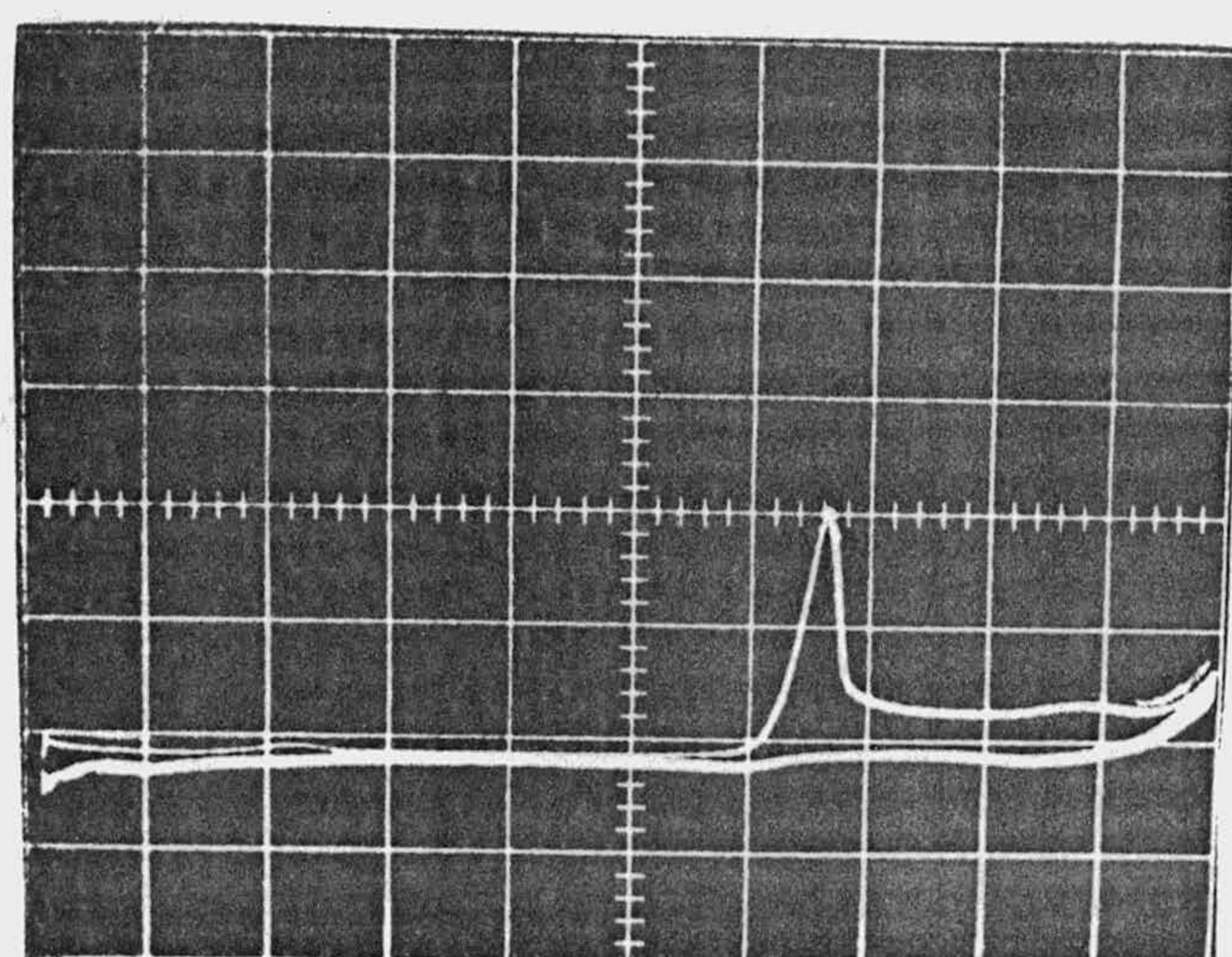


pH = 8,04;  $s = 5 \mu\text{A}/\text{div.}$

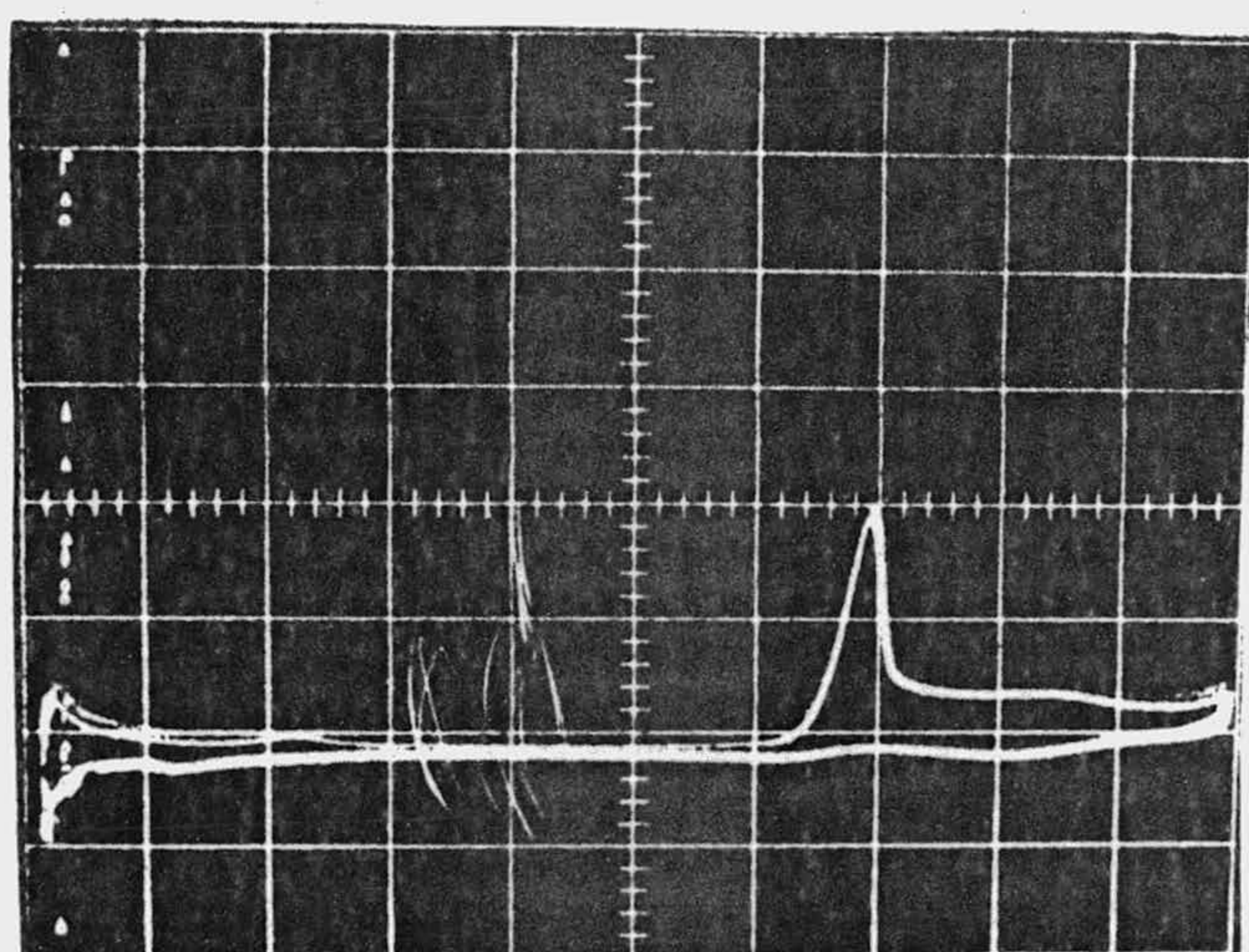
Fig. 60.- Oscilopolarogramas de disoluciones de (II)  $10^{-4} \text{M}$  en amortiguador B-R a diferentes valores de pH.



pH = 9,5;  $s = 5 \mu\text{A/div.}$



pH = 10,30;  $s = 5 \mu\text{A/div.}$



pH = 11,01;  $s = 5 \mu\text{A/div.}$

Fig. 61.- Oscilopolarogramas de disoluciones de (II)  $10^{-4}$  M en amortiguador B-R a diferentes valores de pH.

TABLA XX

Valores de intensidad y potencial de pico correspondientes a disoluciones de  $(I) 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, a diferentes valores de pH.

pH	$i_{p(1)}$ ( $\mu$ A)	$-E_{p(1)}$ (V)	$i_{p(2)}$ ( $\mu$ A)	$-E_{p(2)}$ (V)
2,50	7,60	0,70	7,00	1,48
3,71	7,50	0,80	7,50	1,66
4,39	8,00	0,86	11,00	1,70
5,48	10,00	0,94	17,00	1,73
6,17	10,00	1,00	15,00	1,76
7,53	9,75	1,08	12,75	1,80
8,23	8,00	1,14	8,25	1,84
9,62	9,75	1,26	2,00	1,84
10,33	10,00	1,30	1,00	1,80
11,24	9,40	1,36	0,50	1,68
12,19	9,00	1,42	0,25	1,64



TABLA XXI

Valores de intensidad y potencial de pico correspondientes a disoluciones de (II)  $10^{-4}$  M en amortiguador B-R, a diferentes valores de pH.

pH	$i_{p(1)}$ ( $\mu$ A)	$-E_{p(1)}$ (V)	$i_{p(2)}$ ( $\mu$ A)	$-E_{p(2)}$ (V)
2,20	8,80	0,66	9,80	1,40
2,65	8,50	0,71	10,50	1,44
3,52	8,75	0,80	11,50	1,52
4,65	10,00	0,88	11,25	1,57
5,48	11,25	0,94	10,50	1,60
6,33	11,00	1,02	6,75	1,65
7,33	10,50	1,08	6,50	1,68
8,04	9,50	1,17	3,00	1,74
9,50	10,50	1,26	1,50	1,80
10,30	11,00	1,33	-- --	-- --
11,01	10,75	1,39	-- --	-- --
12,08	10,25	1,46	-- --	-- --

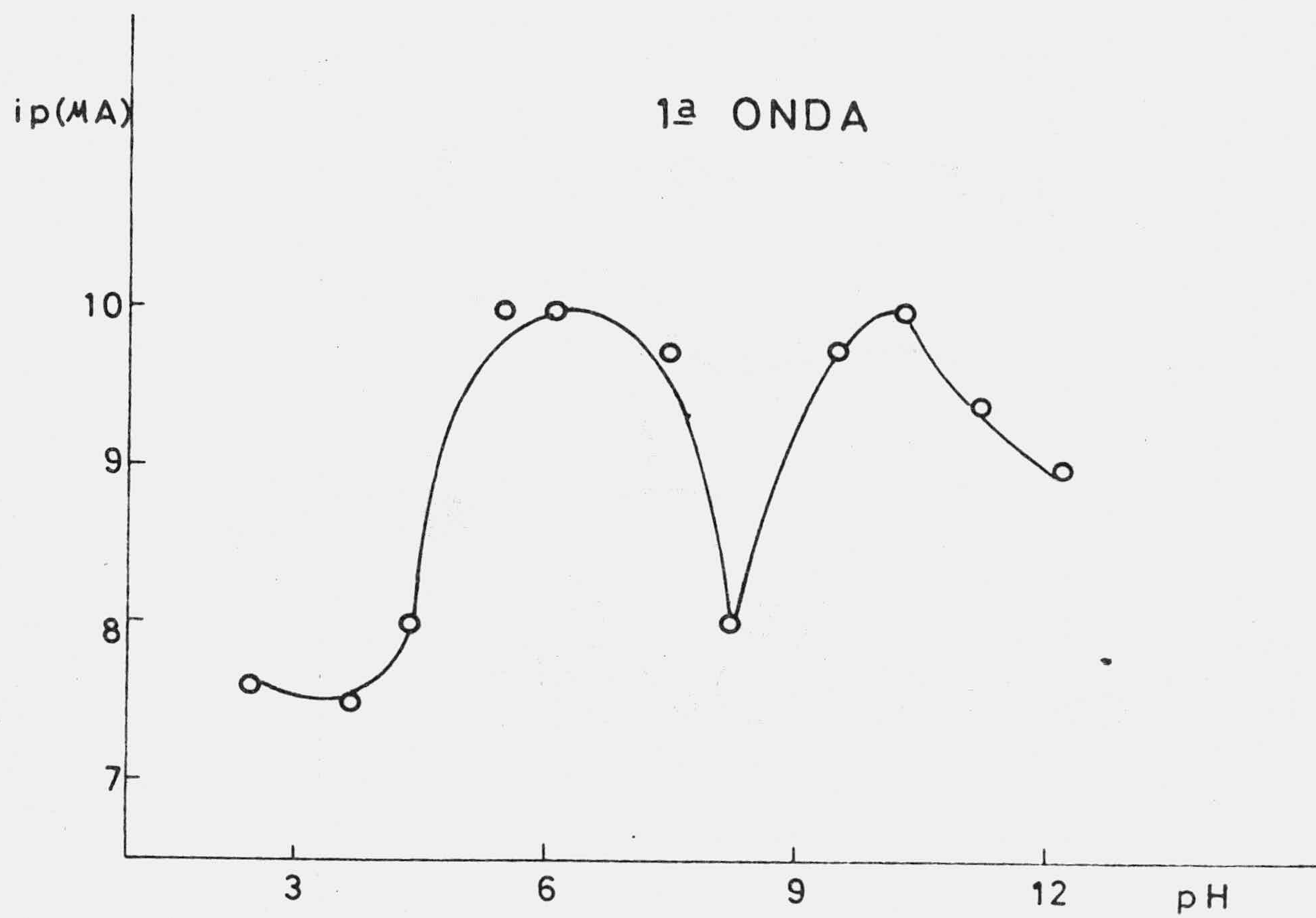


Fig. 62.- Dependencia  $i_p$ -pH en disoluciones de (I)  $10^{-4}$  M en amortiguador B-R.

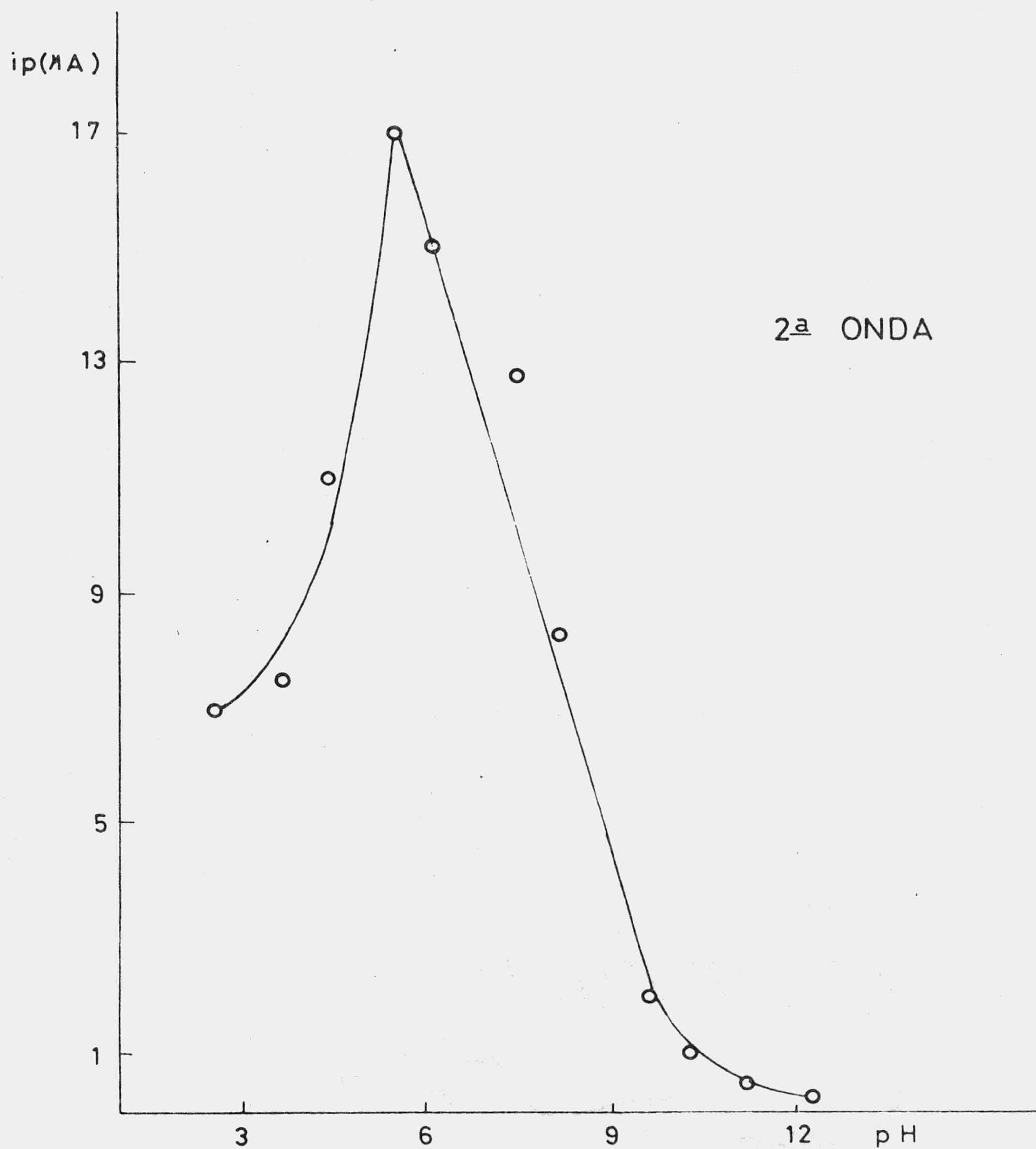


Fig. 63.- Dependencia  $i_p$ -pH en disoluciones de (I)  $10^{-4}$  M en amortiguador B-R.

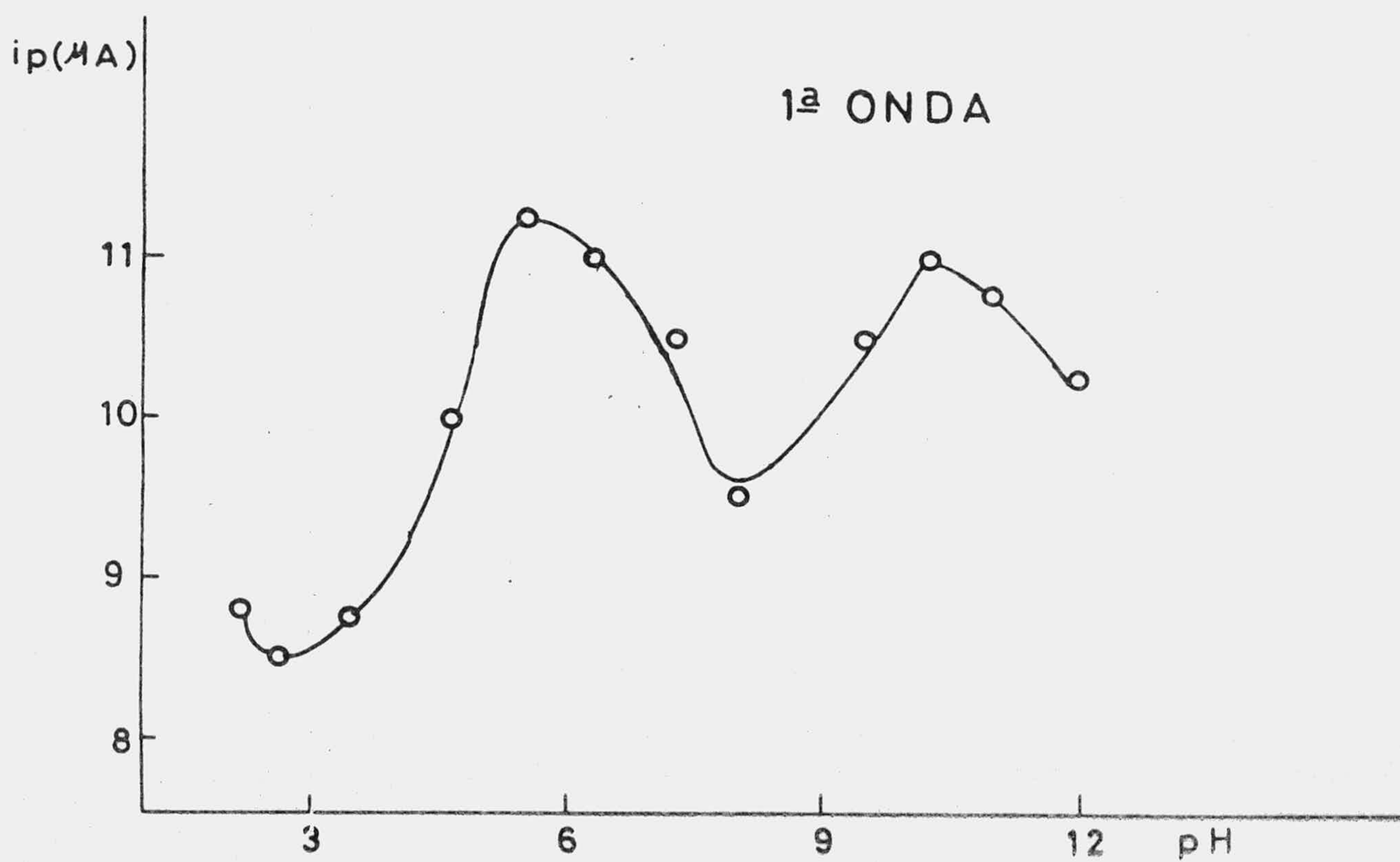
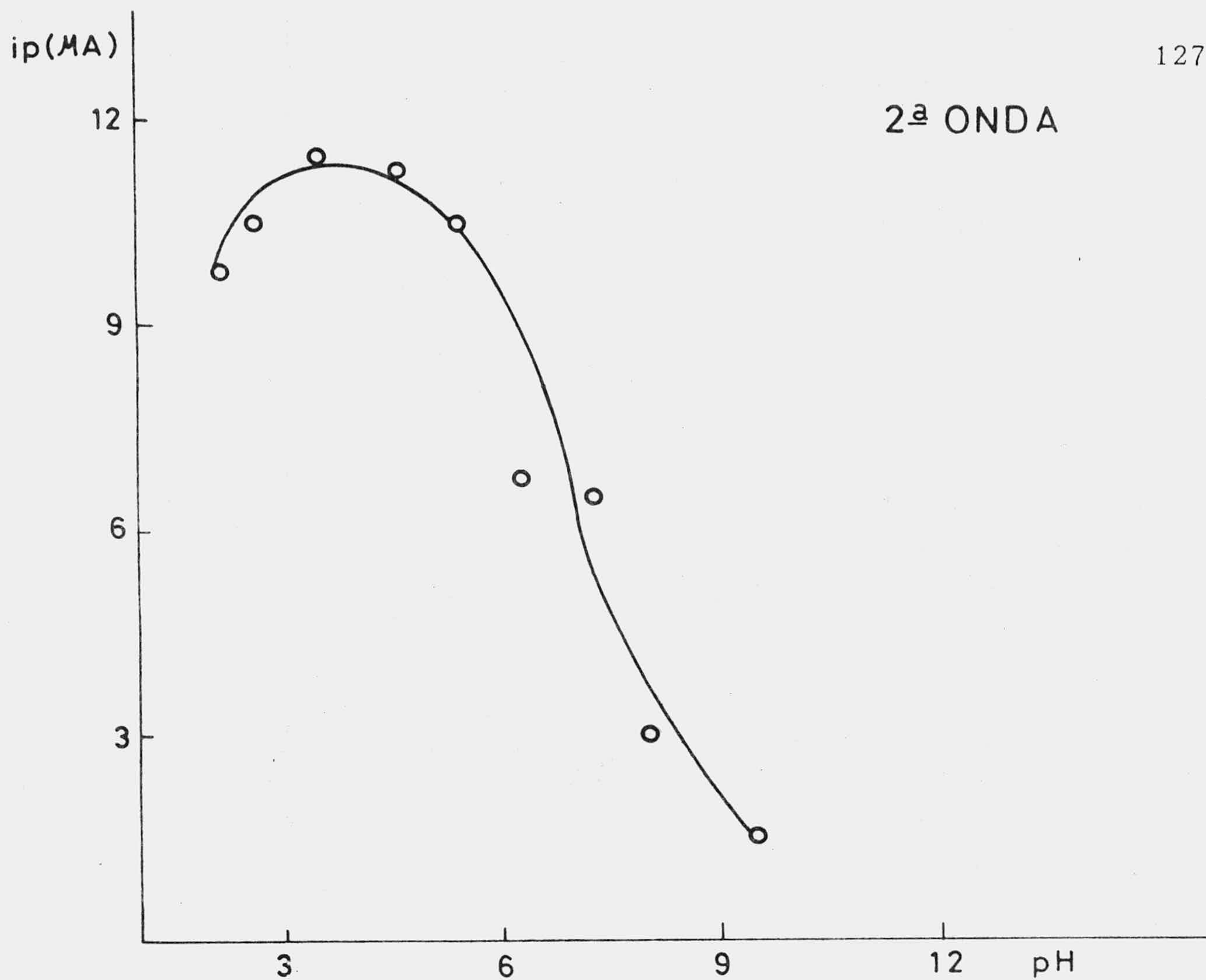


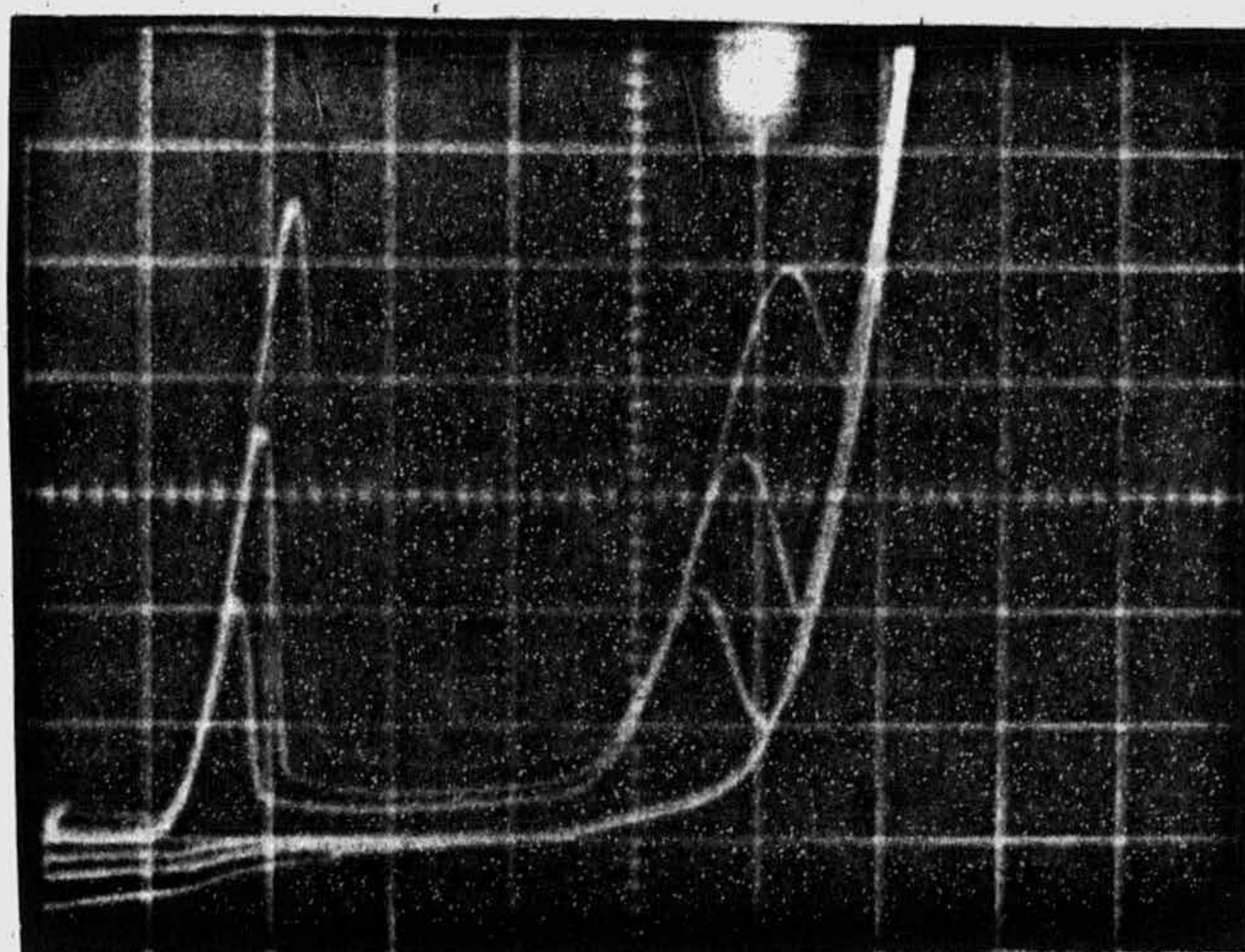
Fig. 64.- Dependencia  $i_p$ -pH en disoluciones de (II)  $10^{-4}$  M en amortiguador B-R.

3.2.5.2. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) a diferentes velocidades de barrido.

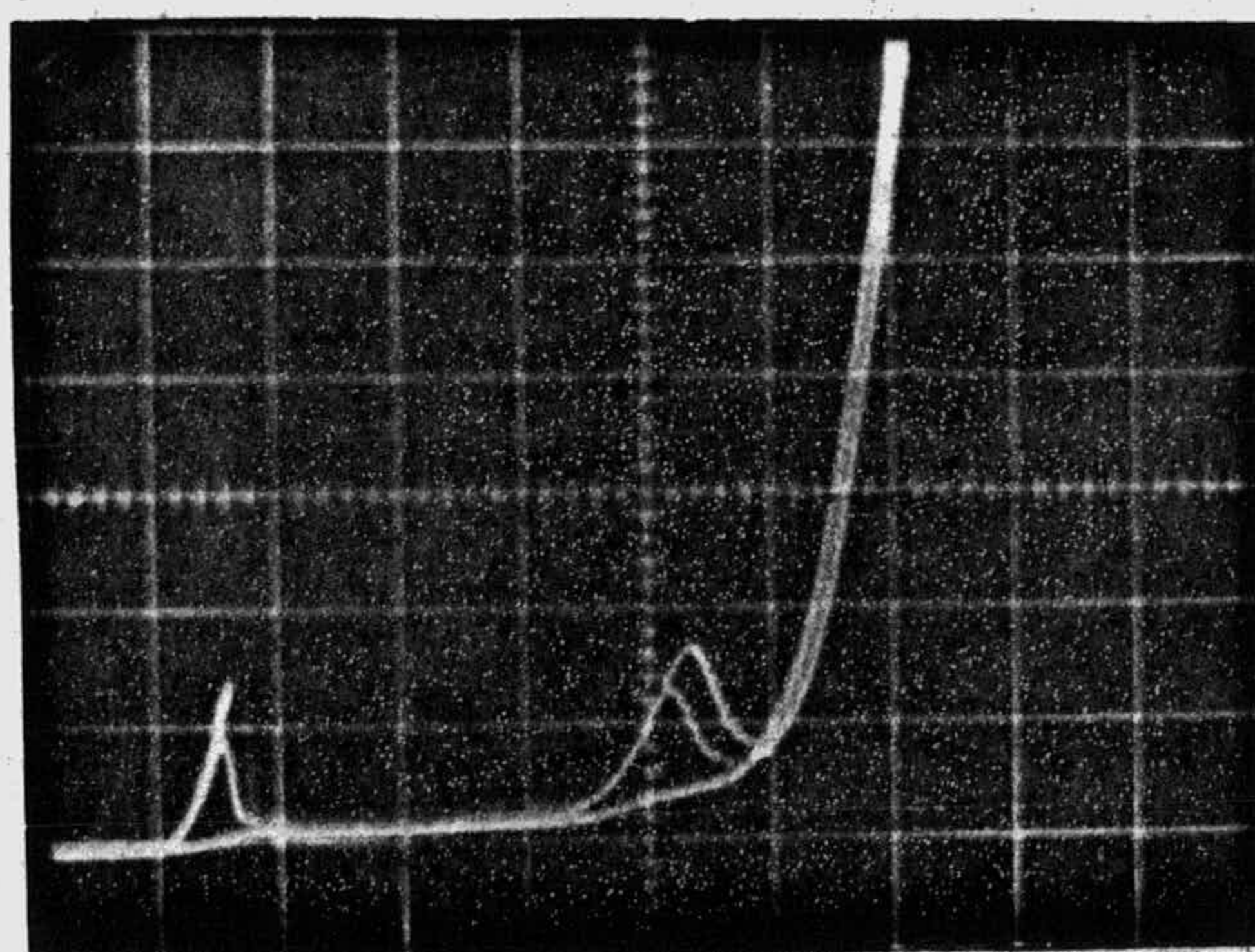
Se han registrado los oscilopolarogramas a diferentes velocidades de barrido, correspondientes a disoluciones de las sustancias (I) y (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador Britton-Robinson, para valores de pH 1,94 y 4,68, fig. 65-68.

Las intensidades y potenciales de pico correspondientes se presentan en las tablas XXII - XXV y las dependencias entre las intensidades oscilopolarográficas y las raíces cuadradas de las velocidades de barrido en las fig. 69-72.

Las condiciones experimentales fueron: origen -0,3 V; rango de barrido 2 V; tiempo de retraso 2 s; h = 54 cm; T = 18°C.

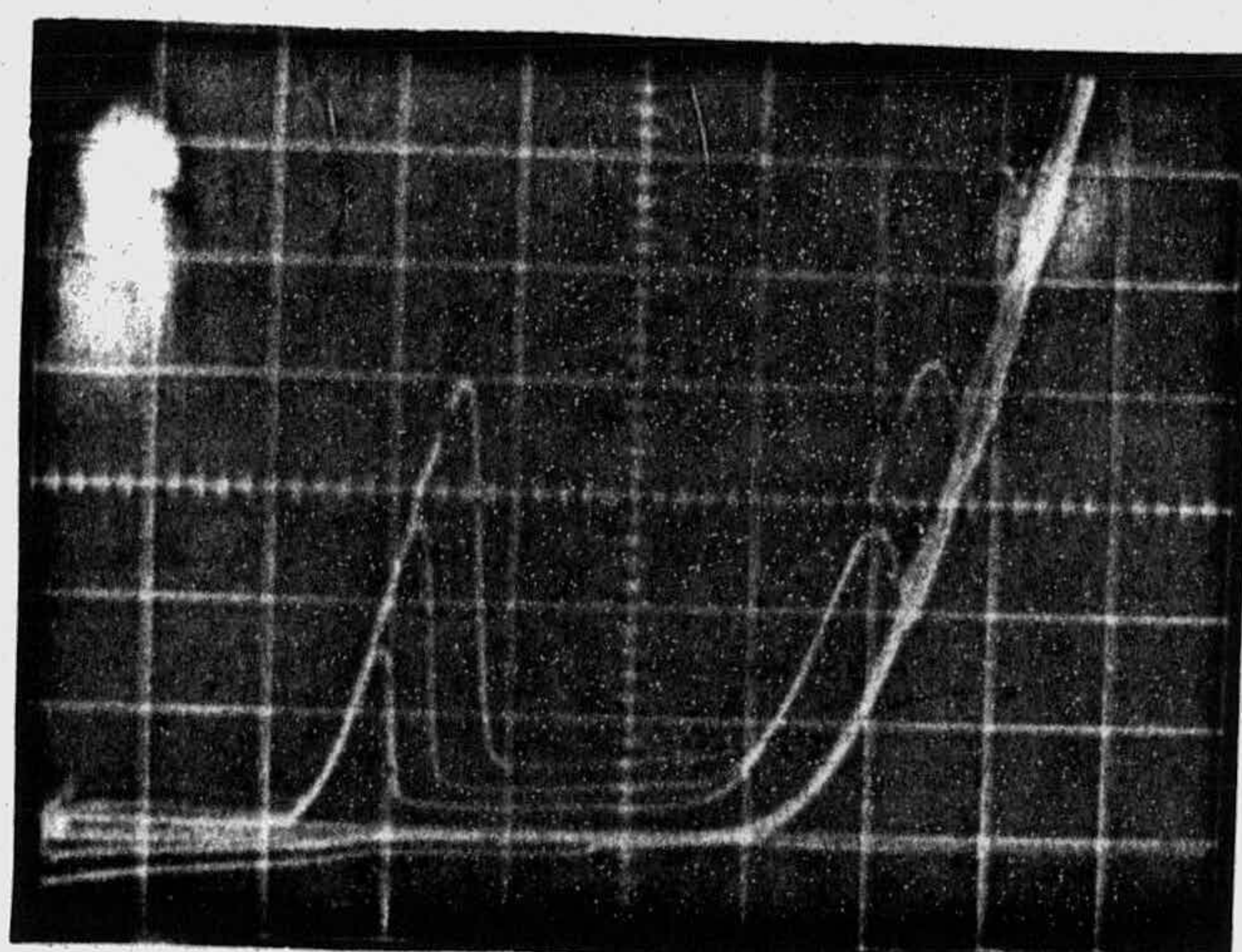


$$v = 20 \text{ Vs}^{-1}; v = 10 \text{ Vs}^{-1}; v = 4 \text{ Vs}^{-1}$$

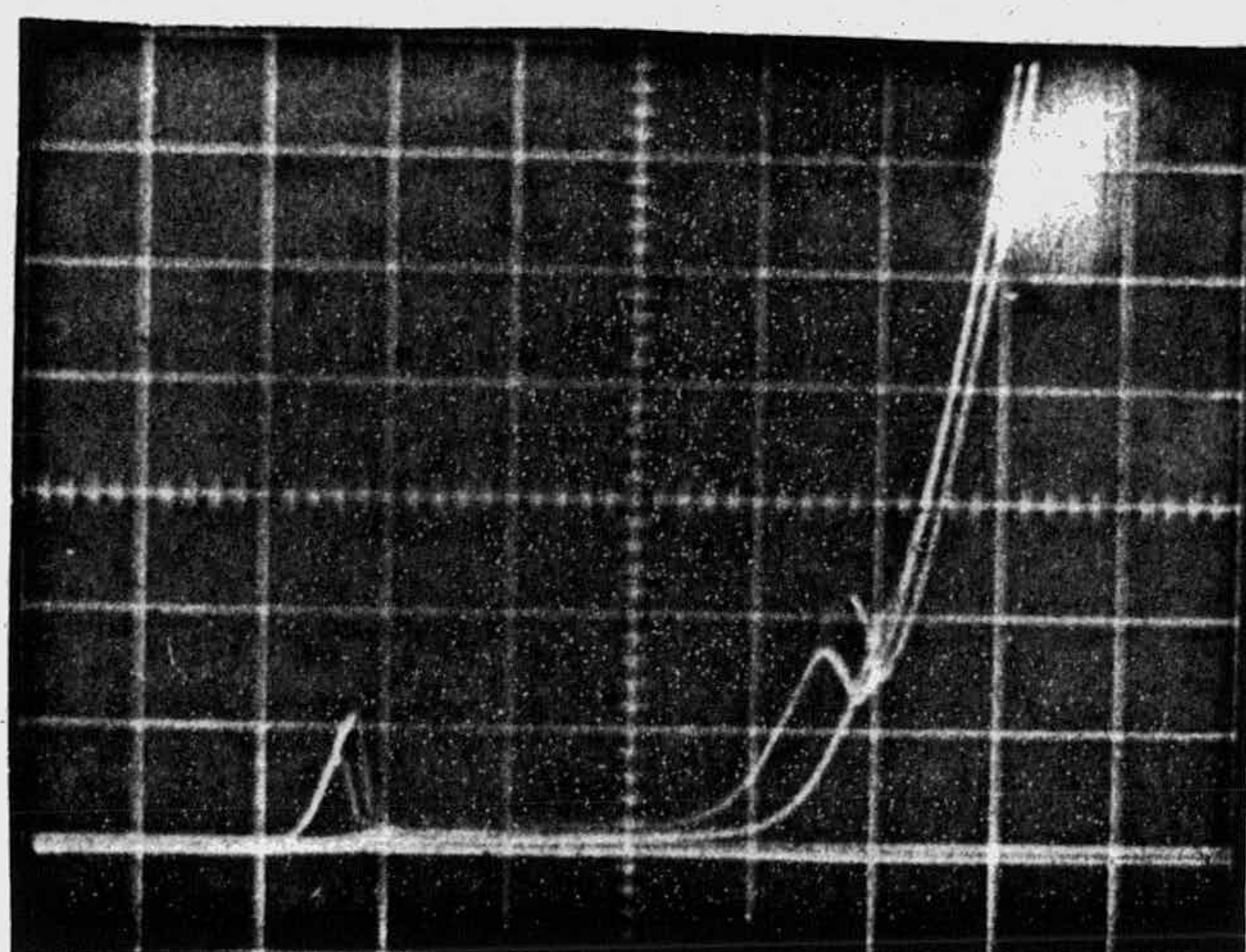


$$v = 2 \text{ Vs}^{-1}; v = 1 \text{ Vs}^{-1}$$

Fig. 65.- Oscilopolarogramas a diferentes velocidades de barrido de una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 1,94.  
 $s = 10 \mu\text{A}/\text{div}$ .

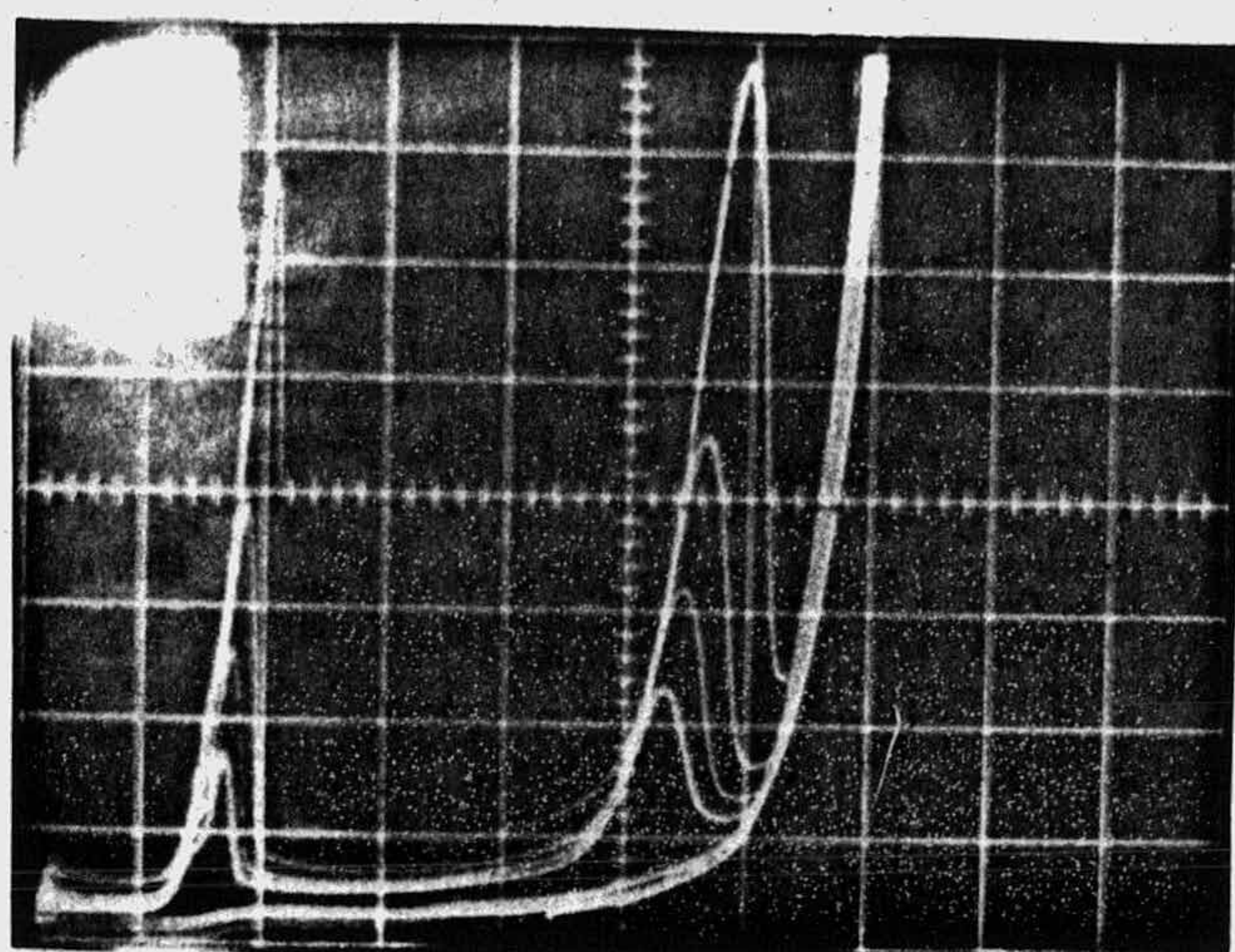


$$v = 20 \text{ Vs}^{-1}; \quad v = 10 \text{ Vs}^{-1}; \quad v = 4 \text{ Vs}^{-1}$$



$$v = 2 \text{ Vs}^{-1}; \quad v = 1 \text{ Vs}^{-1}$$

Fig. 66.- Oscilopolarogramas a diferentes velocidades de barrido de una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 4,62.  $s = 10 \mu\text{A}/\text{div}$ .

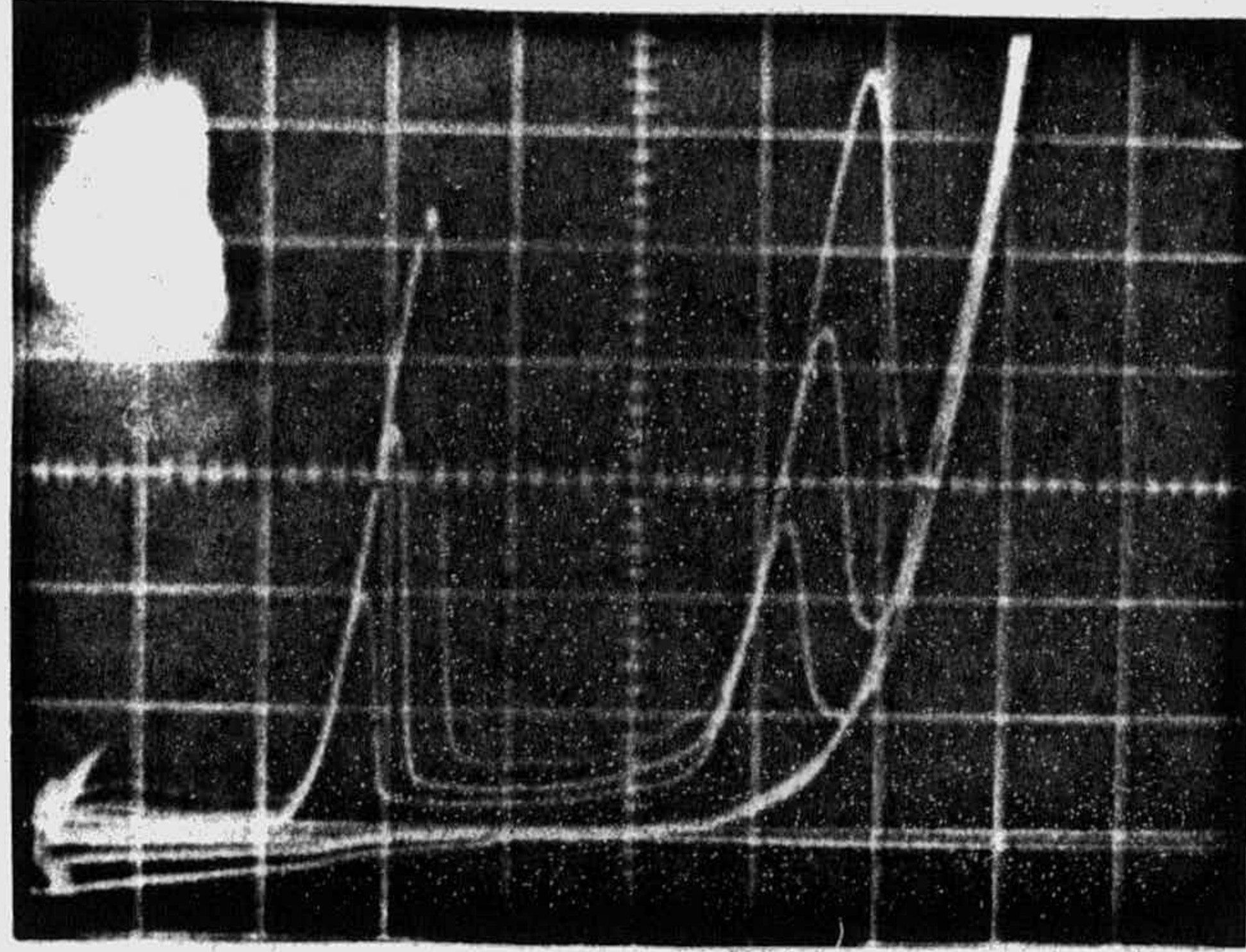


$$v = 10 \text{ Vs}^{-1}; v = 4 \text{ Vs}^{-1}$$

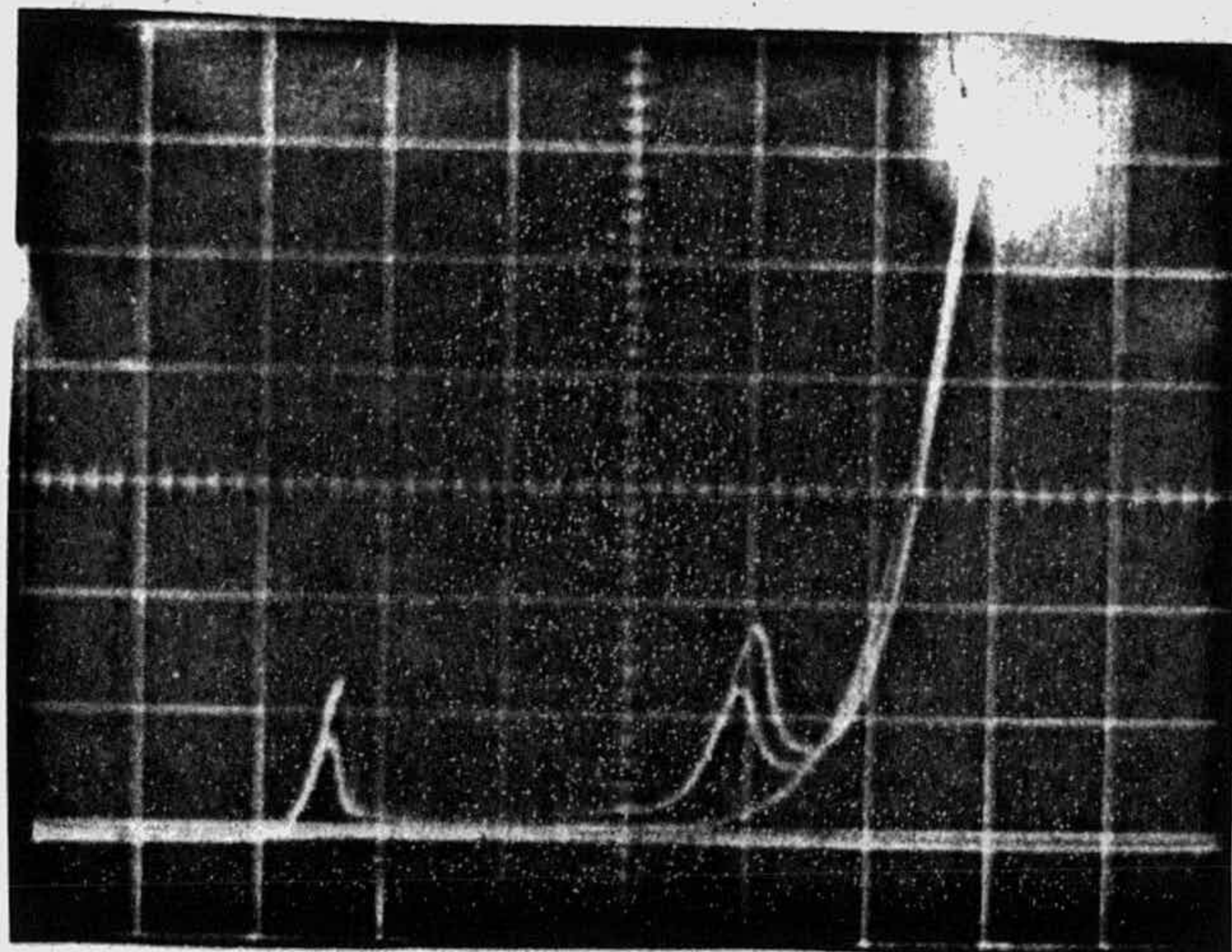
$$v = 2 \text{ Vs}^{-1}; v = 1 \text{ Vs}^{-1}$$

Fig. 67.- Oscilopolarogramas a diferentes velocidades de barrido de una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 1,94.  $s = 5 \mu\text{A/div.}$





$$v = 20 \text{ Vs}^{-1}; v = 10 \text{ Vs}^{-1}; v = 4 \text{ Vs}^{-1}$$



$$v = 2 \text{ Vs}^{-1}; v = 1 \text{ Vs}^{-1}$$

Fig. 68.- Oscilopolarogramas a diferentes velocidades de barrido de una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R. pH 4,68.  
 $s = 10 \mu\text{A/div.}$

TABLA XXII

Valores de intensidad de pico a diferentes velocidades de barrido en una disolución de (i)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH 4,62.

$v$ ( $V \cdot s^{-1}$ )	$v^{\frac{1}{2}}$ ( $V^{\frac{1}{2}} \cdot s^{-\frac{1}{2}}$ )	$i_{p(1)}$ ( $\mu A$ )	$i_{p(2)}$ ( $\mu A$ )	$i_{p(1)}/v^{\frac{1}{2}}$ ( $\mu A/V \cdot s^{-1}$ )	$i_{p(2)}/v^{\frac{1}{2}}$ ( $\mu A/V \cdot s^{-1}$ )	$-E_{p(1)}$ (V)	$-E_{p(2)}$ (V)
20	4,47	38	51	8,50	11,40	1,00	1,90
10	3,16	27	36	8,54	11,39	0,94	1,80
4	2,00	16,5	23	8,25	11,50	0,88	1,70
2	1,41	11	18,5	7,80	13,12	0,84	1,66
1	1,00	7	14	7,00	14,00	0,82	1,62

TABLA XXIII

Valores de intensidad de pico a diferentes velocidades de barrido en una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH 1,94.

$v$ ( $V \cdot s^{-1}$ )	$v^{\frac{1}{2}}$ ( $V^{\frac{1}{2}} \cdot s^{-\frac{1}{2}}$ )	$i_{p(1)}$ ( $\mu A$ )	$i_{p(2)}$ ( $\mu A$ )	$i_{p(1)}/v^{\frac{1}{2}}$ ( $\mu A/V \cdot s^{-1}$ )	$i_{p(2)}/v^{\frac{1}{2}}$ ( $\mu A/V \cdot s^{-1}$ )	$-E_{p(1)}$ (V)	$-E_{p(2)}$ (V)
20	4,47	53	41	11,86	9,17	0,74	1,56
10	3,16	34	27	10,76	8,54	0,68	1,46
4	2,00	21	16	10,50	8,00	0,64	1,40
2	1,41	14,5	13	10,29	9,22	0,62	1,38
1	1,00	10	9	10,00	9,00	0,60	1,34

TABLA XXIV

Valores de intensidad de pico a diferentes velocidades de barrido en una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH 1,94.

$v$ ( $V \cdot s^{-1}$ )	$v^{\frac{1}{2}}$ ( $V^{\frac{1}{2}} \cdot s^{-\frac{1}{2}}$ )	$i_{p(1)}$ ( $\mu A$ )	$i_{p(2)}$ ( $\mu A$ )	$i_{p(1)}/v^{\frac{1}{2}}$ ( $\mu A/V \cdot s^{-1}$ )	$i_{p(2)}/v^{\frac{1}{2}}$ ( $\mu A/V \cdot s^{-1}$ )	$-E_{p(1)}$ (V)	$-E_{p(2)}$ (V)
10	3,16	31	34	9,81	10,76	0,70	1,50
4	2,00	17	19	8,50	9,50	0,66	1,42
2	1,41	11	12	7,80	10,90	0,64	1,38
1	1,00	7,5	8	7,50	8,00	0,62	1,36

TABLA XXV

Valores de intensidad de pico a diferentes velocidades de barrido en una disolución de (II) en amortiguador B-R, pH 4,68.

$v$ <u>(V.s<sup>-1</sup>)</u>	$v^{\frac{1}{2}}$ <u>(V<sup><math>\frac{1}{2}</math></sup>.s<sup><math>-\frac{1}{2}</math></sup>)</u>	$i_{p(1)}$ <u>(<math>\mu</math>A)</u>	$i_{p(2)}$ <u>(<math>\mu</math>A)</u>	$i_{p(1)}/v^{\frac{1}{2}}$ <u>(<math>\mu</math>A/V.s<sup><math>-\frac{1}{2}</math></sup>)</u>	$i_{p(2)}/v^{\frac{1}{2}}$ <u>(<math>\mu</math>A/V.s<sup><math>-\frac{1}{2}</math></sup>)</u>	$-E_{p(1)}$ <u>(V)</u>	$-E_{p(2)}$ <u>(V)</u>
20	4,47	50	59	11,18	13,20	0,94	1,66
10	3,16	32	38	9,49	12,02	0,90	1,60
4	2,00	20	23	10,00	11,50	0,86	1,54
2	1,41	13	16	9,22	11,34	0,84	1,50
1	1,00	9	10	9,00	10,00	0,82	1,48

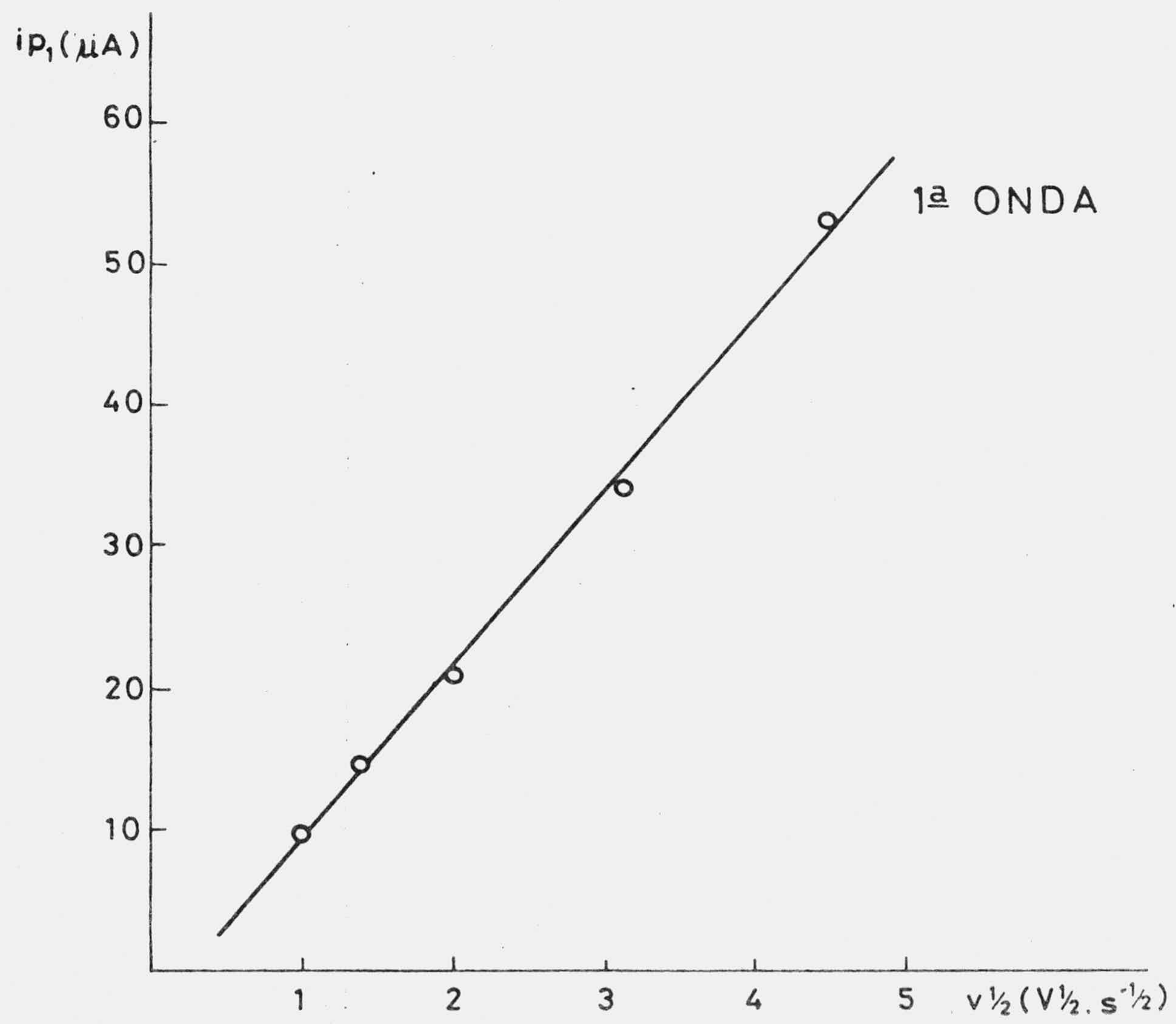
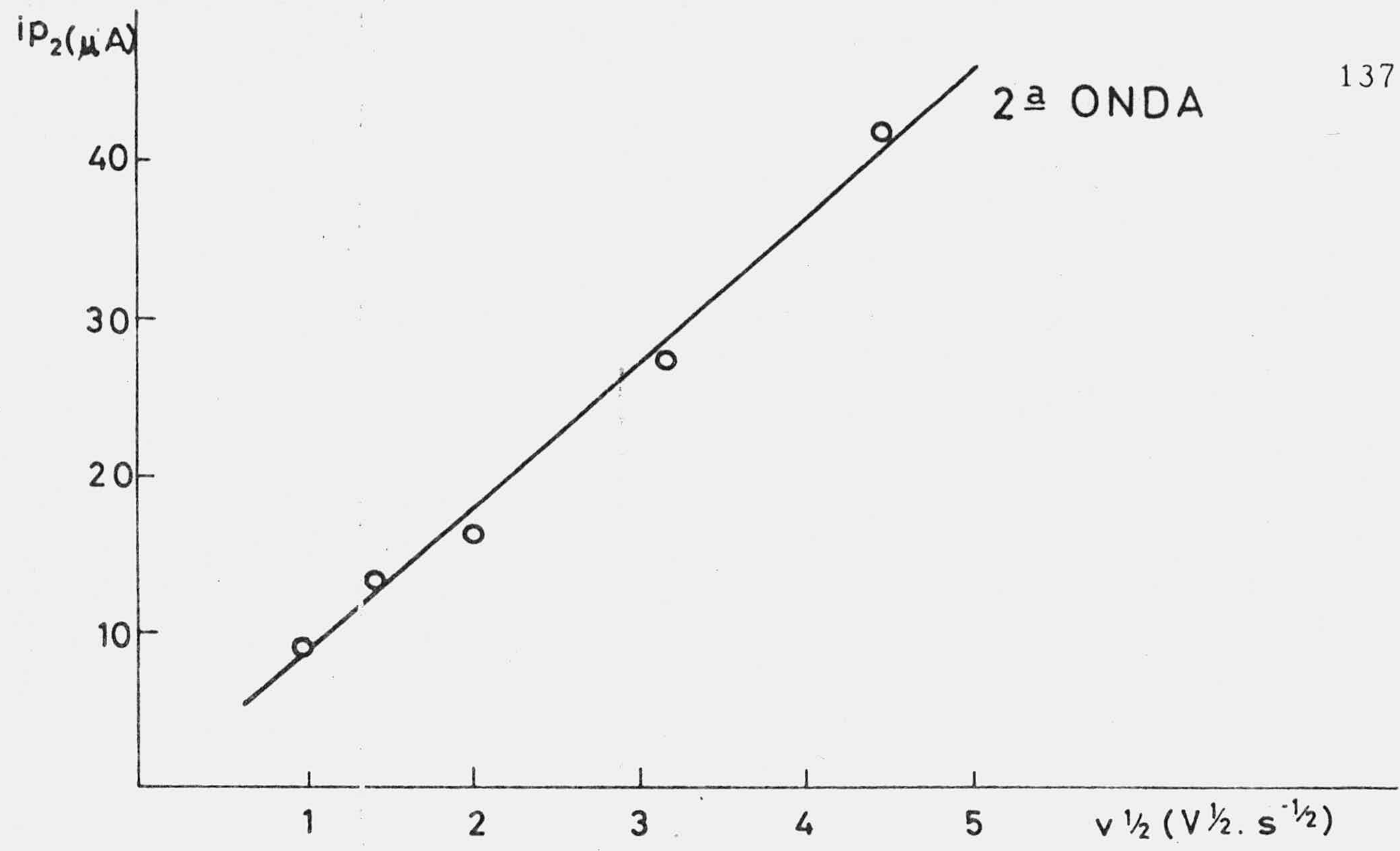


Fig. 69.- Intensidad de pico en función de  $v^{1/2}$  en una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 1,94.

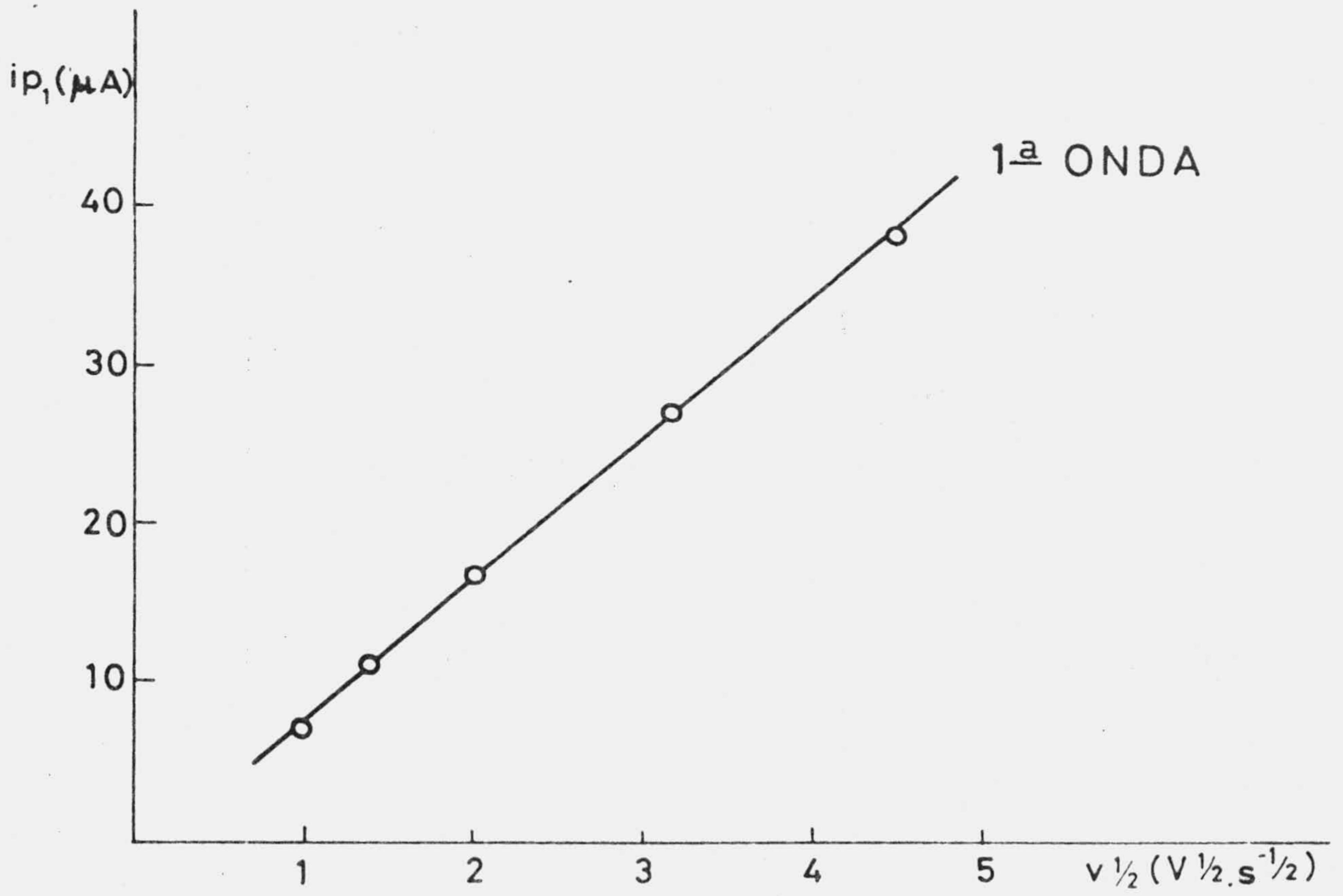
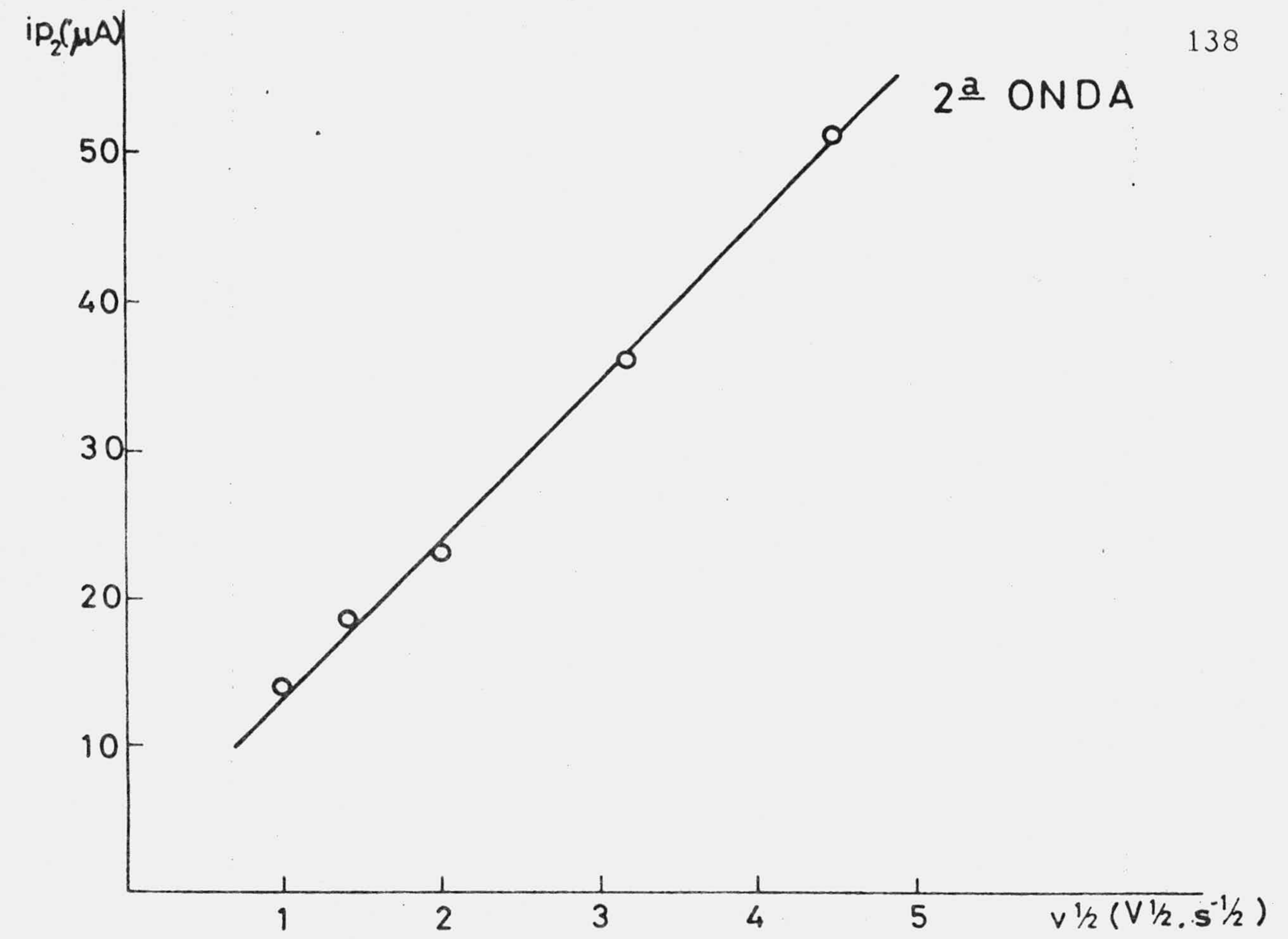


Fig. 70.- Intensidad de pico en función de  $v^{1/2}$  en una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 4,62.

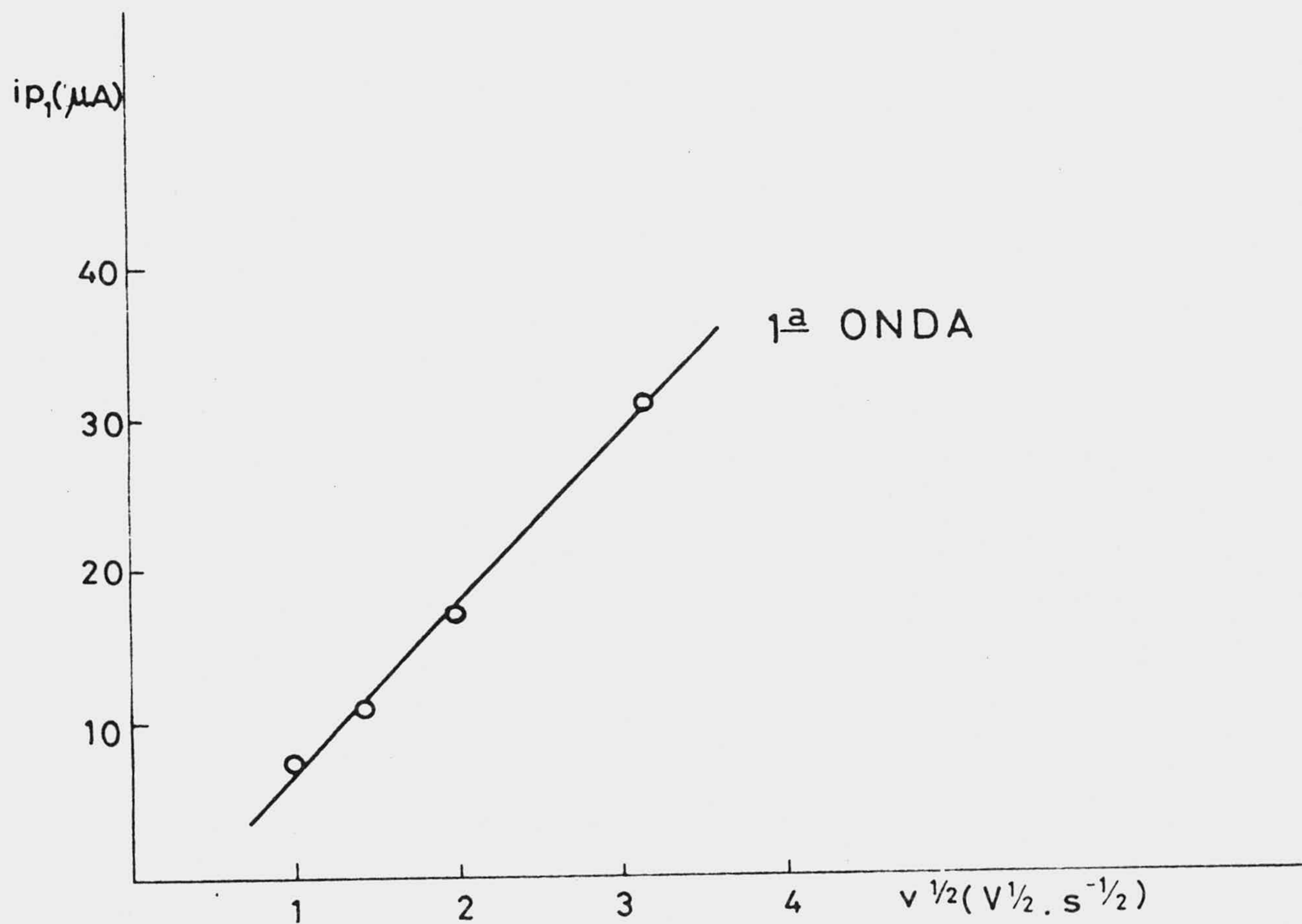
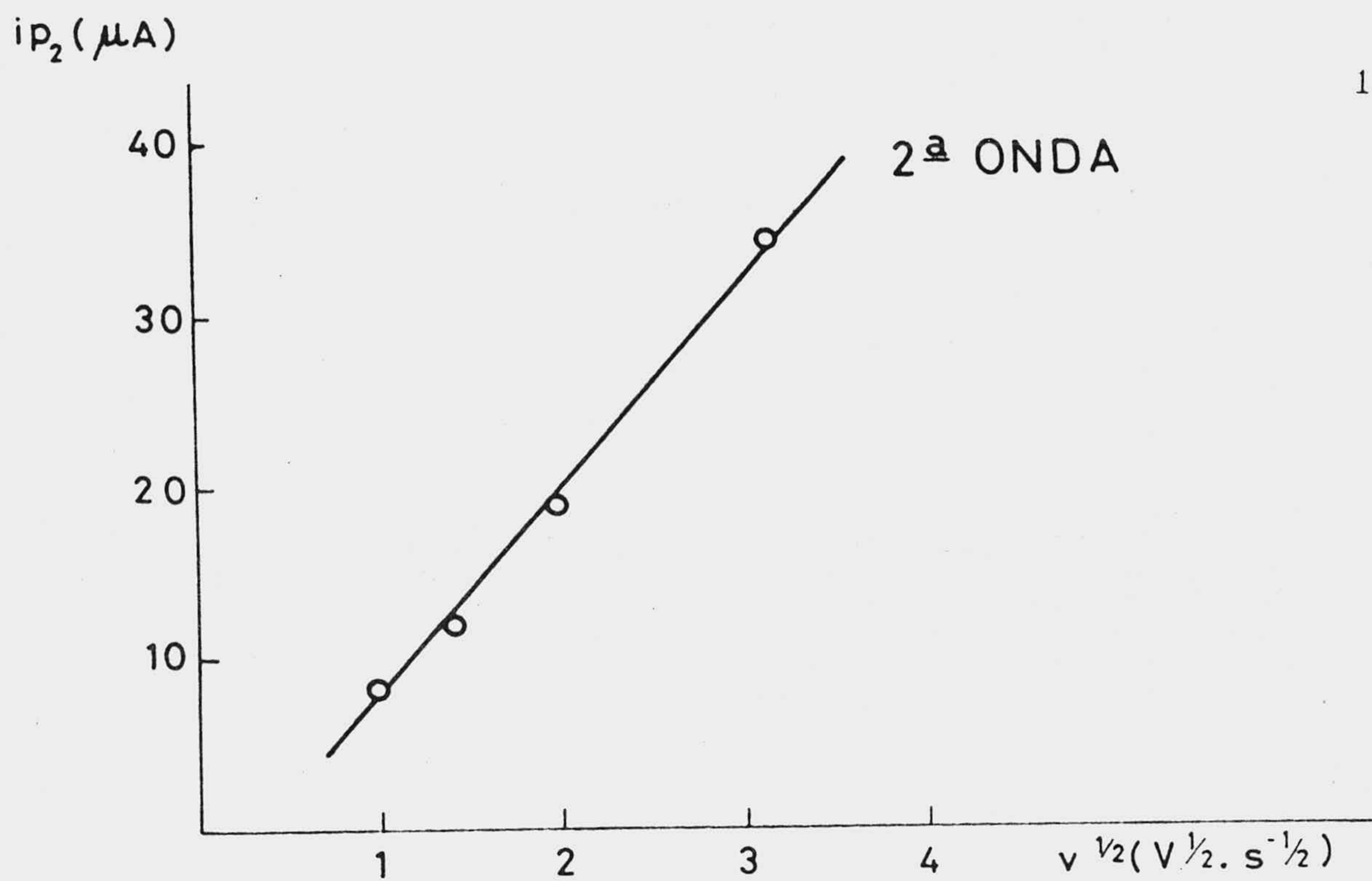


Fig. 71.- Intensidad de pico en función de  $v^{1/2}$  en una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 1,94.



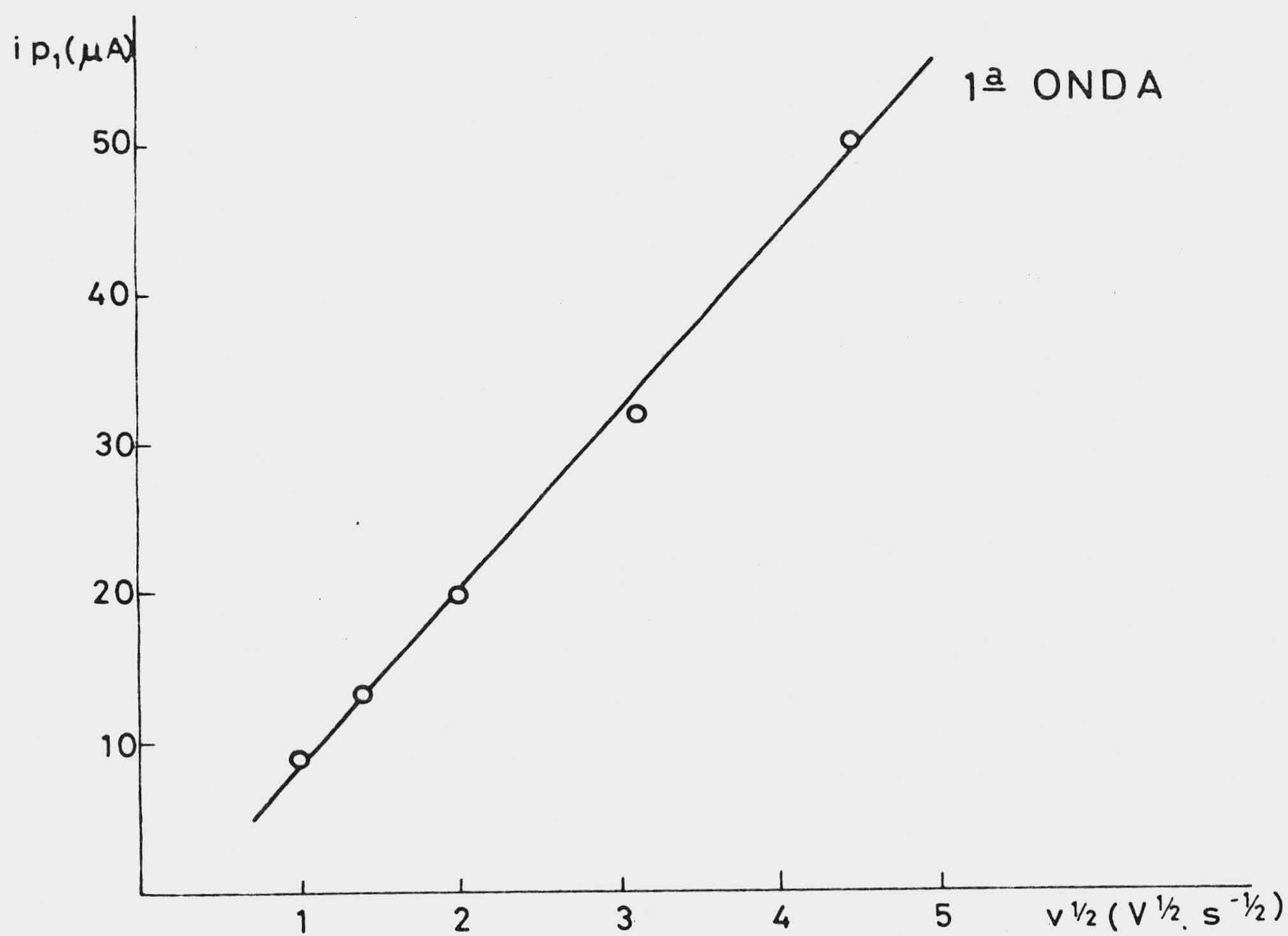
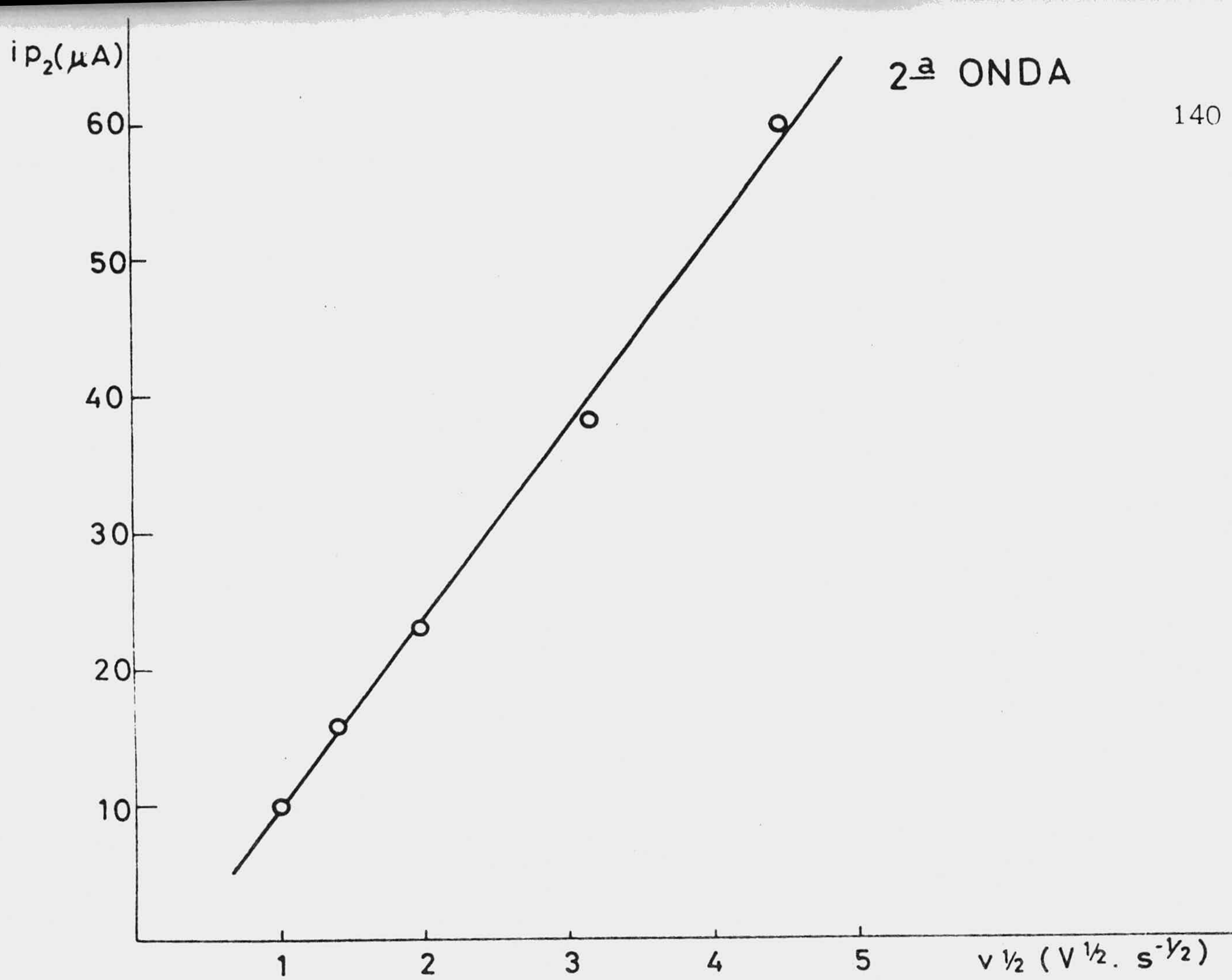


Fig. 72.- Intensidad de pico en función de  $v^{1/2}$  en una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH 4,68.

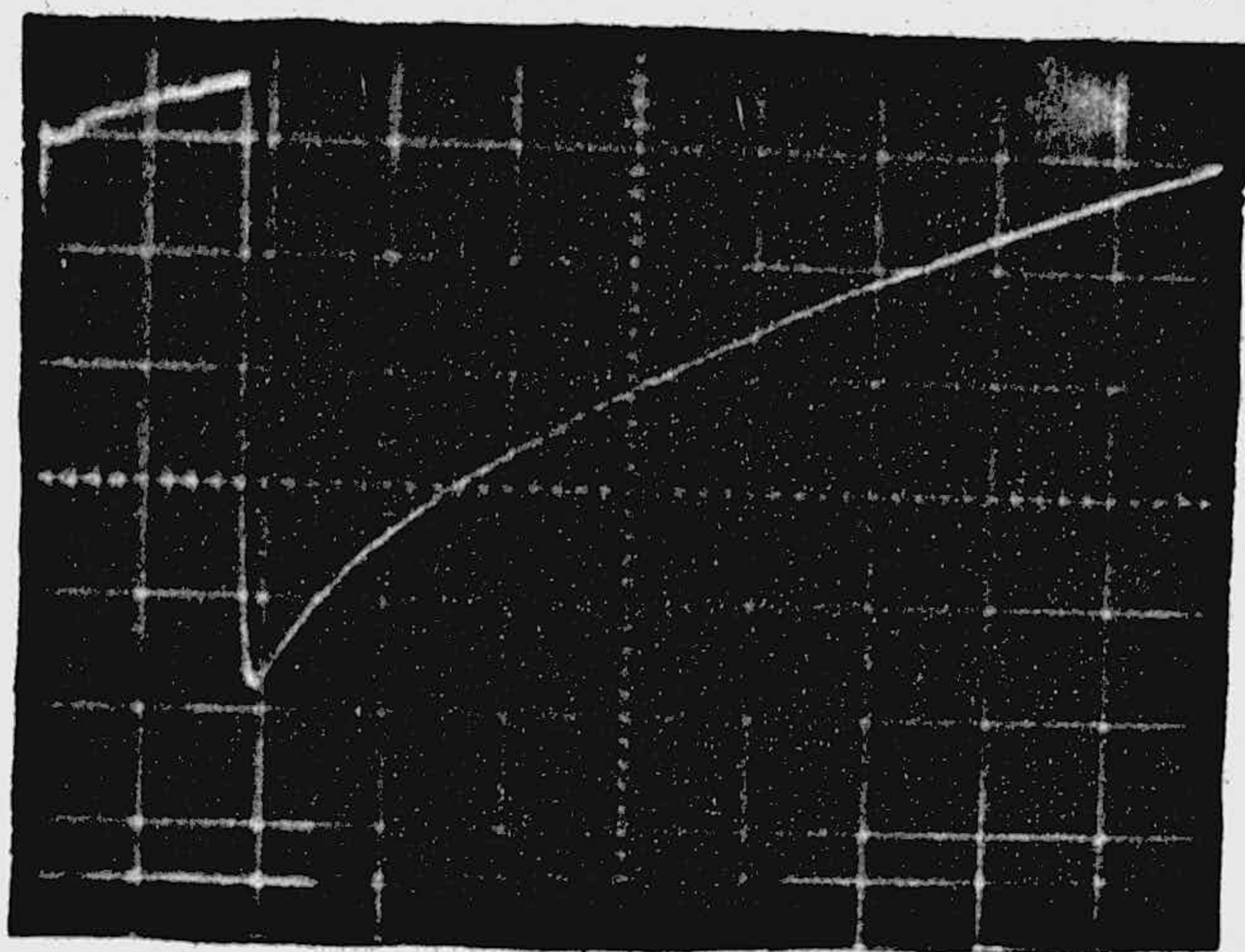
3.2.5.3. Curvas intensidad-tiempo de disoluciones de (I) y (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M.

Se han registrado las curvas intensidad-tiempo de disoluciones de (I) y (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador Britton-Robinson para distintas condiciones experimentales.

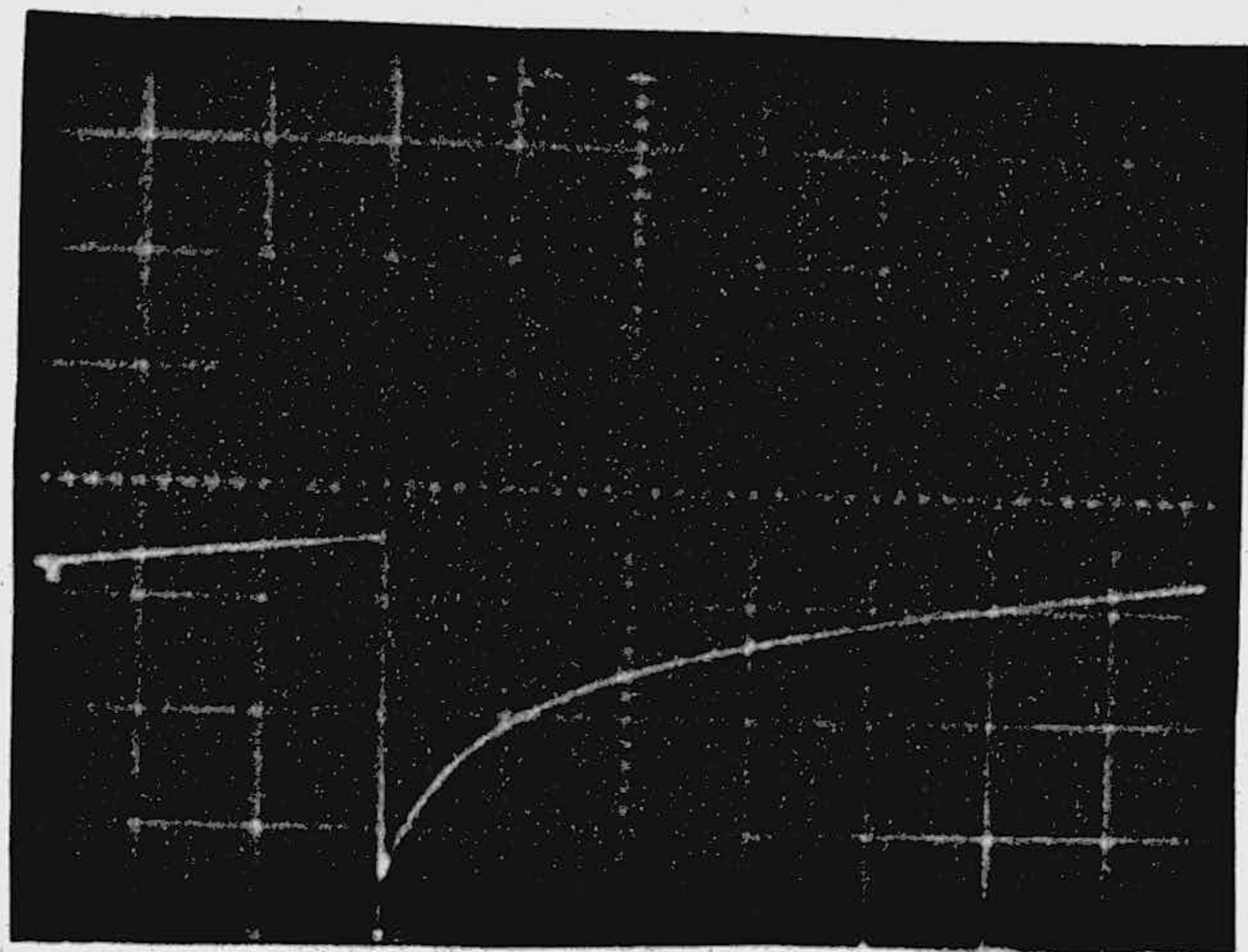
En las fig. 73-76 se presentan las curvas  $i-t$  de disoluciones de pH 1,94 y 4,68 para varios potenciales aplicados. Los valores de intensidad y tiempo correspondientes se presentan en las tablas XXVI-XXXIII y las dependencias  $\log i - \log t$  en las fig. 77-84.

En las fig. 85-88 se presentan las curvas  $i-t$  correspondientes a distintas alturas del depósito de mercurio para los potenciales aplicados de -0,8V y -1,3V. Los valores de intensidad y tiempo correspondientes aparecen en las tablas XXXIV-XXXIX y las dependencias logarítmicas de estos parámetros en las fig. 89-94.

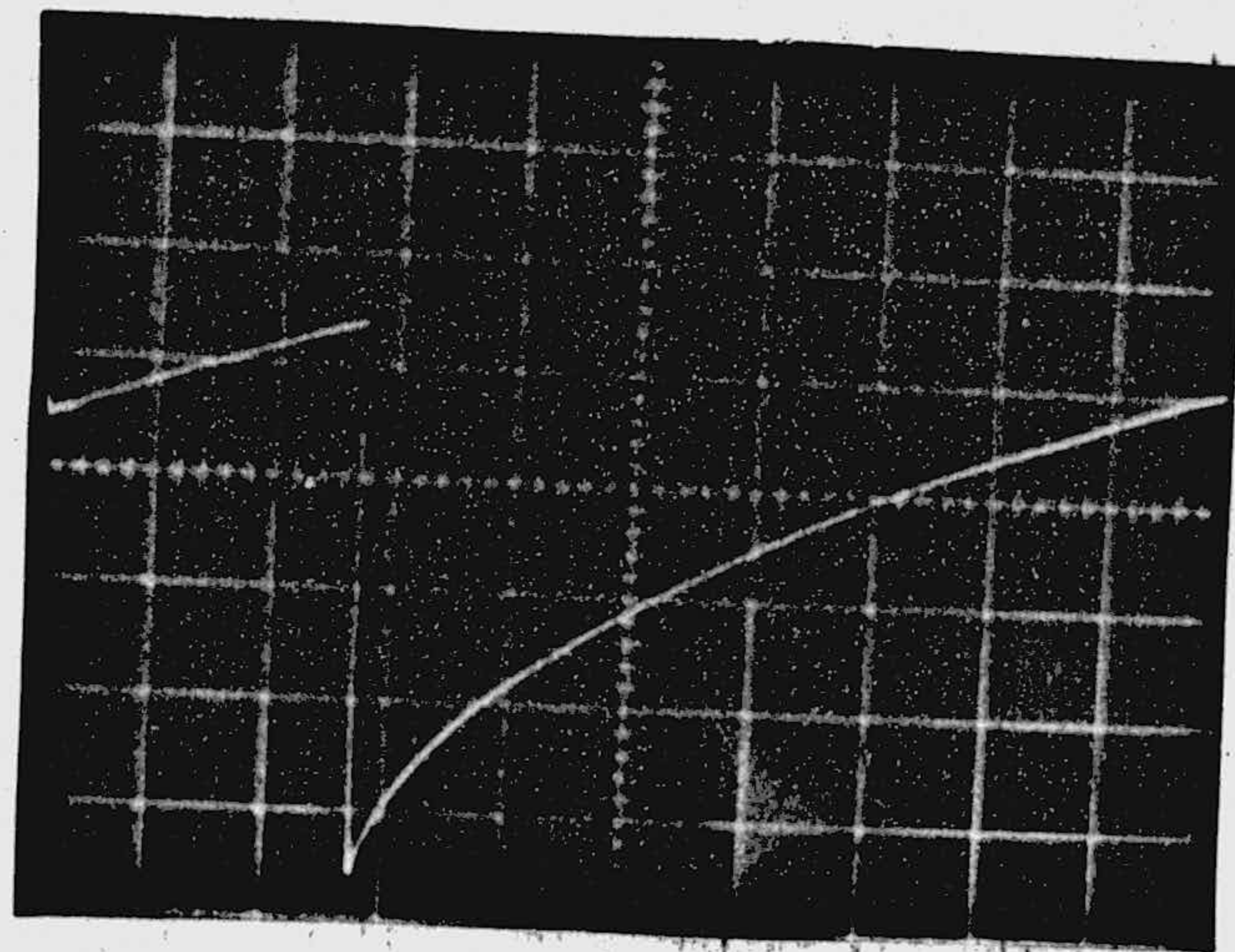
Las condiciones experimentales, excepto en los casos que se especifica lo contrario, fueron: velocidad de barrido 1 s/div.;  $h = 54$  cm;  $T = 18^{\circ}\text{C}$ .



$E = -0,4V; s = 0,05 \mu A/div.$

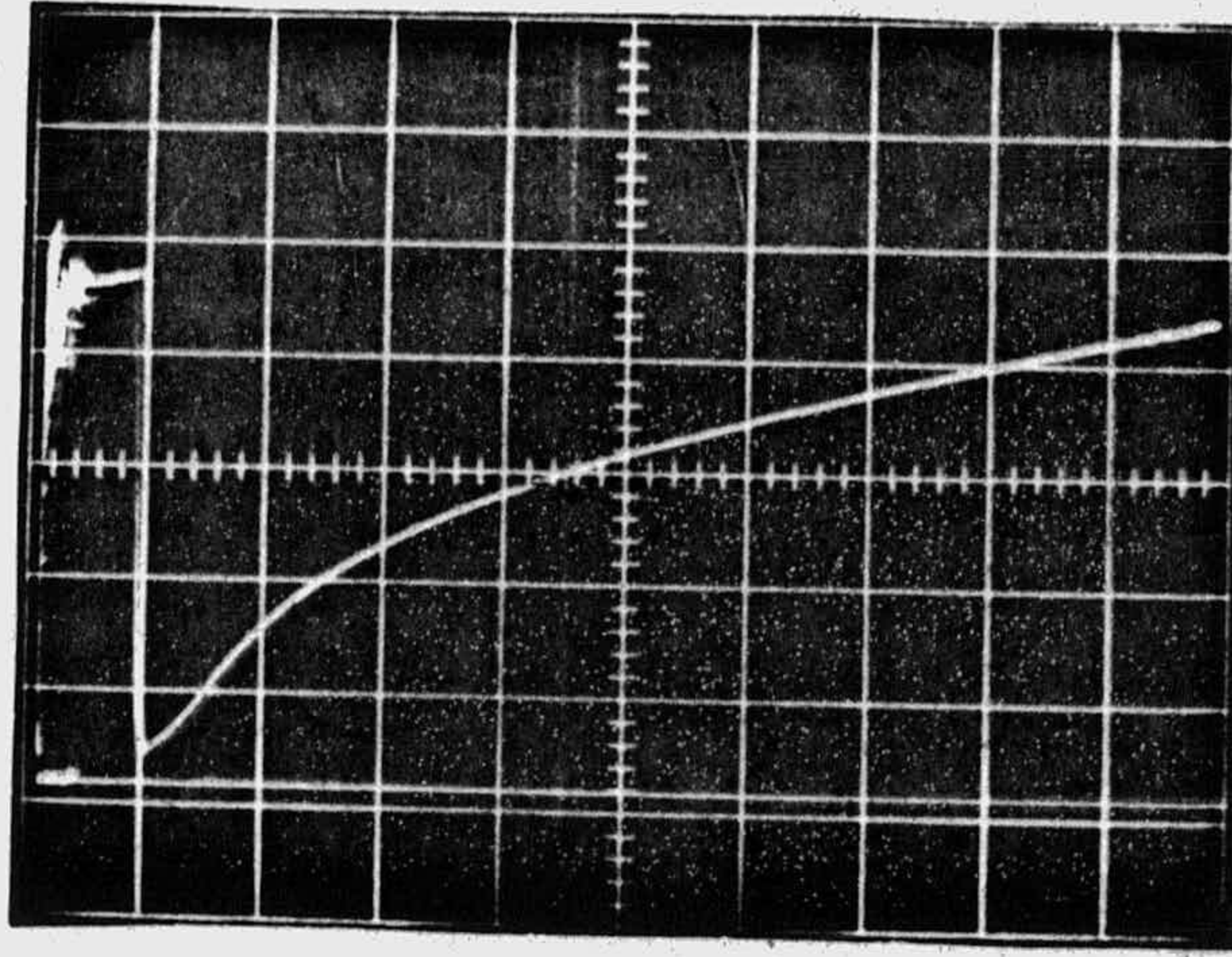


$E = -1V; s = 0,5 \mu A/div.$

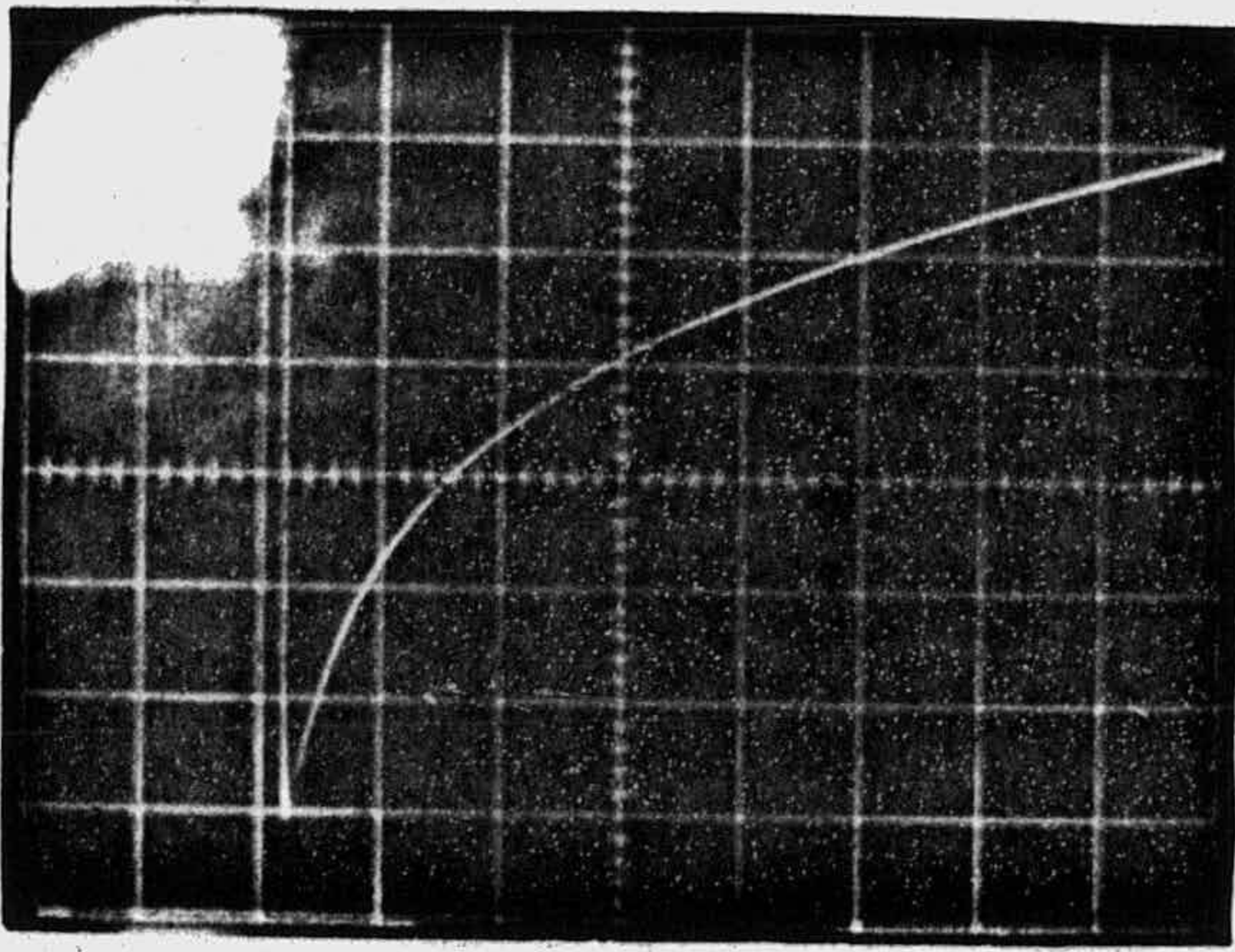


$E = -1,45V; s = 5 \mu A/div.$

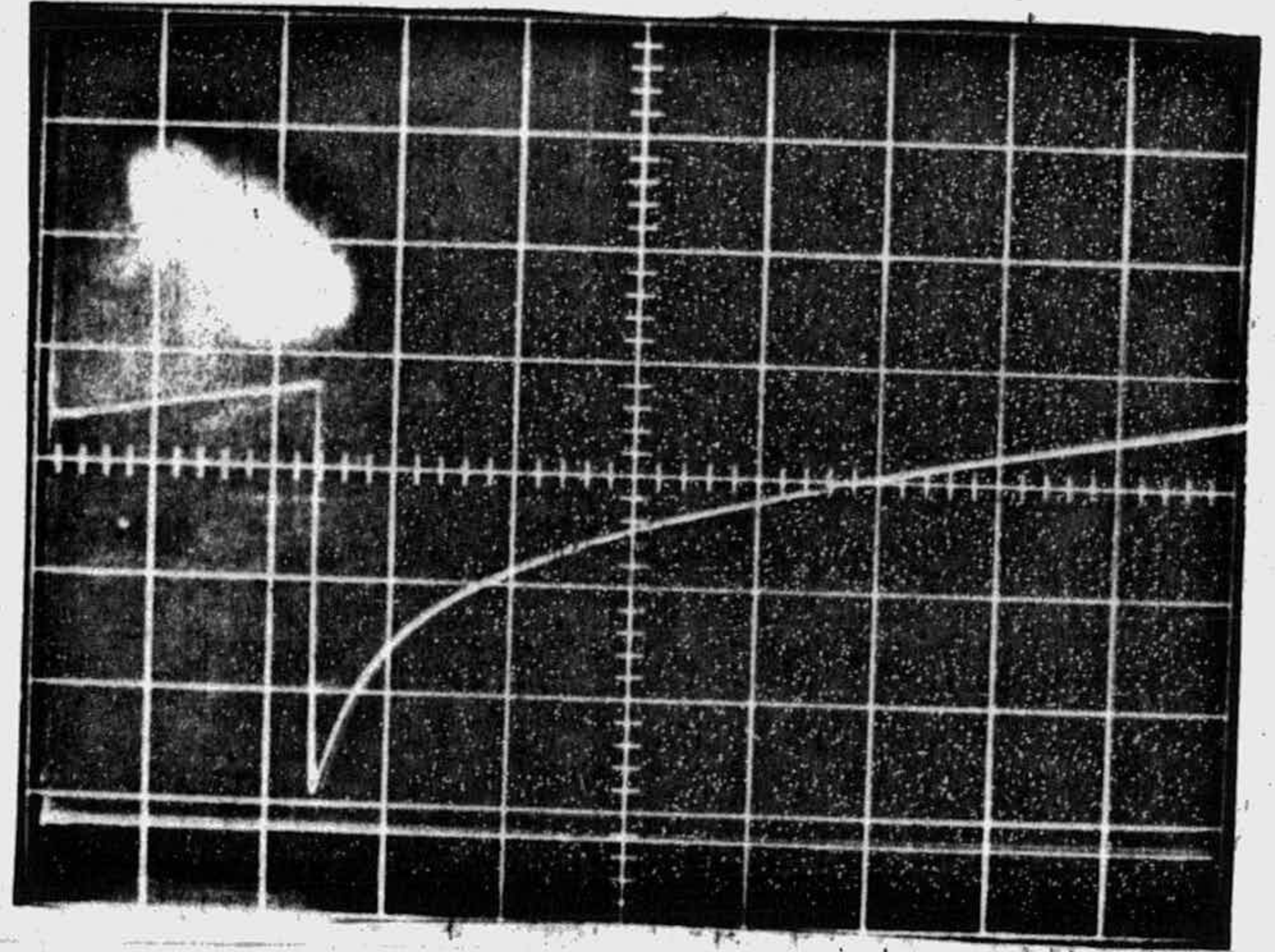
Fig. 73.-Curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(I) 2 \cdot 10^{-4} M$  en amortiguador B-R, pH 1,94.



$$E = -0,4V; s = 0,2 \mu A/div.$$

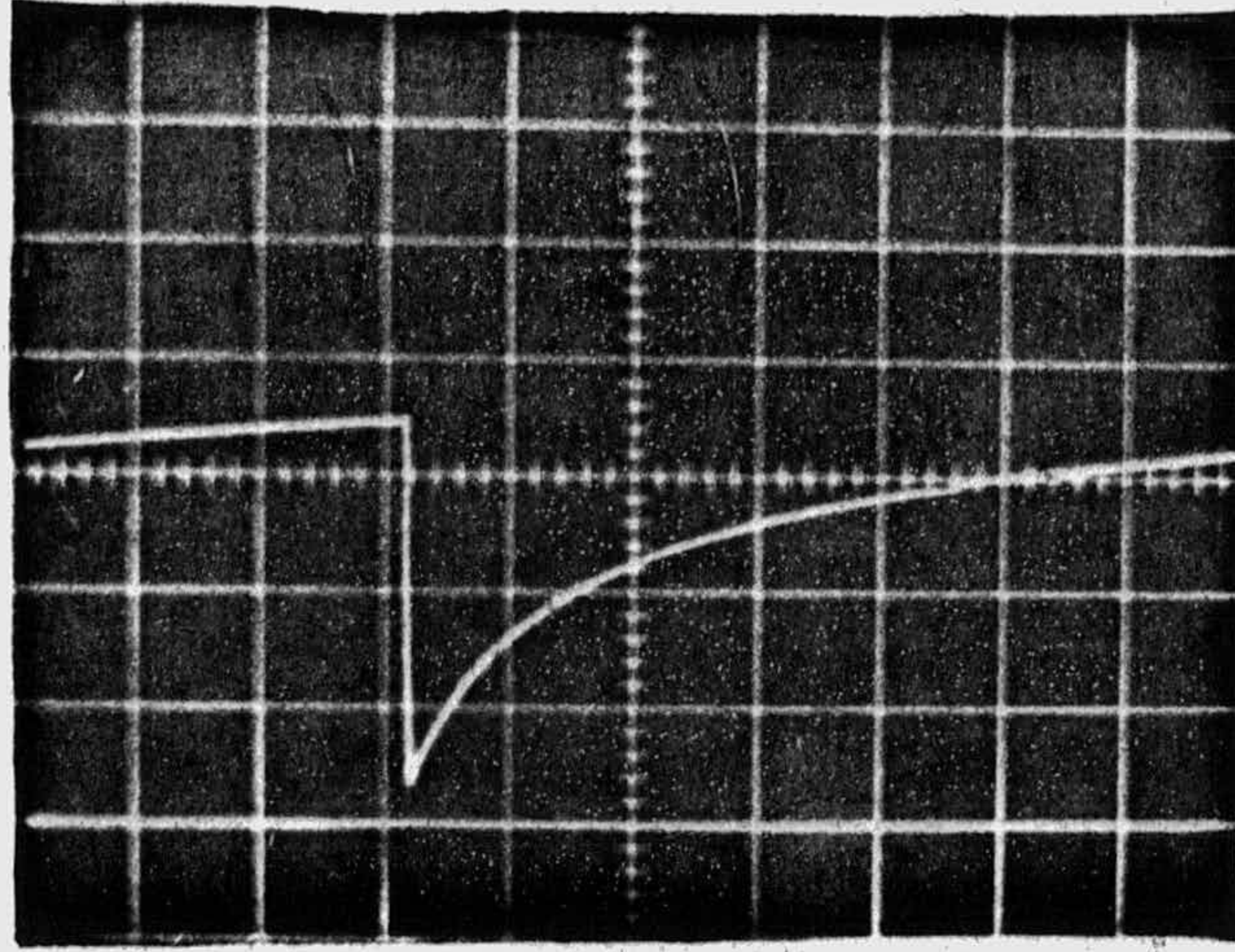


$$E = -0,6V; s = 0,2 \mu A/div.$$

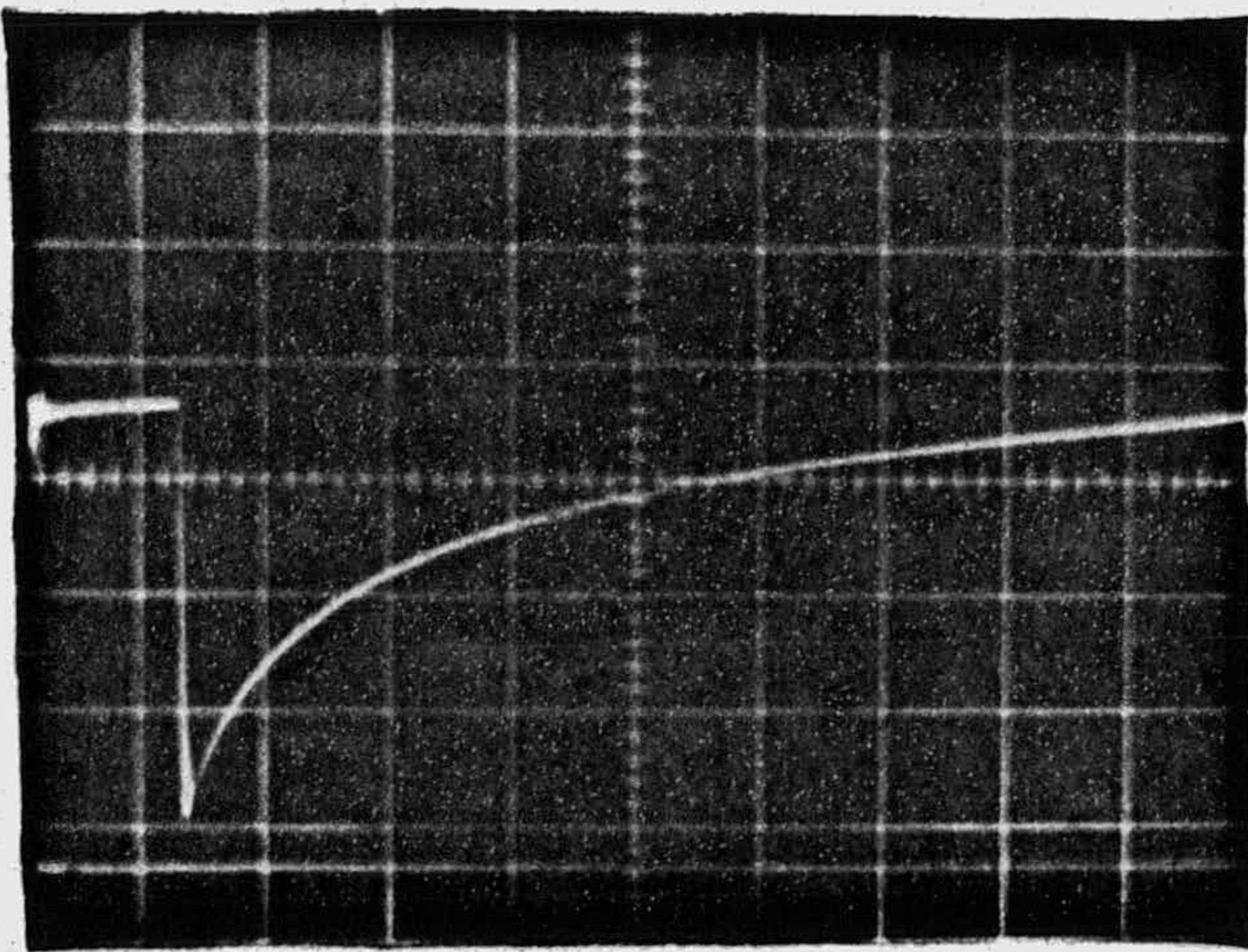


$$E = -1,3V; s = 1 \mu A/div.$$

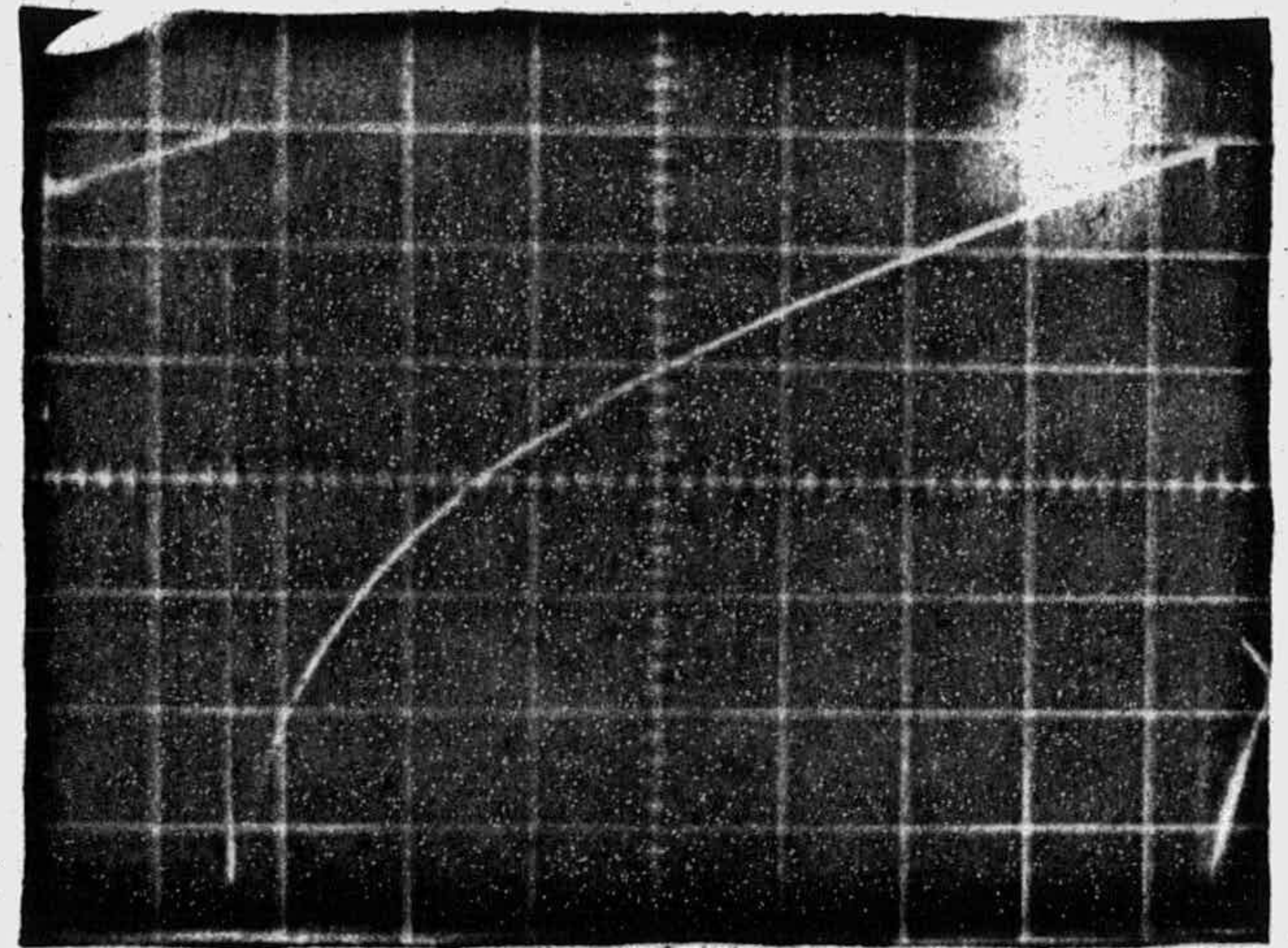
Fig. 74.- Curvas  $i-t$  de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4} M$  en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ .



$E = -0,4V; s = 0,2 \mu A/div.$

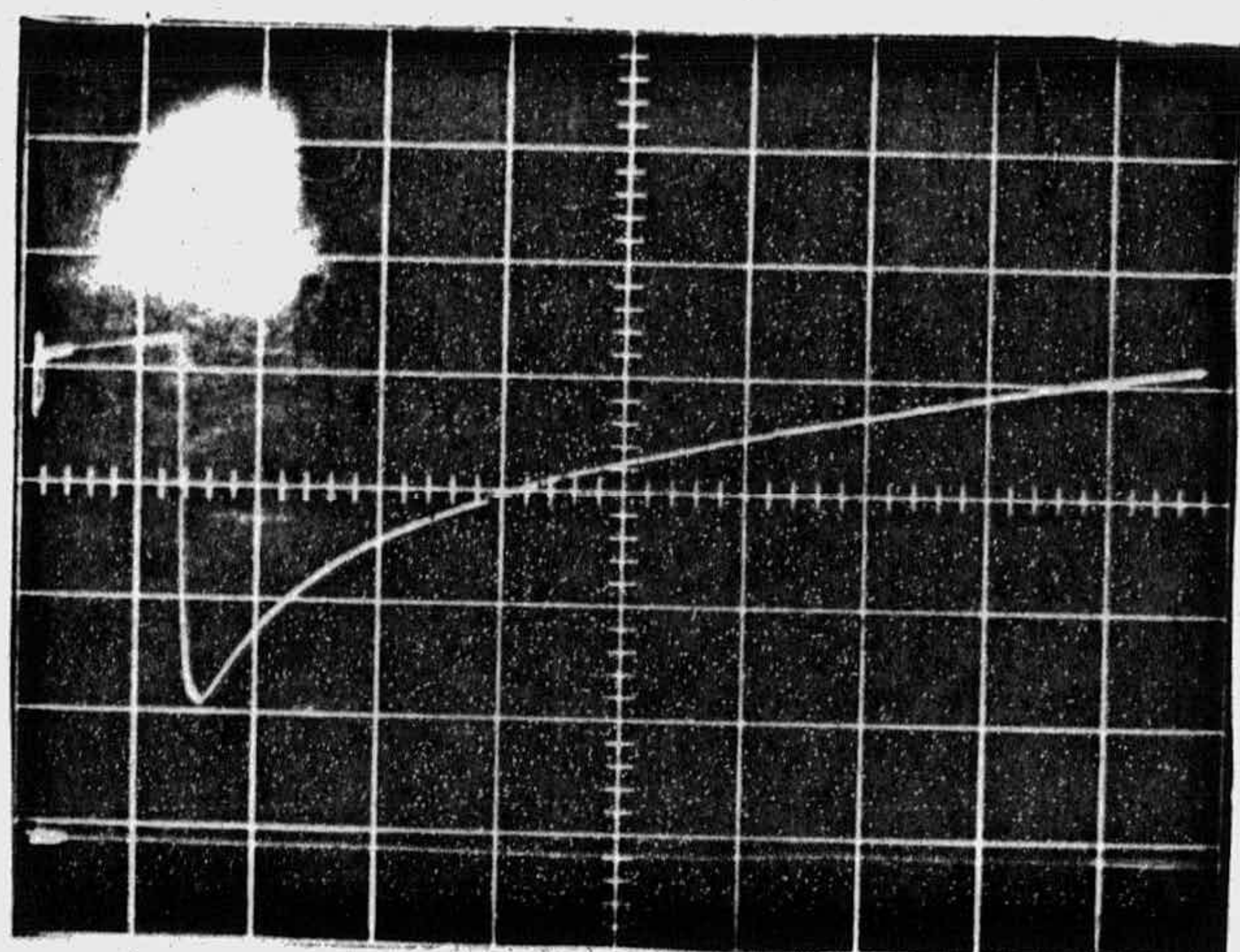


$E = -1V; s = 0,5 \mu A/div.$

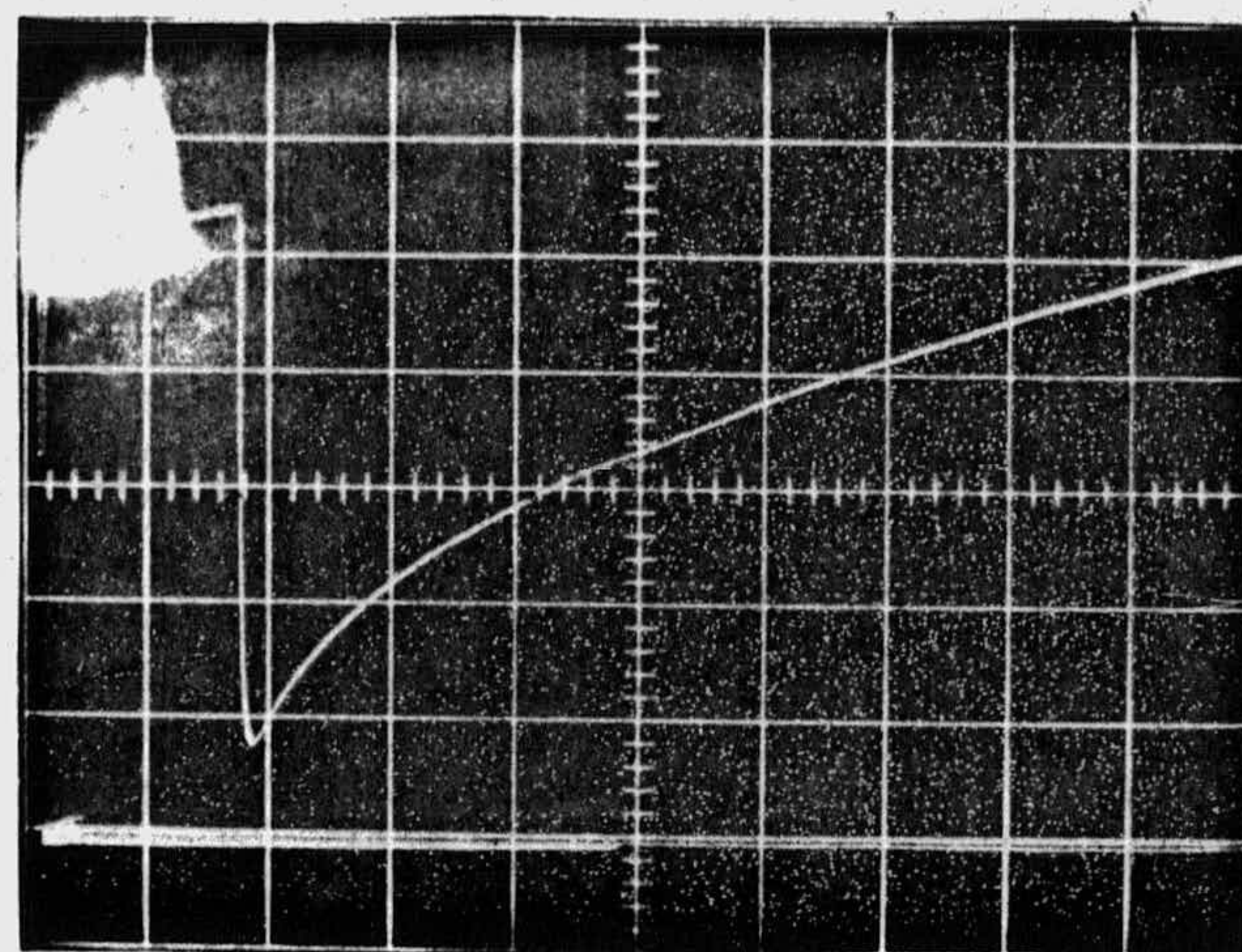


$E = -1,45V; s = 1 \mu A/div.$

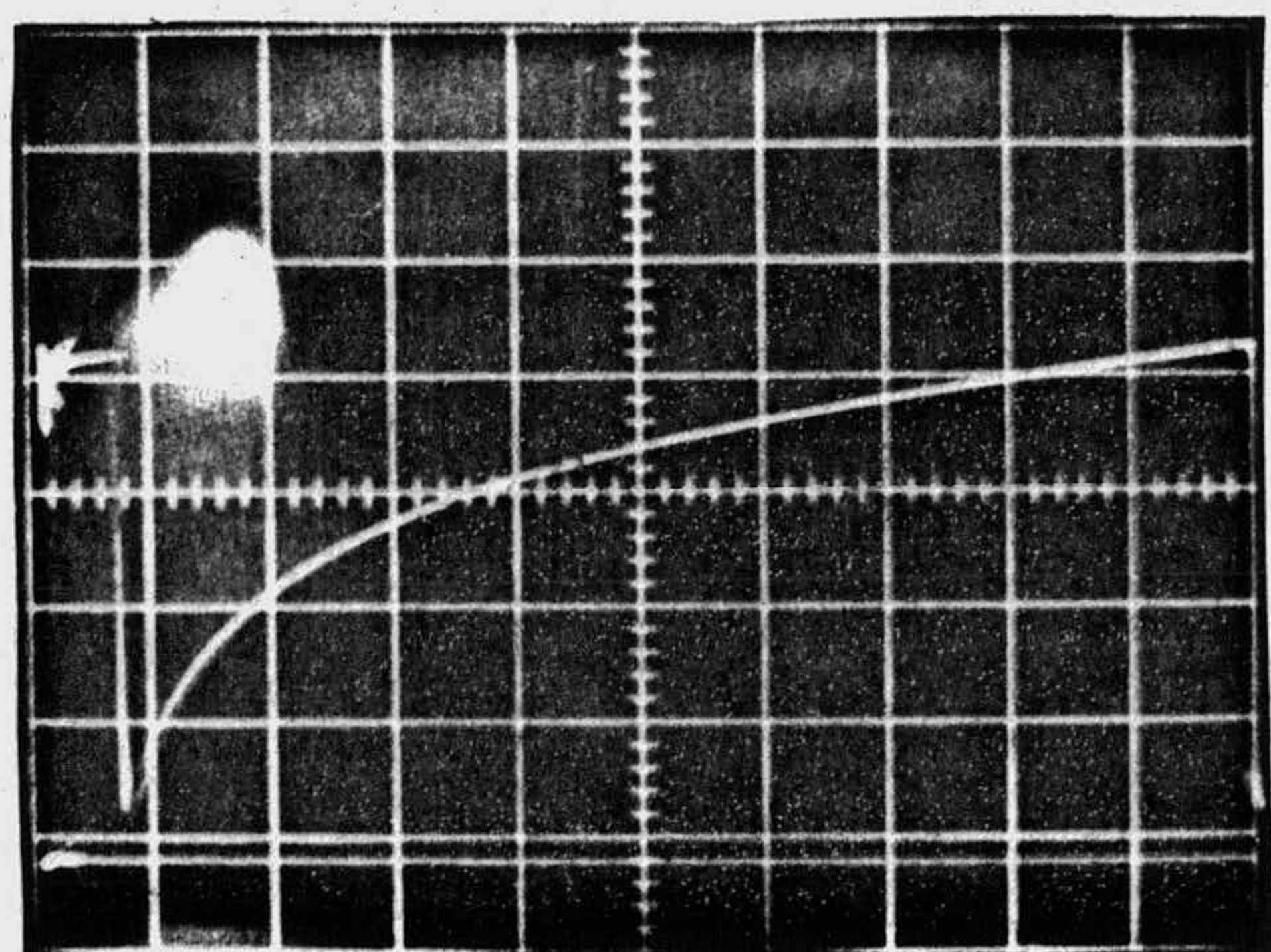
Fig. 75.- Curvas i-t de disoluciones de (I)  $2 \cdot 10^{-4} M$  en amortiguador B-R, pH 4,68.



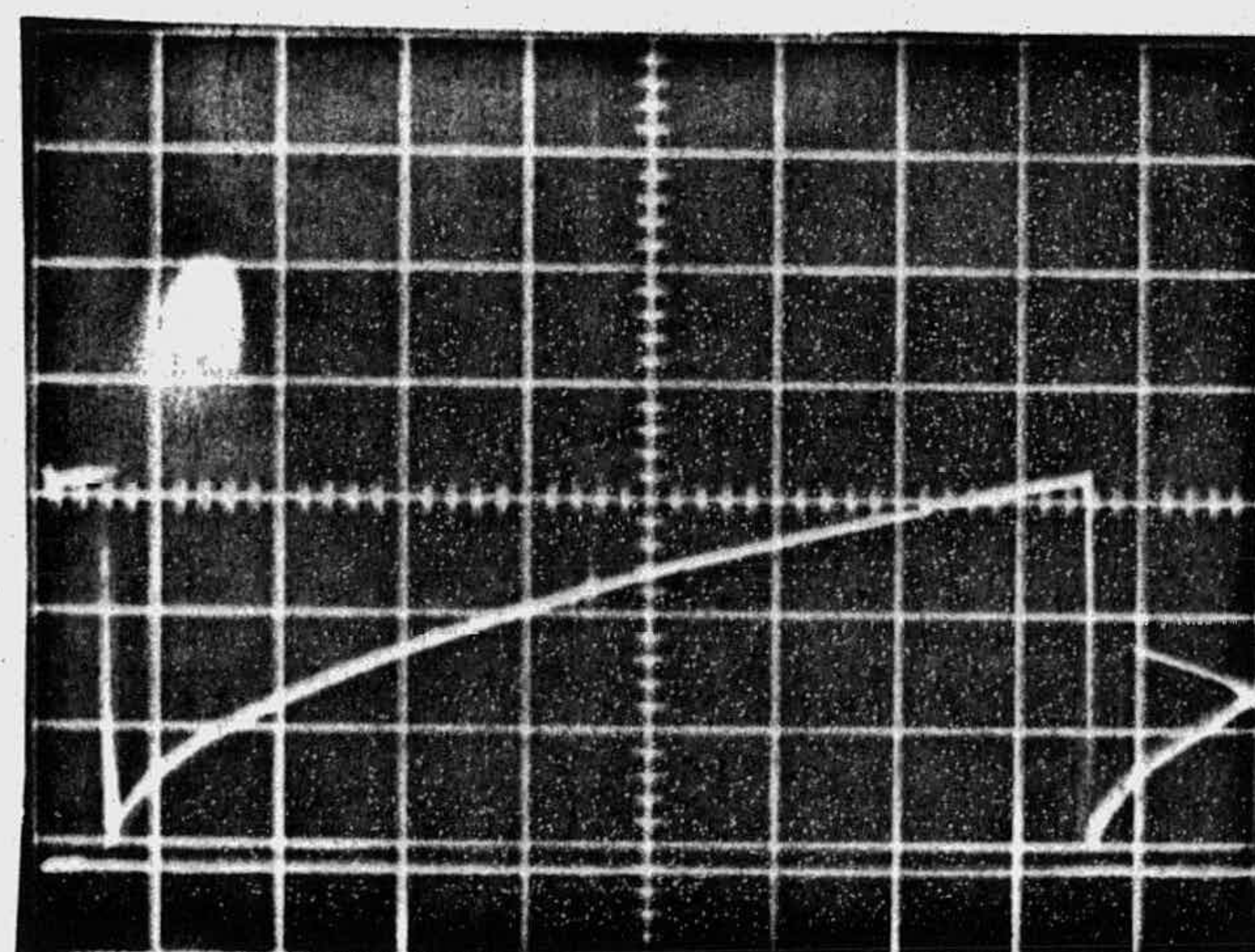
$E = -0,4V; s = 0,05 \mu A/div.$



$E = -0,6V; s = 0,1 \mu A/div.$



$E = -1V; s = 0,1 \mu A/div.$



$E = -1,45V; s = 2 \mu A/div.$

Fig. 76.- Curvas  $i-t$  de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4} M$  en amortiguador B-R,  $pH = 4,68$ .

TABLA XXVI

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(I) 2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>E = -0,4V</u>		<u>E = -1V</u>	
		<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	0,060	1,222	0,650	-0,187
1,2	0,079	0,065	1,187	0,725	-0,140
1,4	0,140	0,075	1,125	0,775	-0,111
1,6	0,200	0,085	1,070	0,825	-0,084
1,8	0,250	0,092	1,036	0,850	-0,071
2,0	0,300	0,097	1,013	0,900	-0,046
2,2	0,340	0,105	0,979	0,925	-0,034
2,4	0,380	0,110	0,959	0,950	-0,022
2,6	0,414	0,115	0,940	0,975	-0,011
2,8	0,447	0,120	0,921	1,025	0,011
3,0	0,477	0,125	0,903	1,050	0,021

TABLA XXVII

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(I) 2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ .  $E = -1,45V$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	8,00	0,903
1,2	0,079	9,00	0,954
1,4	0,140	9,50	0,977
1,6	0,200	10,25	1,010
1,8	0,250	11,25	1,051
2,0	0,300	11,75	1,070
2,2	0,340	12,50	1,097
2,4	0,380	13,25	1,122
2,6	0,414	14,00	1,146
2,8	0,447	14,50	1,161
3,0	0,477	15,00	1,176



TABLA XXVIII

Análisis de las curvas  $i - t$  de disoluciones de (II)  
 $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 1,94.

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>E = -0,4V</u>		<u>E = -0,6V</u>	
		<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>
1,0	0,000	0,240	0,619	0,520	0,284
1,2	0,079	0,280	0,552	0,560	0,252
1,4	0,140	0,320	0,494	0,600	0,222
1,6	0,200	0,340	0,468	0,640	0,194
1,8	0,250	0,368	0,434	0,680	0,167
2,0	0,300	0,390	0,408	0,700	0,155
2,2	0,340	0,400	0,397	0,740	0,130
2,4	0,380	0,440	0,356	0,760	0,119
2,6	0,414	0,460	0,337	0,780	0,107
2,8	0,447	0,470	0,327	0,820	0,086
3,0	0,477	0,480	0,318	0,840	0,075

TABLA XXIX

Análisis de las curvas  $i - t$  de disoluciones de (II)  
 $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH 1,94.  $E = -1,3V$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>i(<math>\mu</math>A)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	1,800	0,255
1,2	0,079	1,950	0,290
1,4	0,140	2,050	0,311
1,6	0,200	2,150	0,332
1,8	0,250	2,200	0,342
2,0	0,300	2,350	0,371
2,2	0,340	2,400	0,380
2,4	0,380	2,450	0,389
2,6	0,414	2,500	0,398
2,8	0,447	2,600	0,415
3,0	0,477	2,650	0,423

TABLA XXX

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de (I)  $2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R,  $pH = 4,68$

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>E = -0,4V</u>		<u>E = -1V</u>	
		<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	0,280	0,553	0,900	-0,045
1,2	0,079	0,320	0,495	0,975	-0,010
1,4	0,140	0,360	0,444	1,025	0,010
1,6	0,200	0,380	0,420	1,100	0,041
1,8	0,250	0,390	0,409	1,125	0,051
2,0	0,300	0,410	0,387	1,200	0,079
2,2	0,340	0,430	0,366	1,225	0,088
2,4	0,380	0,440	0,356	1,275	0,105
2,6	0,414	0,450	0,347	1,300	0,113
2,8	0,447	0,460	0,337	1,325	0,122
3,0	0,477	0,470	0,328	1,375	0,138

TABLA XXXI

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(I)2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R,  $pH = 4,68$ .  $E = -1,45$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	2,500	0,398
1,2	0,079	2,800	0,447
1,4	0,140	3,000	0,477
1,6	0,200	3,200	0,505
1,8	0,250	3,300	0,518
2,0	0,300	3,550	0,550
2,2	0,340	3,700	0,568
2,4	0,380	3,800	0,580
2,6	0,414	3,950	0,596
2,8	0,447	4,000	0,602
3,0	0,477	4,150	0,618

TABLA XXXII

Análisis de las curvas  $i - t$  de disoluciones de (II)  
 $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 4,68

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>E = -0,4V</u>		<u>E = -0,6V</u>	
		<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>
1,0	0,000	0,057	1,244	0,120	0,921
1,2	0,079	0,065	1,187	0,140	0,854
1,4	0,140	0,075	1,125	0,150	0,824
1,6	0,200	0,080	1,097	0,170	0,769
1,8	0,250	0,085	1,070	0,180	0,745
2,0	0,300	0,087	1,060	0,195	0,710
2,2	0,340	0,092	1,036	0,205	0,688
2,4	0,380	0,095	1,022	0,215	0,667
2,6	0,414	0,100	1,000	0,230	0,638
2,8	0,447	0,102	0,991	0,240	0,620
3,0	0,477	0,105	0,979	0,245	0,611

TABLA XXXIII

Análisis de las curvas  $i - t$  de disoluciones de (II)  
 $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 4,68.

		E = -1V		E = -1,45V	
<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(μA)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	0,180	0,745	2,000	0,301
1,2	0,079	0,190	0,721	2,200	0,342
1,4	0,140	0,210	0,678	2,600	0,414
1,6	0,200	0,225	0,648	2,800	0,447
1,8	0,250	0,235	0,629	2,900	0,462
2,0	0,300	0,245	0,611	3,100	0,491
2,2	0,340	0,255	0,593	3,200	0,505
2,4	0,380	0,260	0,585	3,400	0,531
2,6	0,414	0,270	0,569	3,600	0,556
2,8	0,447	0,280	0,553	3,800	0,580
3,0	0,477	0,290	0,538	3,900	0,591

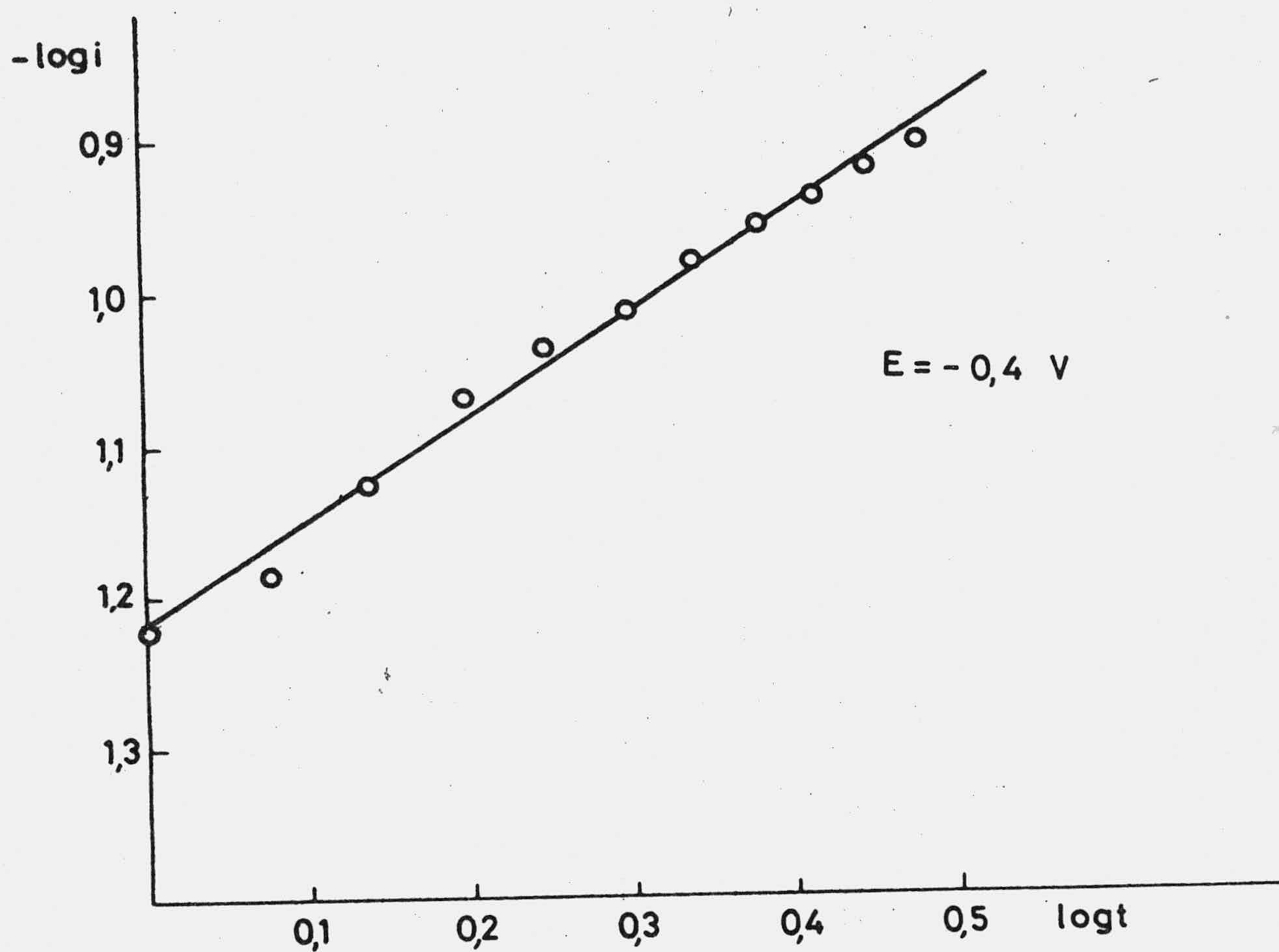


Fig. 77.- Dependencia  $\log i - \log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (I) en amortiguador B-R, pH 1,94.

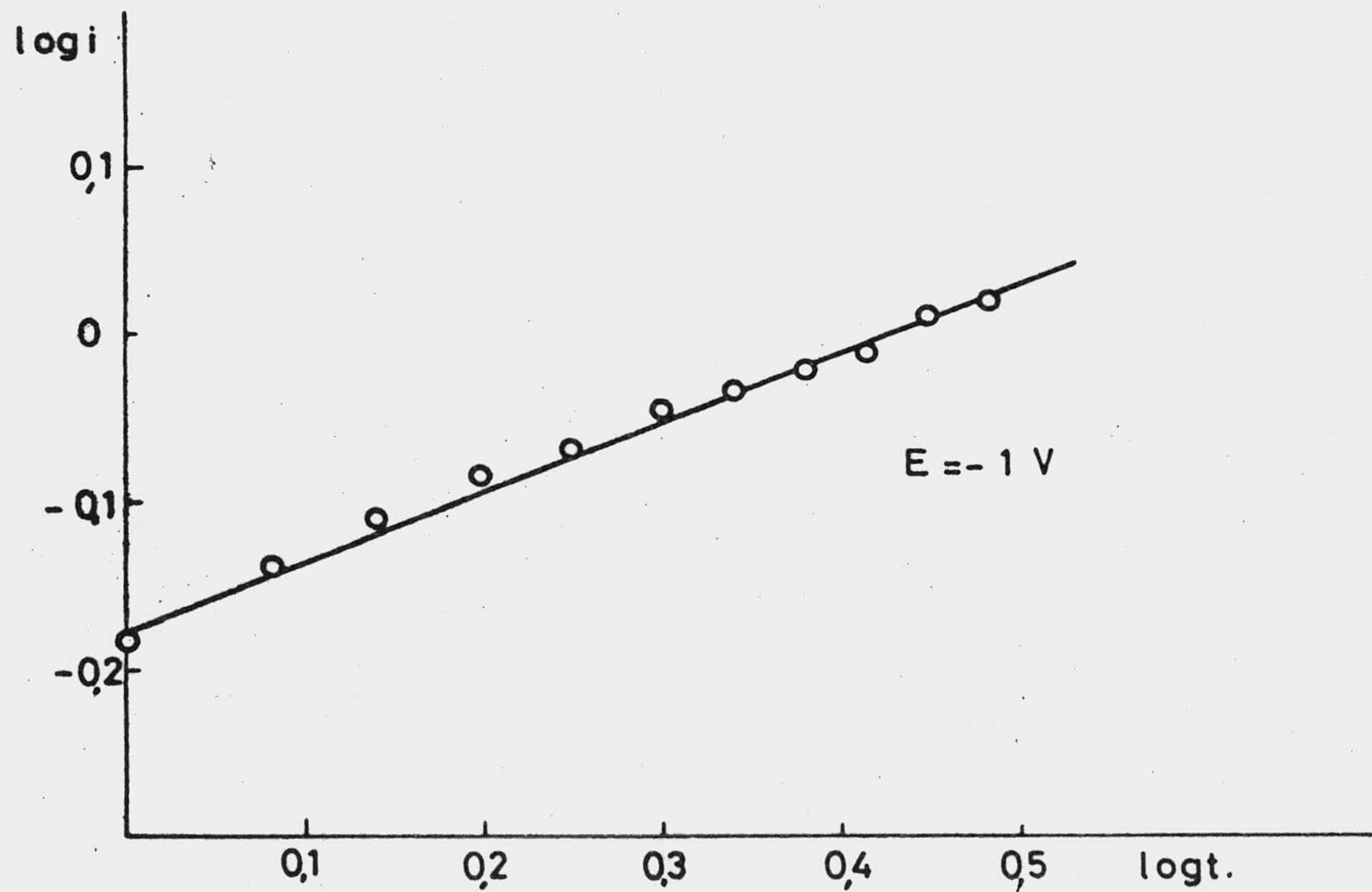
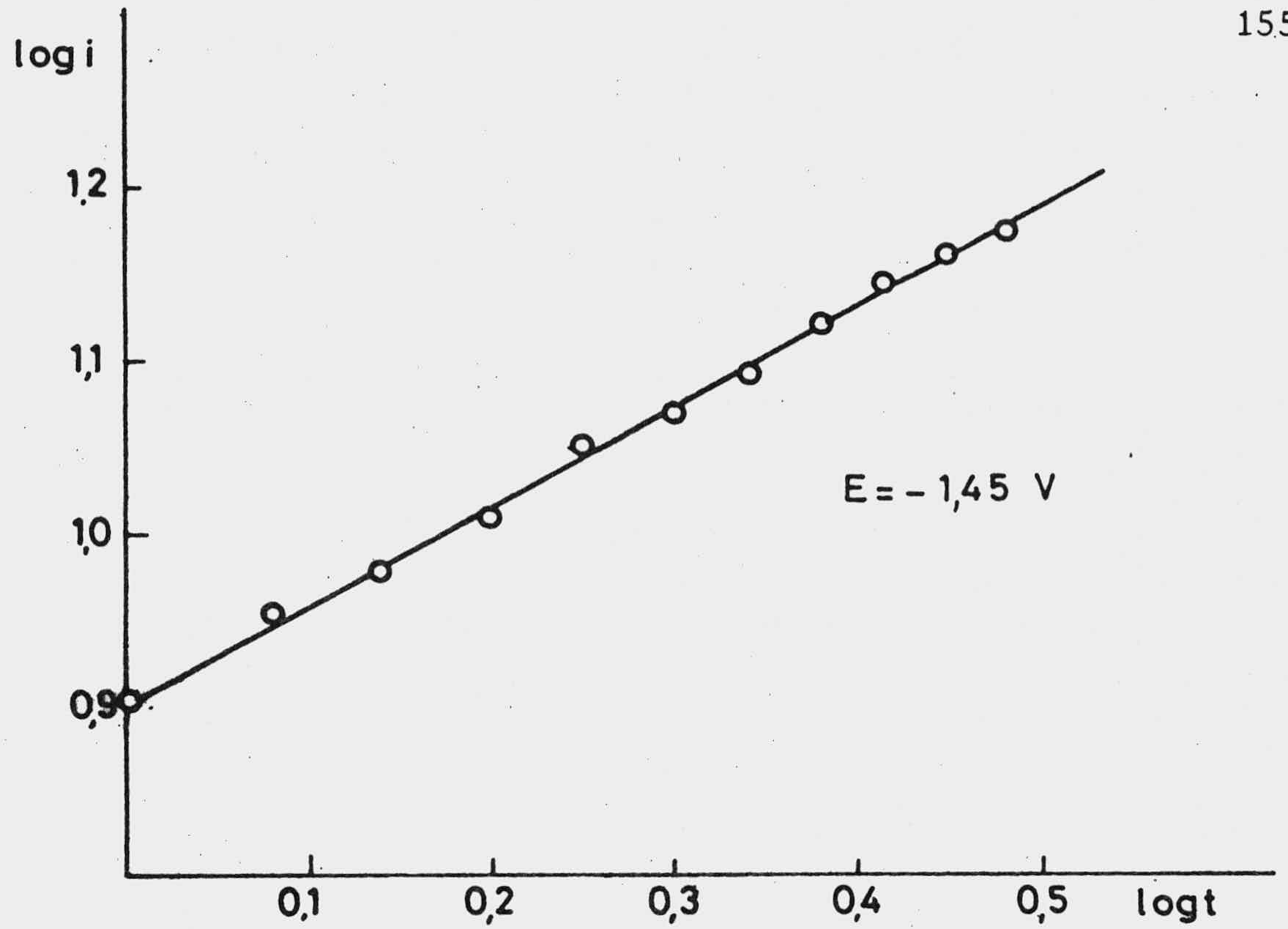


Fig. 78.- Dependencia  $\log i - \log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (I) en amortiguador B-R, pH 1,94.



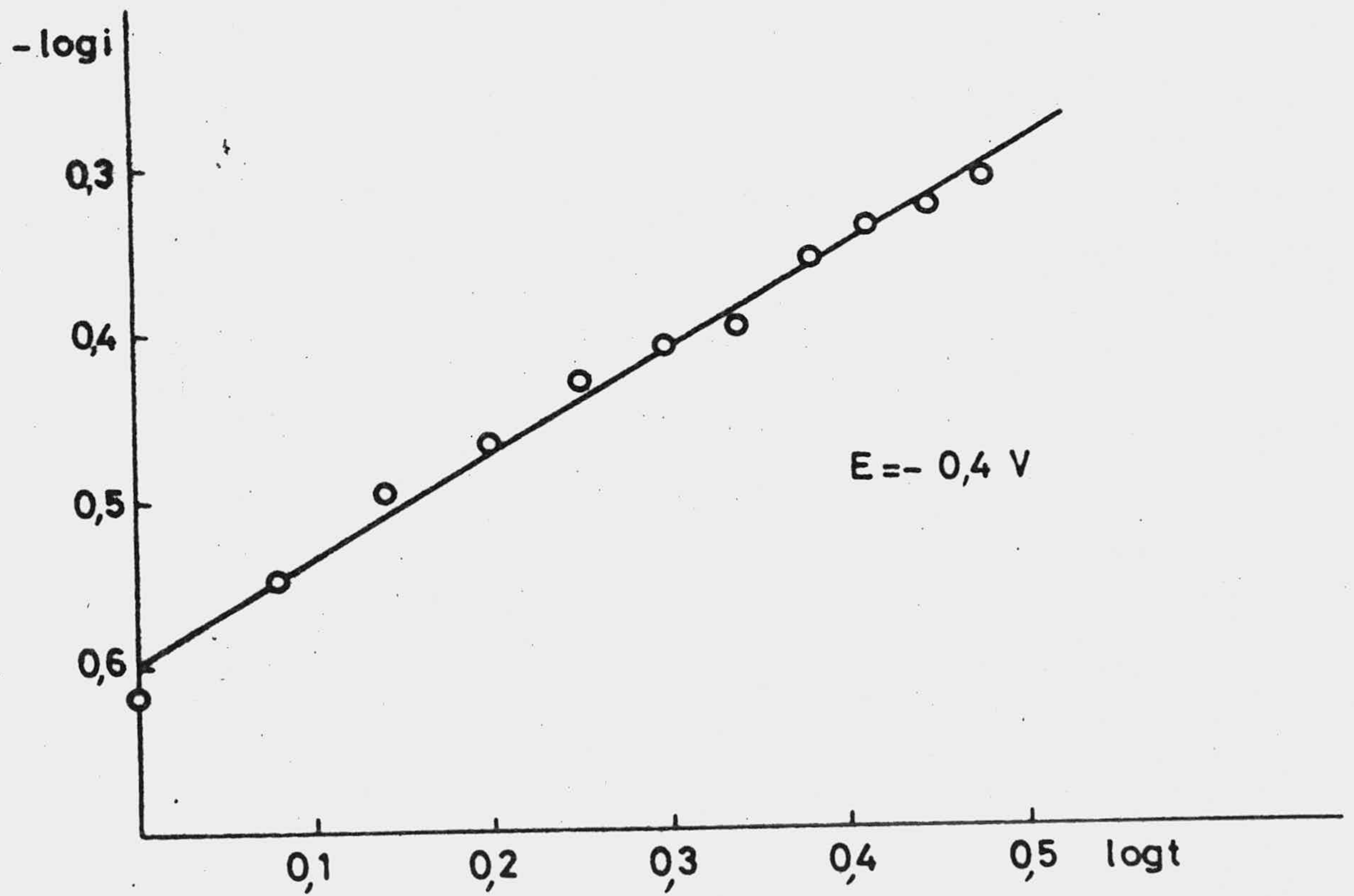
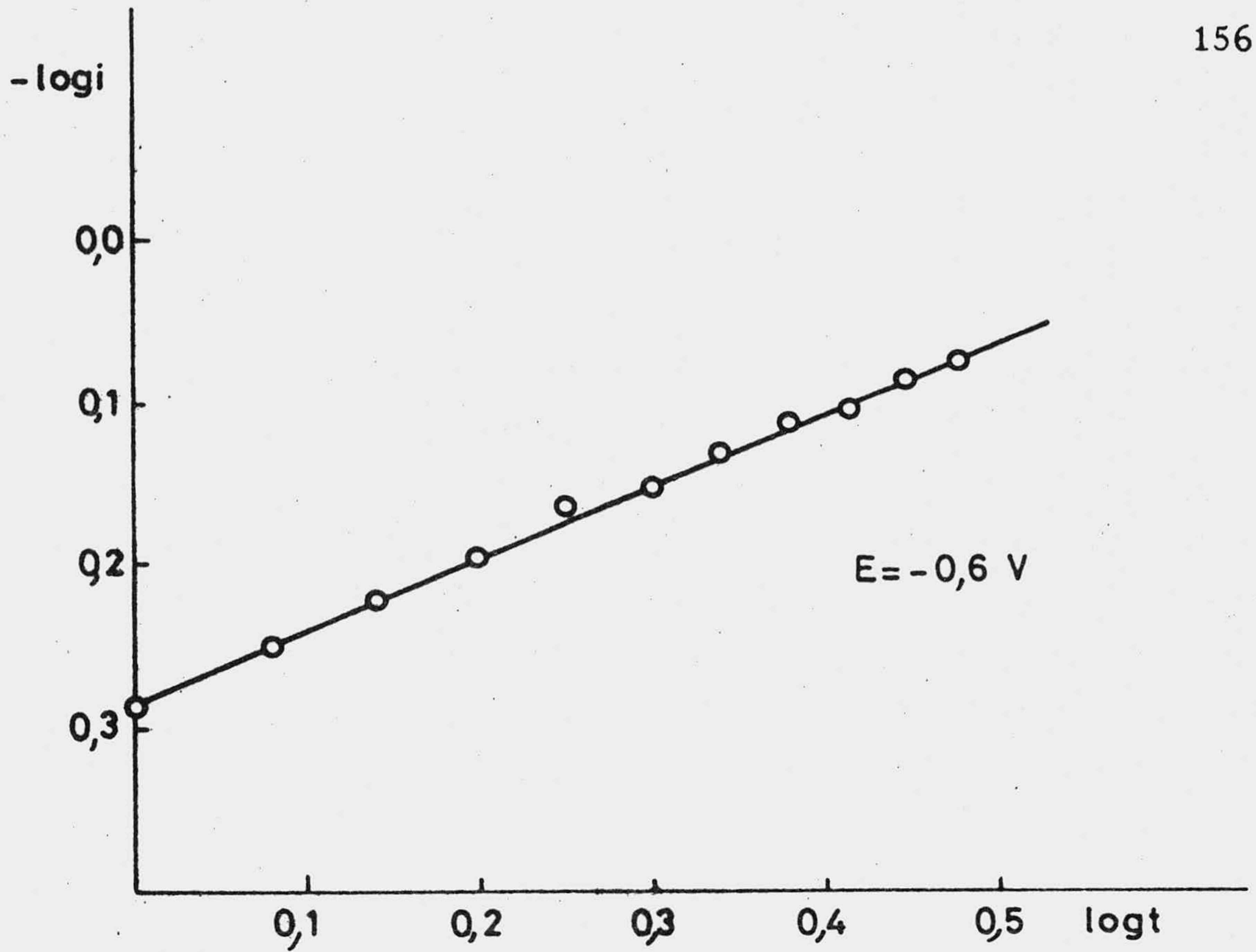


Fig. 79.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4}$  M de (II) en amortiguador B-R, pH = 1,94.

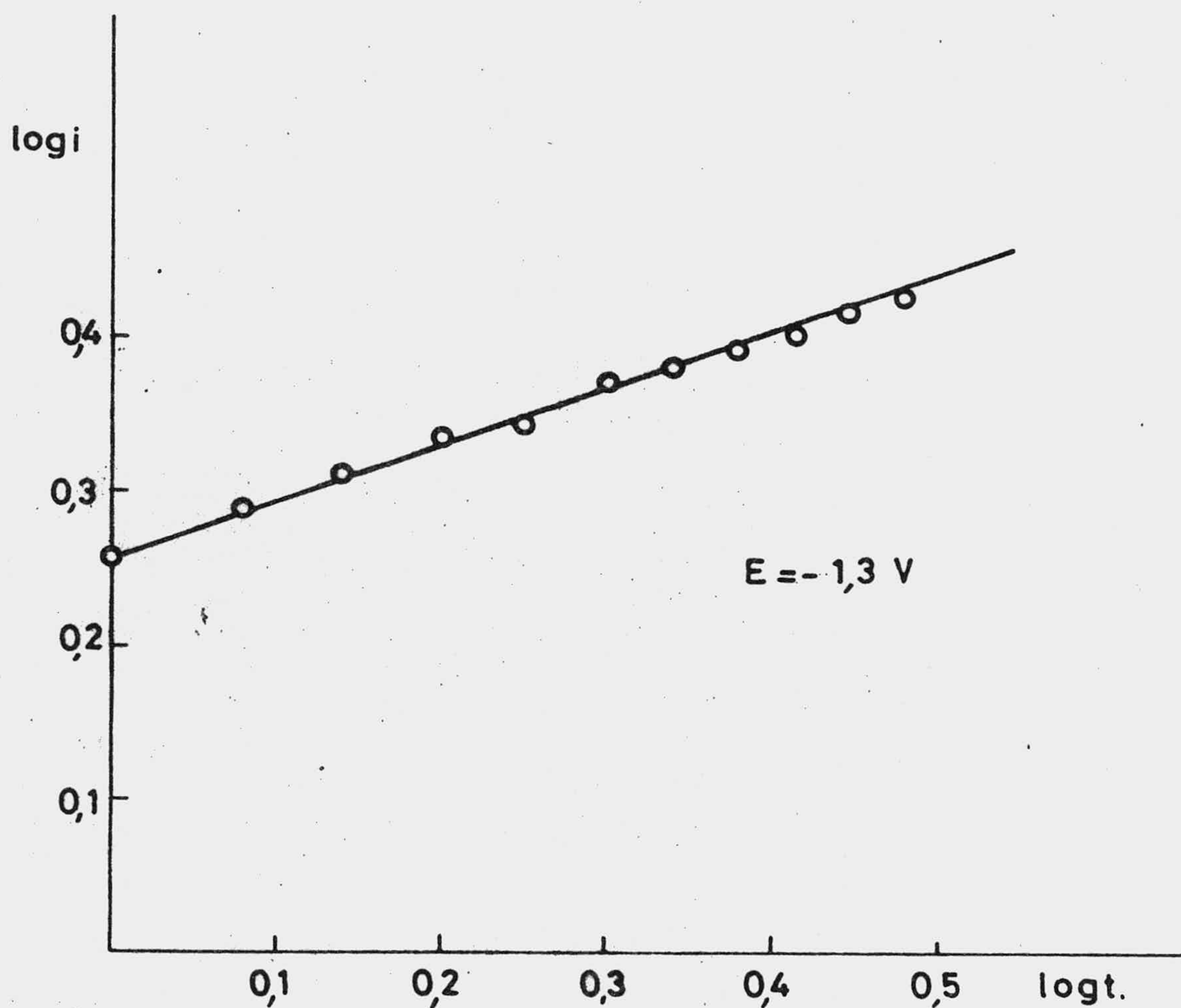


Fig. 80.- Dependencia log  $i$ -log  $t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} M$  de (II) en amortiguador B-R, pH = 1,94.

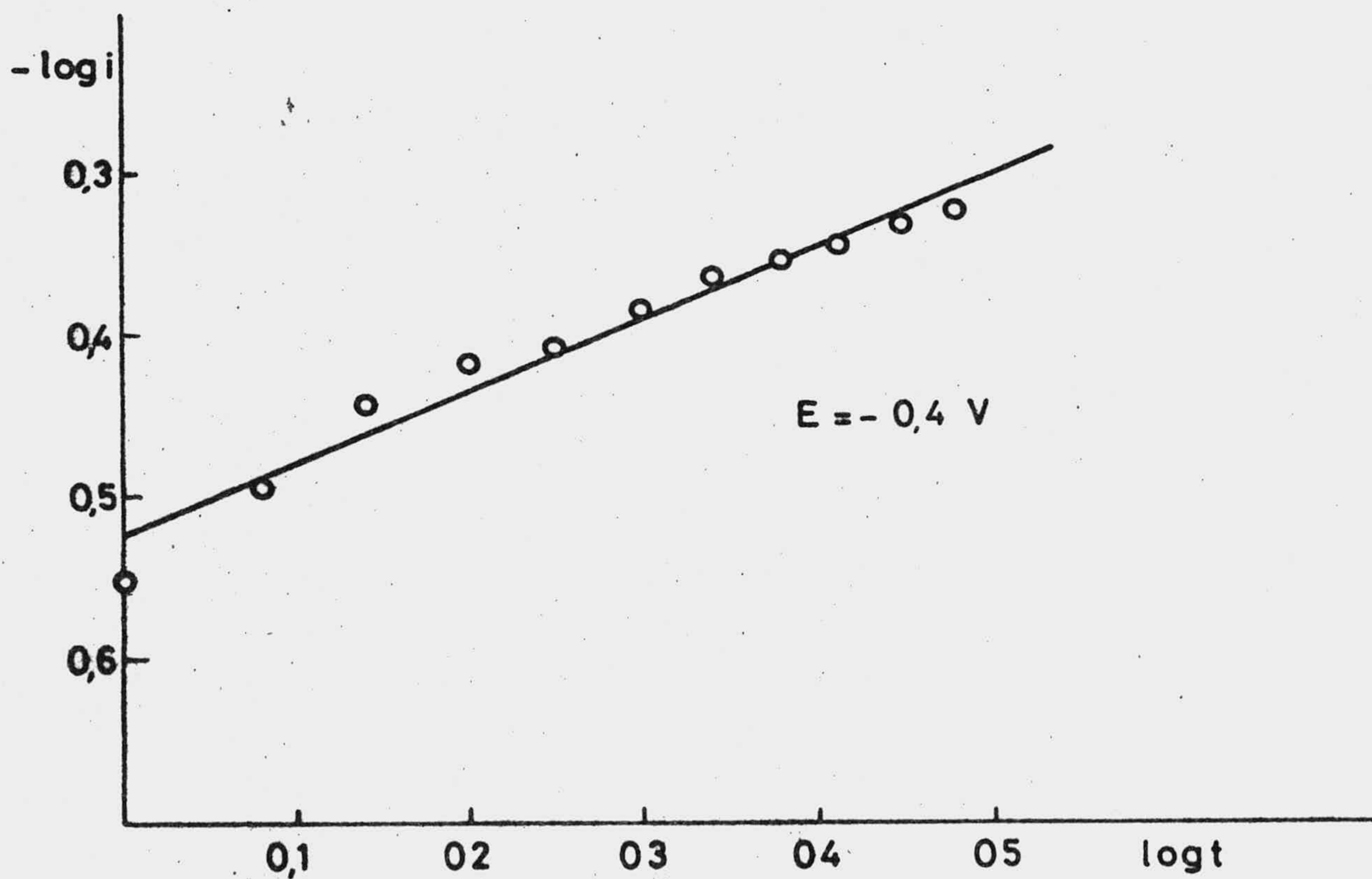
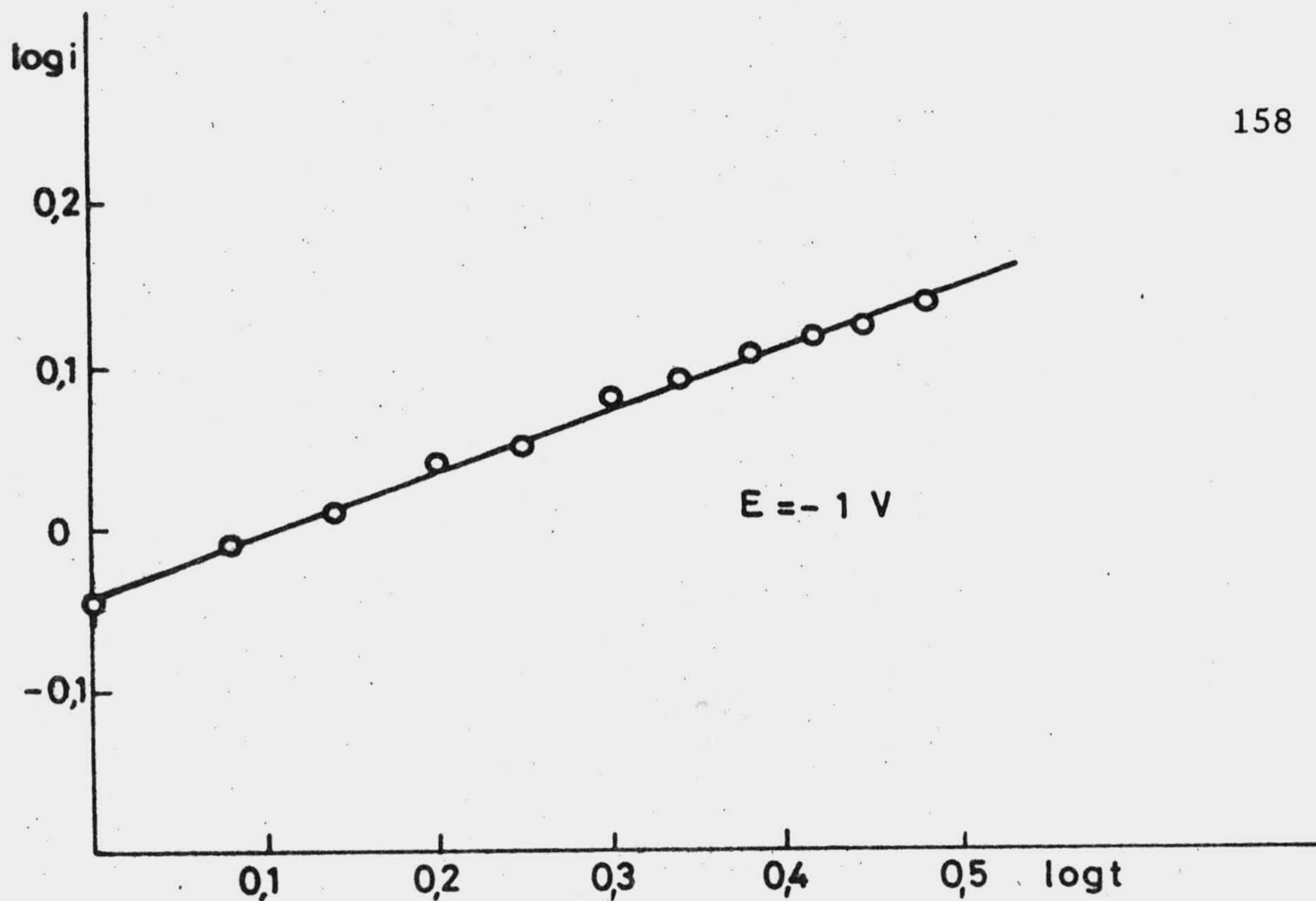


Fig. 81.- Dependencia  $\log i - \log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (I) en amortiguador B-R, pH 4,68.

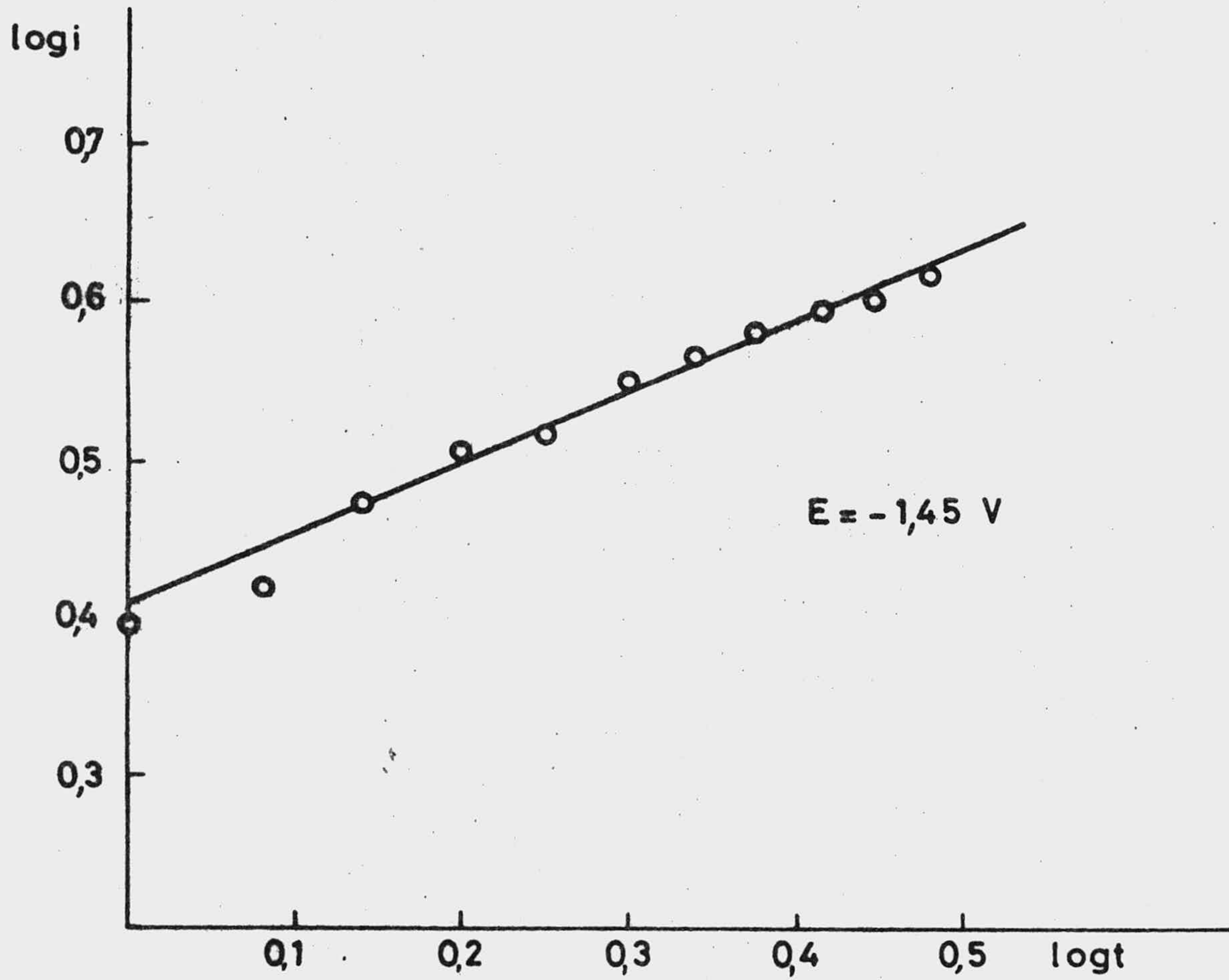


Fig. 82.- Dependencia  $\log i - \log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (I) en amortiguador B-R, pH 4,68.

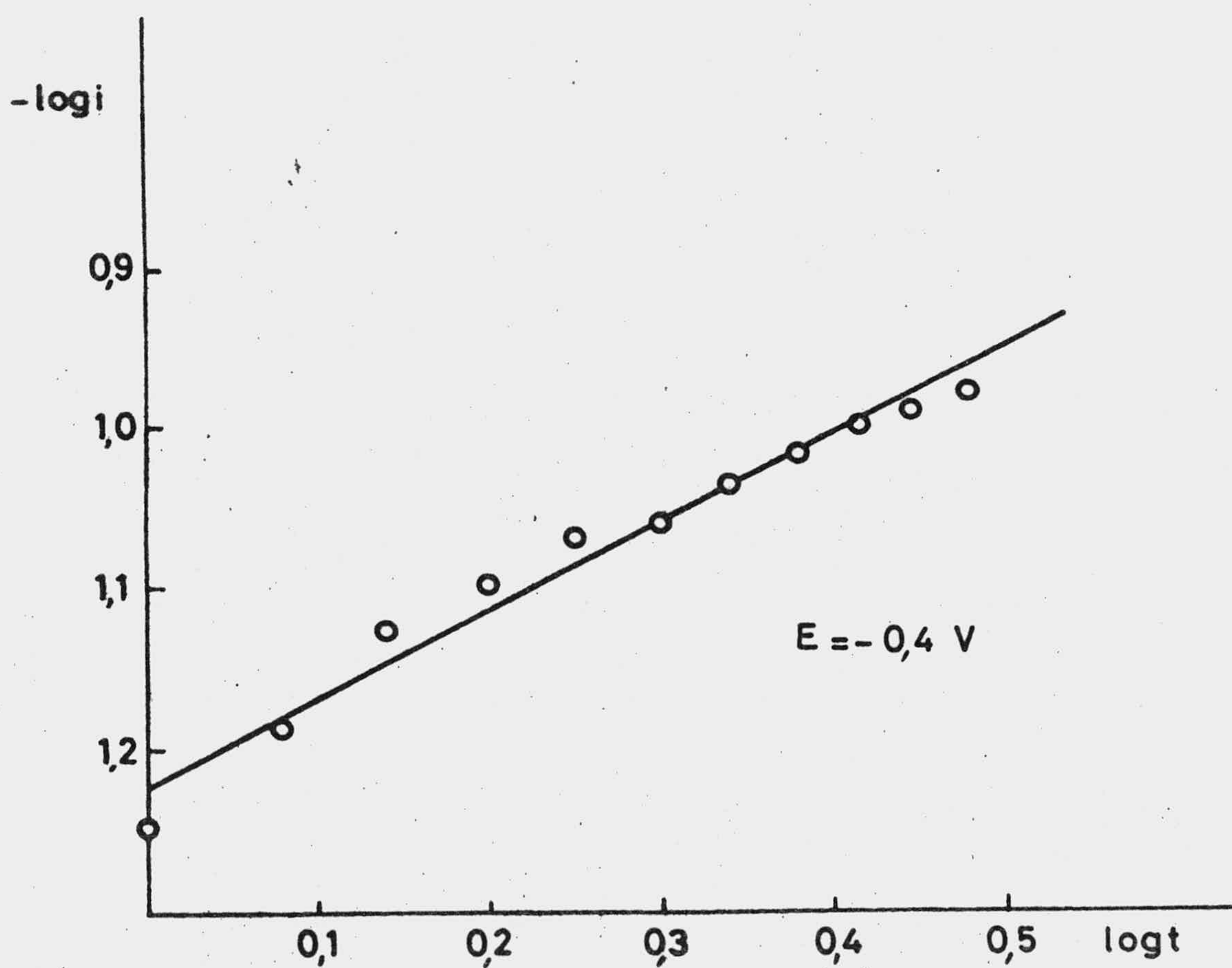
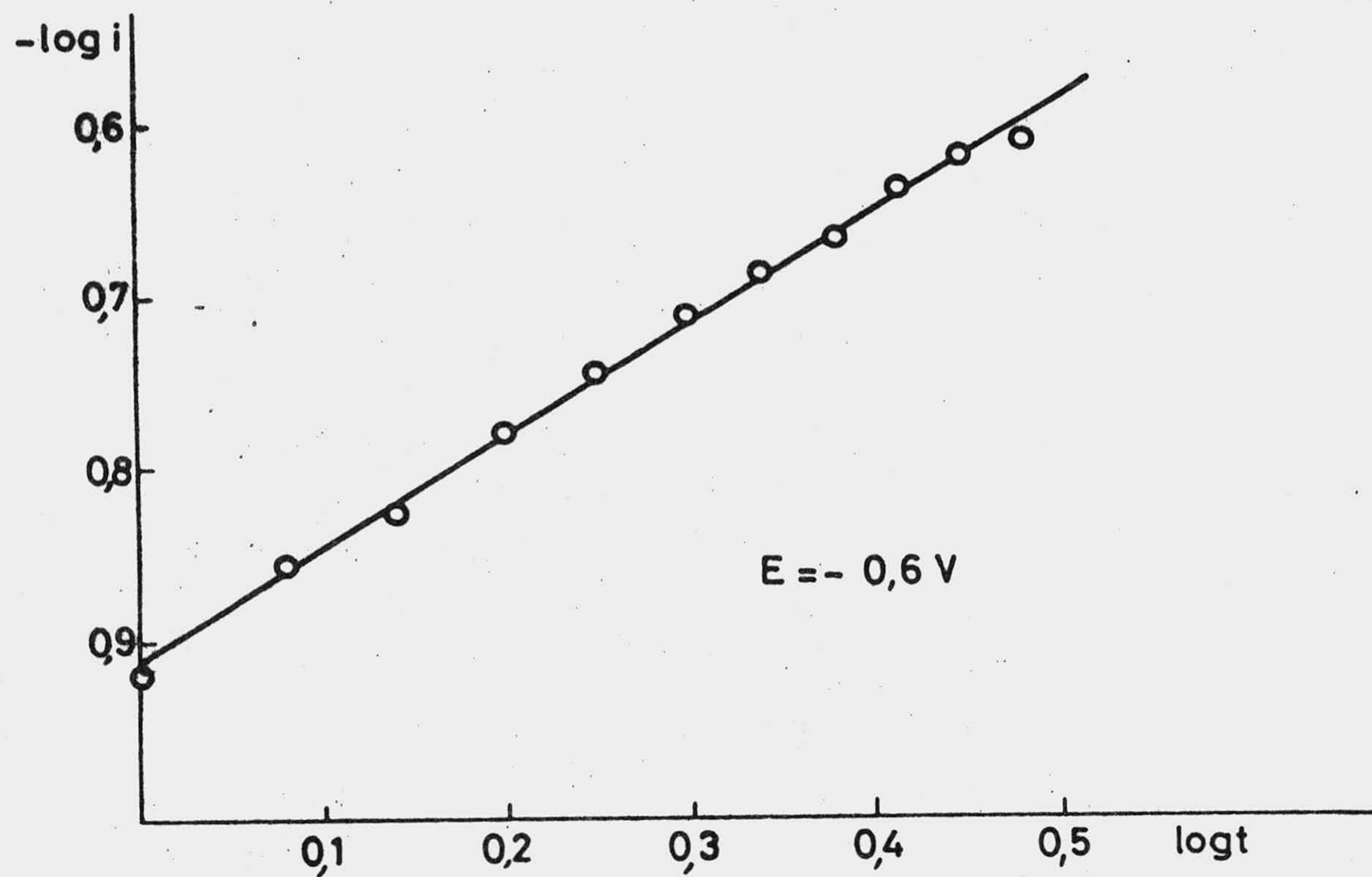


Fig. 83.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (II) en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 4,68$ .

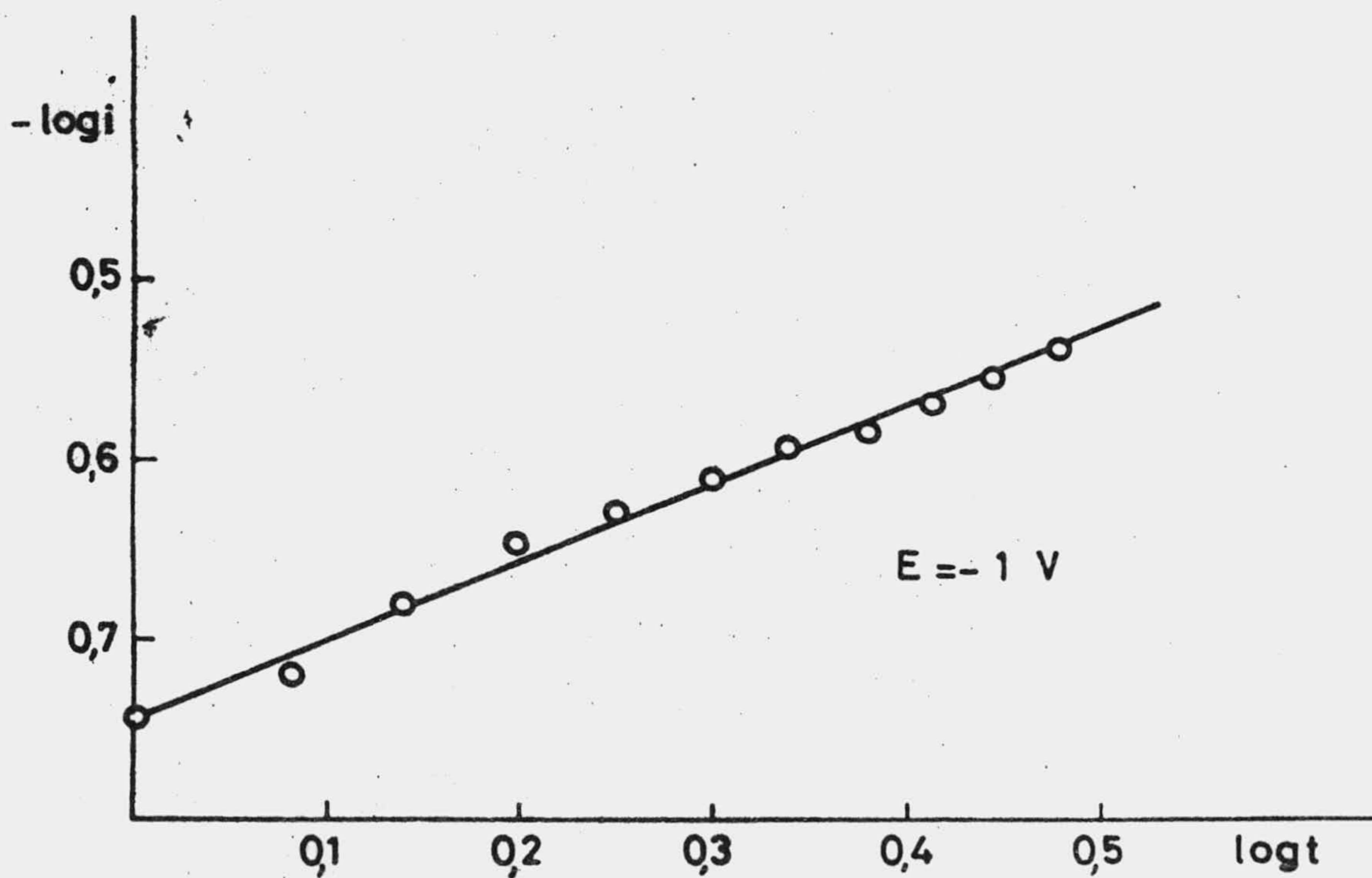
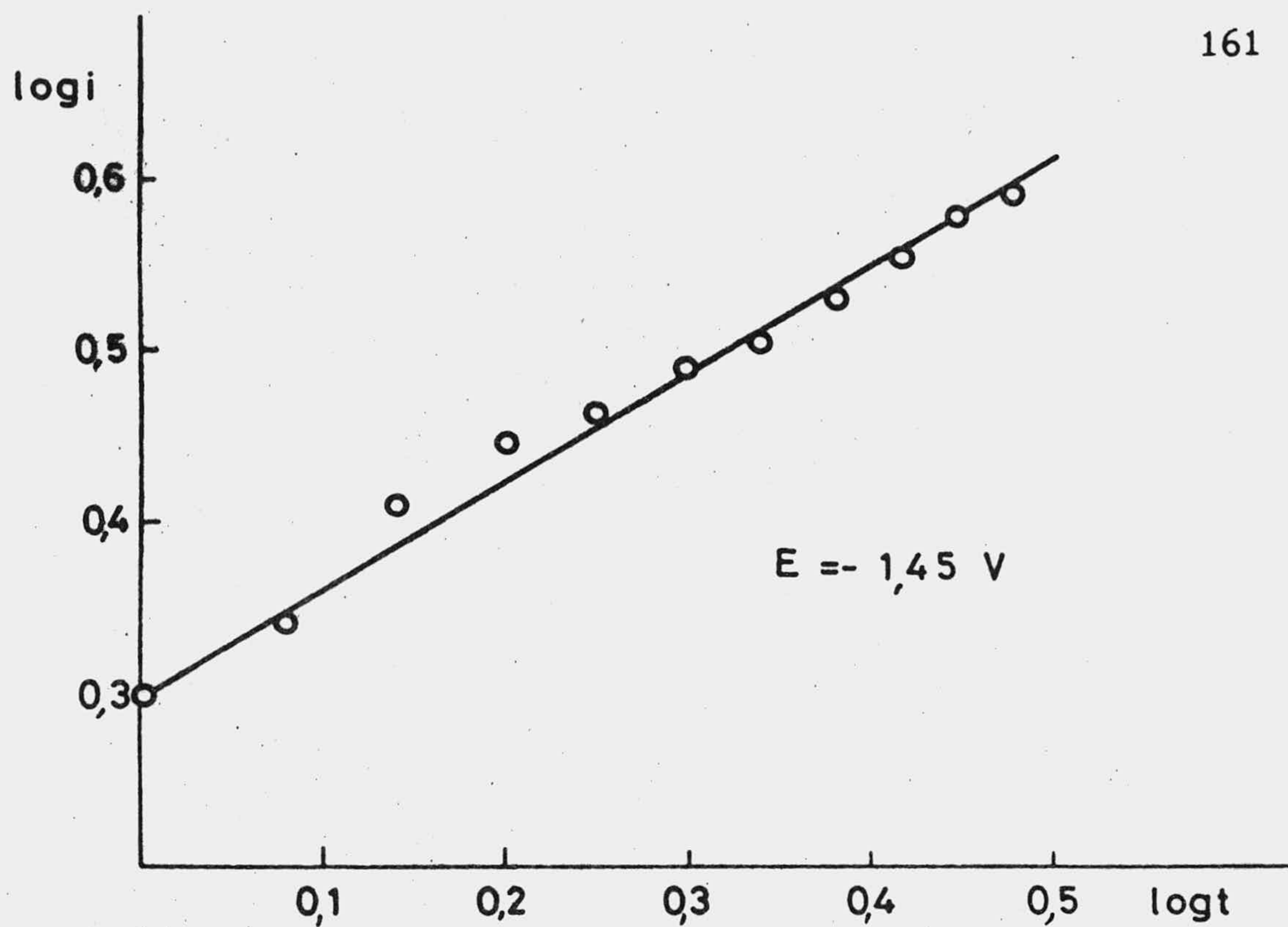
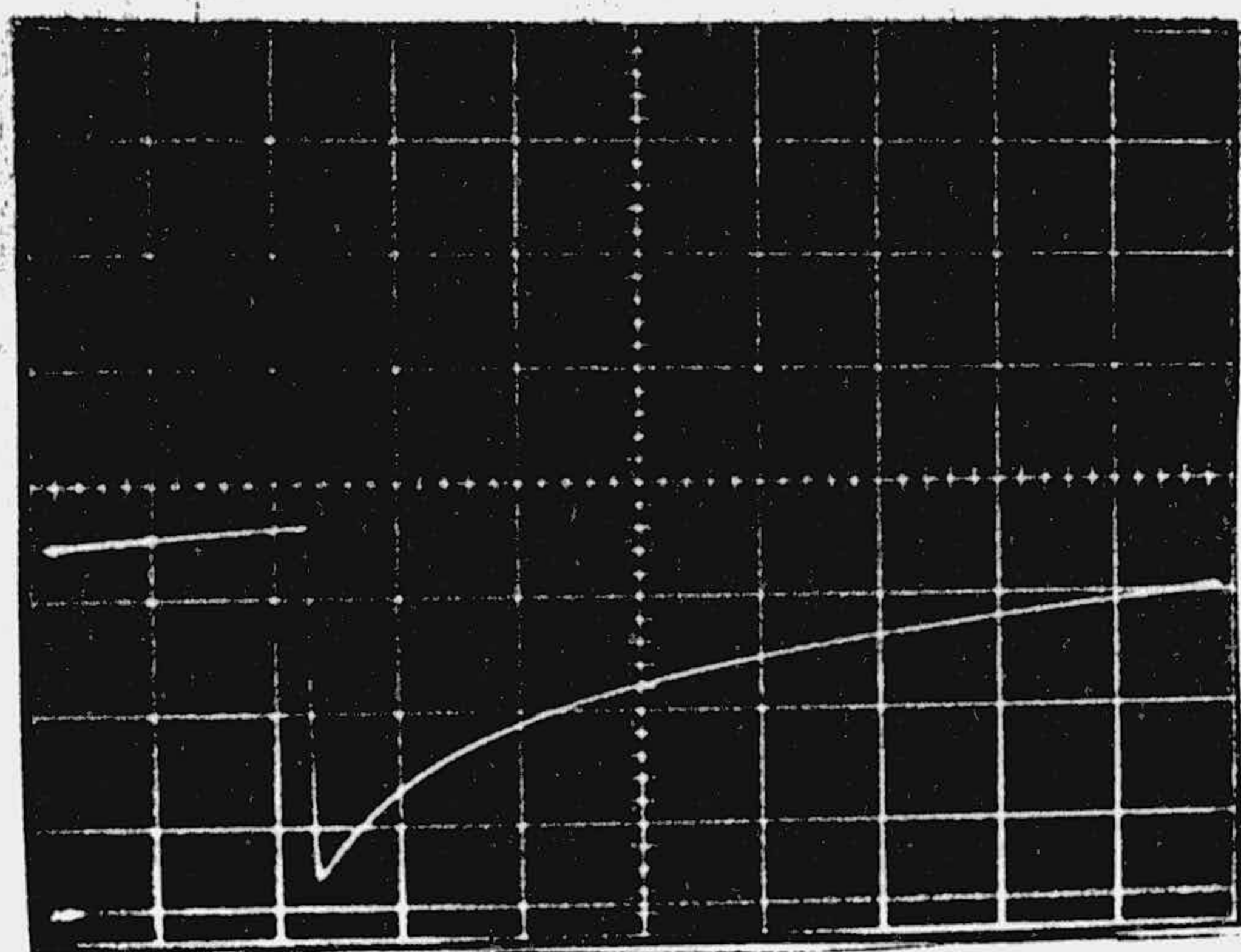
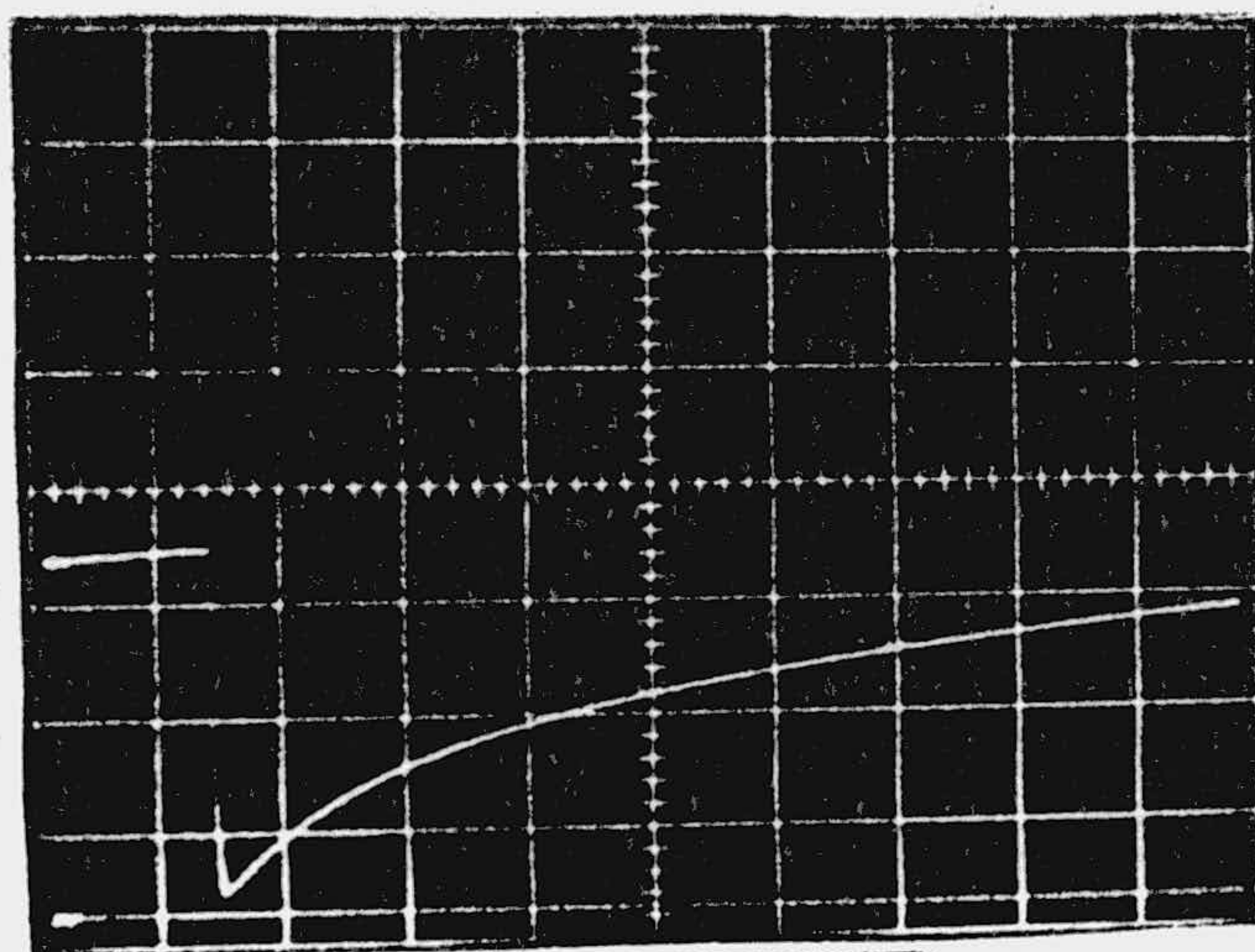


Fig. 84.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (II) en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 4,68$ .

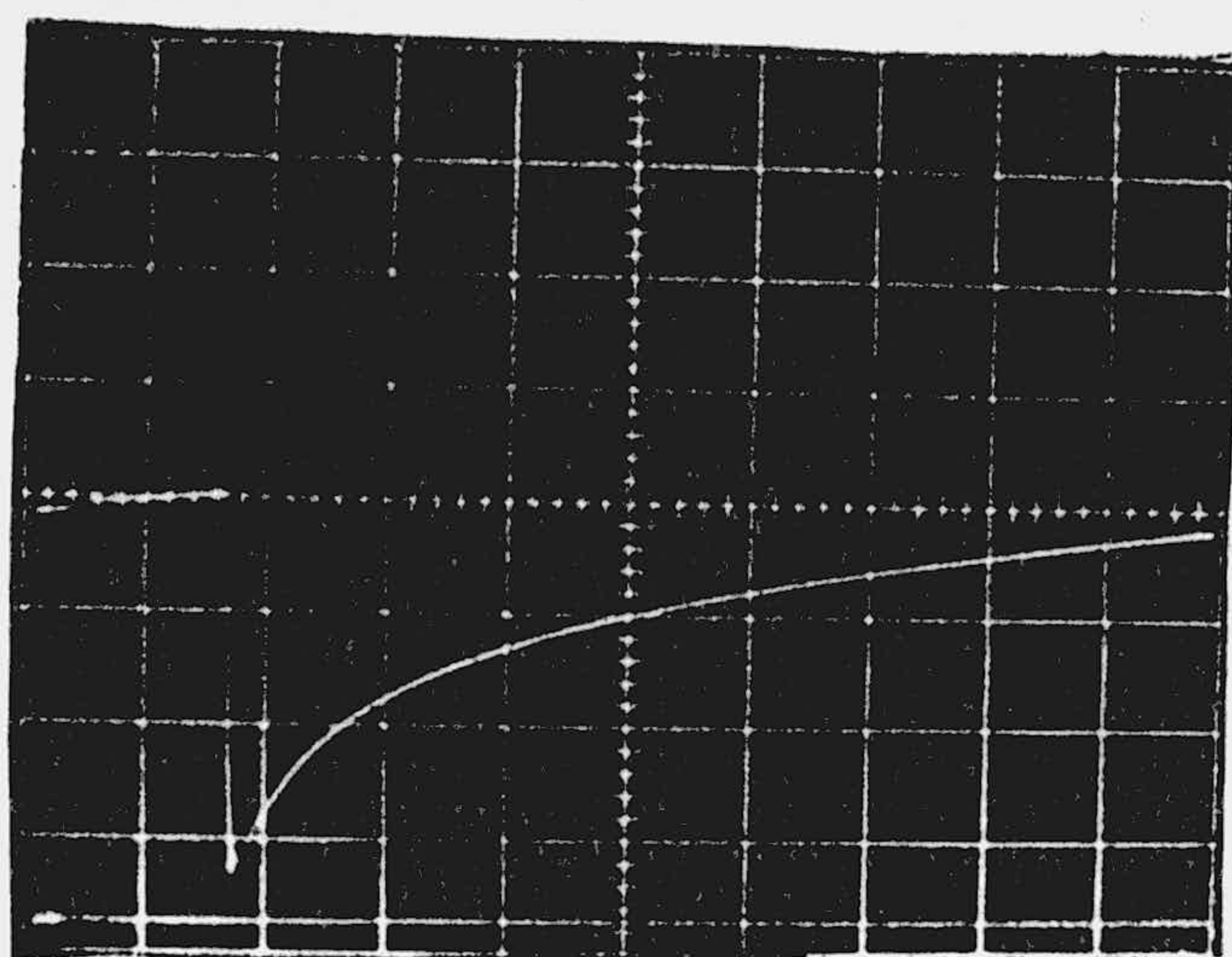


$h = 39 \text{ cm}$

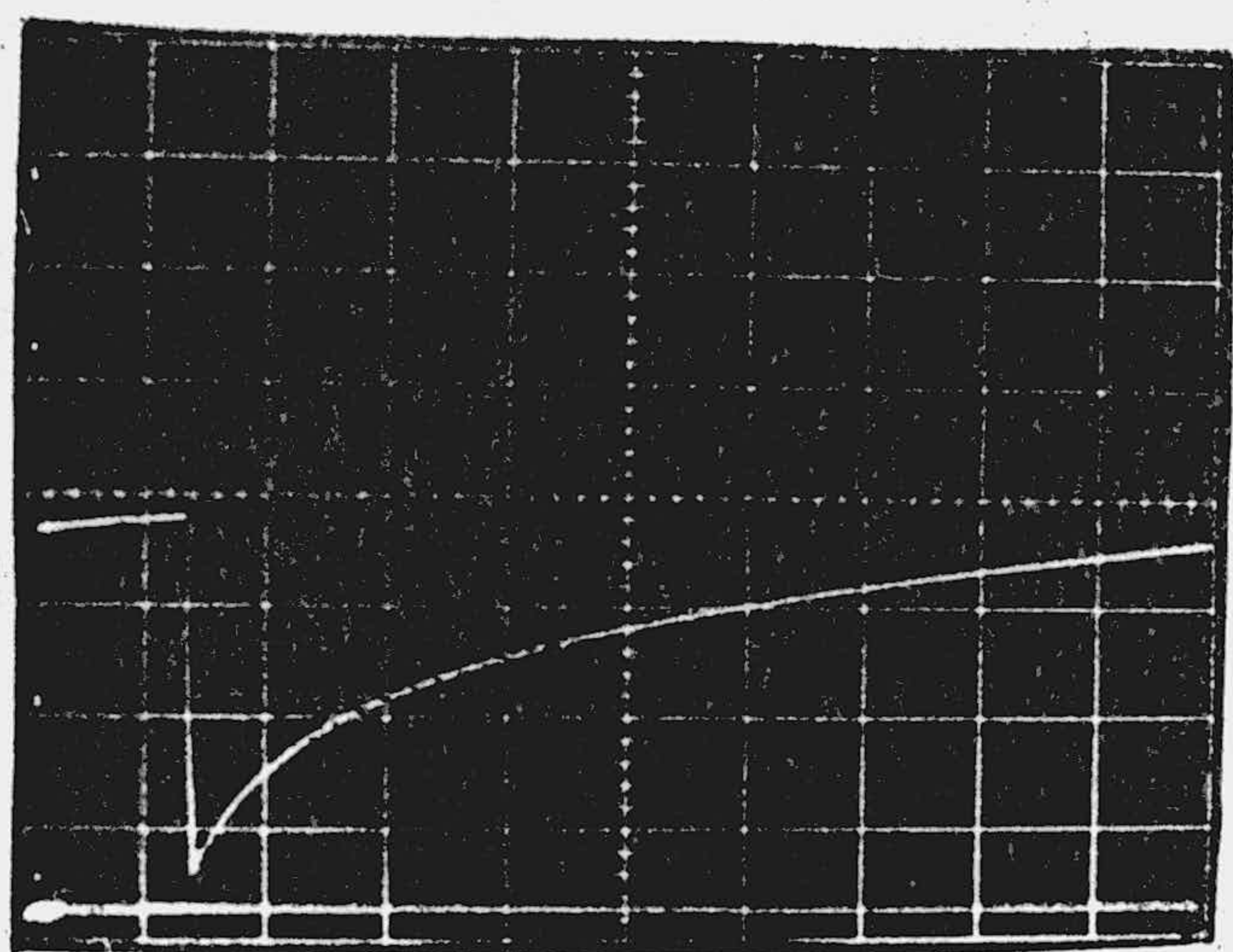


$h = 34 \text{ cm}$

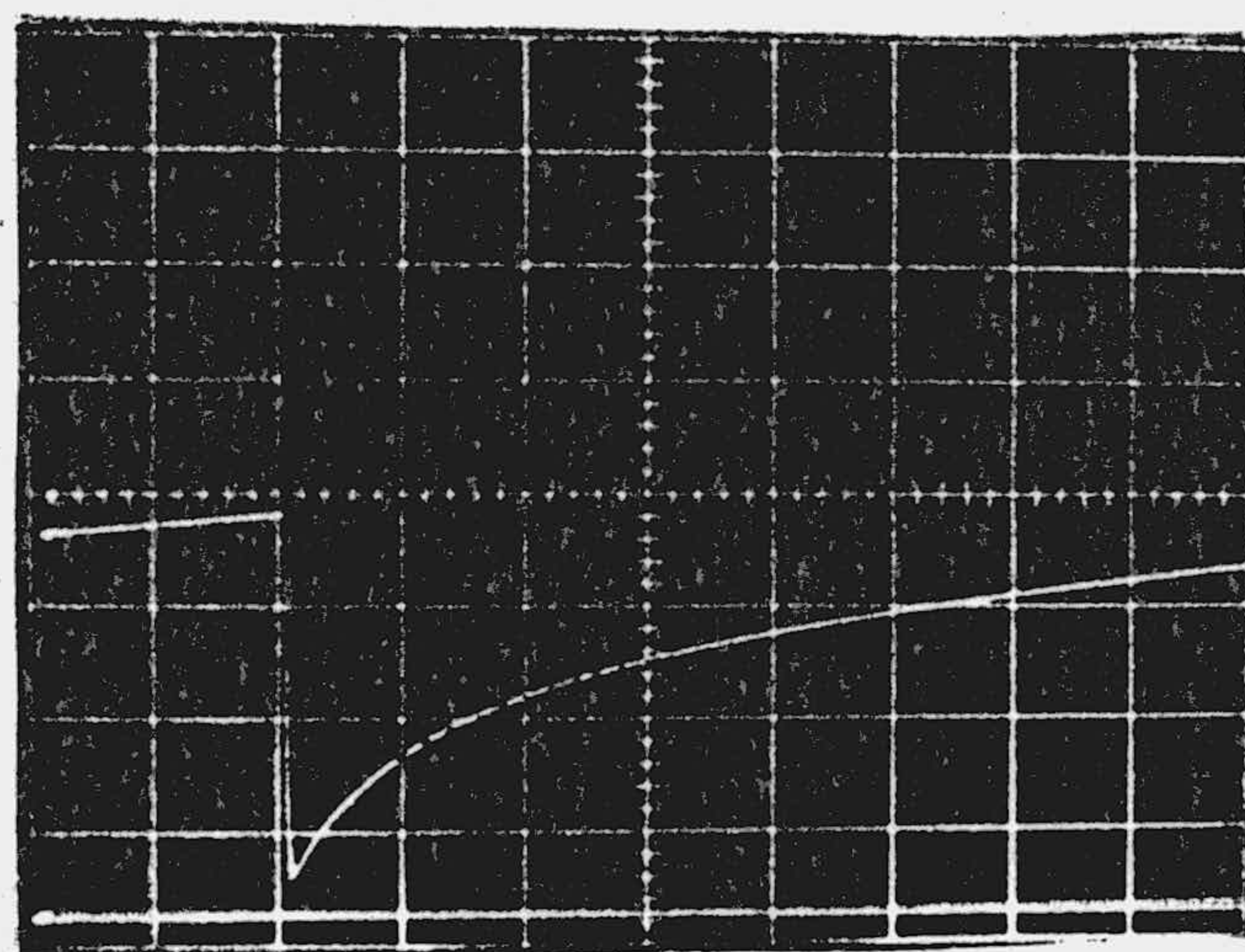
Fig. 85.- Curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(\text{II}) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en B-R, para distintas alturas del depósito de mercurio,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -0,8\text{V}$ .  $s = 0,5 \mu\text{A/div}$ .



$h = 54 \text{ cm}$



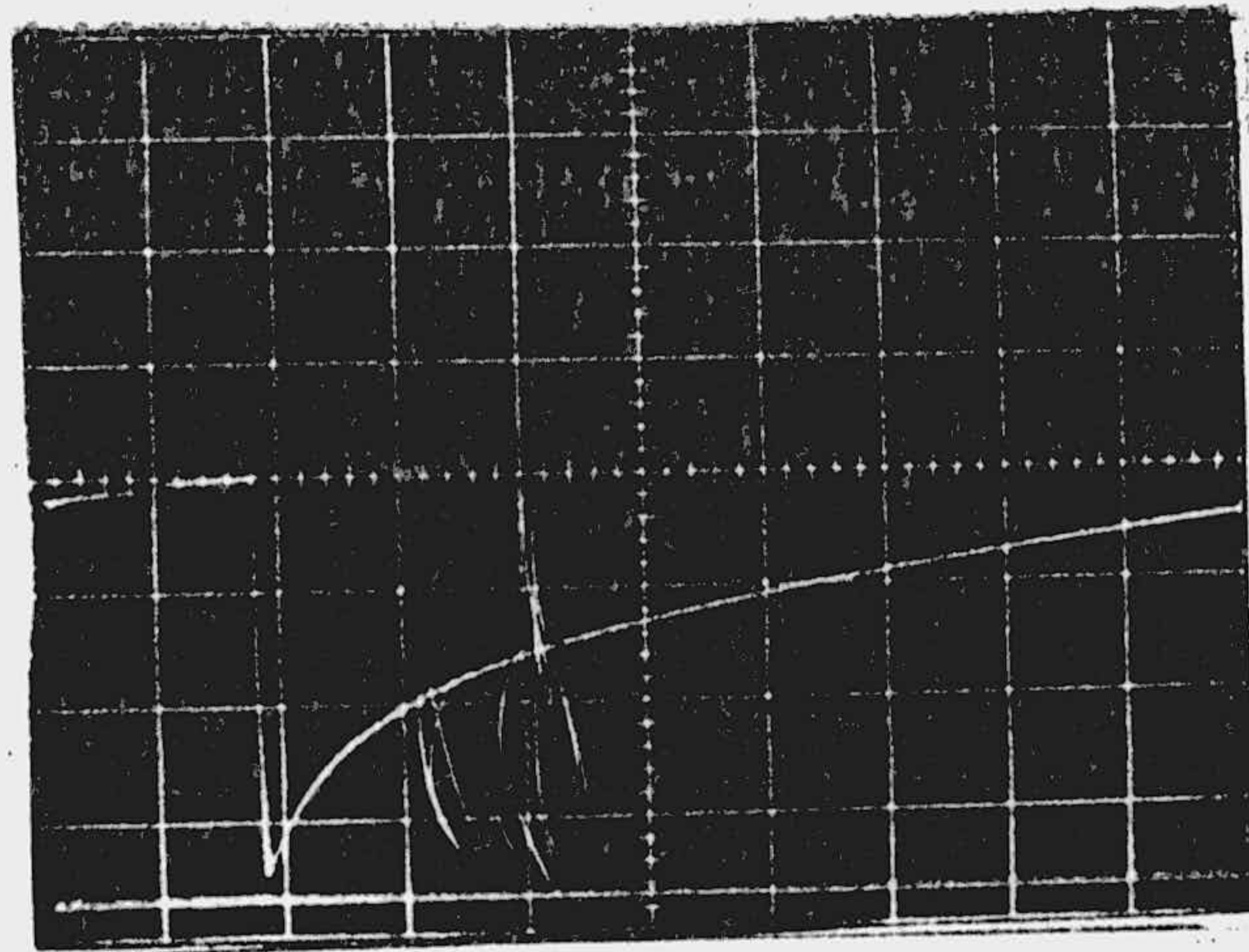
$h = 49 \text{ cm}$



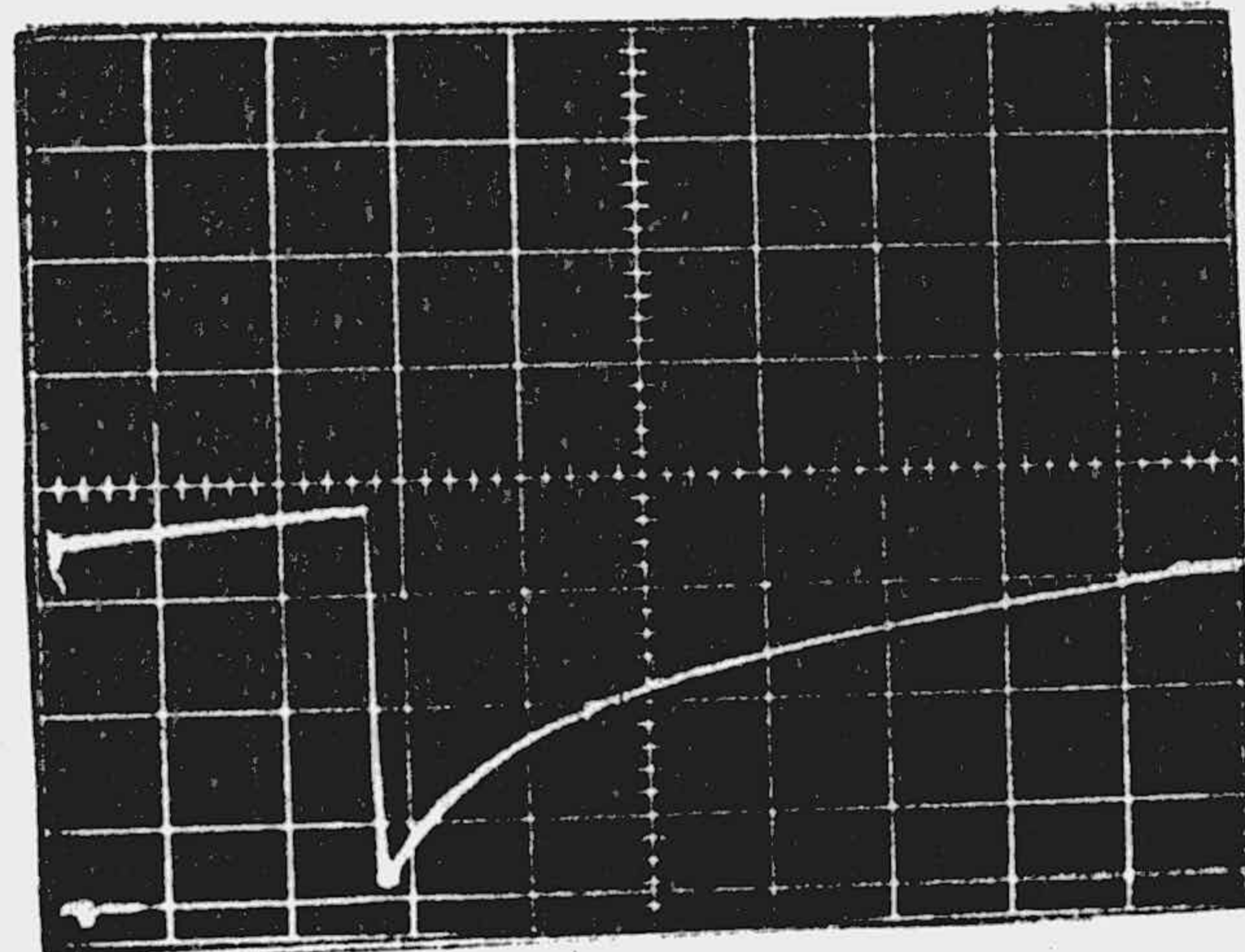
$h = 44 \text{ cm}$

Fig. 86.- Curvas  $i$ - $t$  de disoluciones de  $(\text{II}) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en B-R, para distintas alturas del depósito de mercurio.  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -0,8\text{V}$ .  $s = 0,5 \mu\text{A/div}$ .



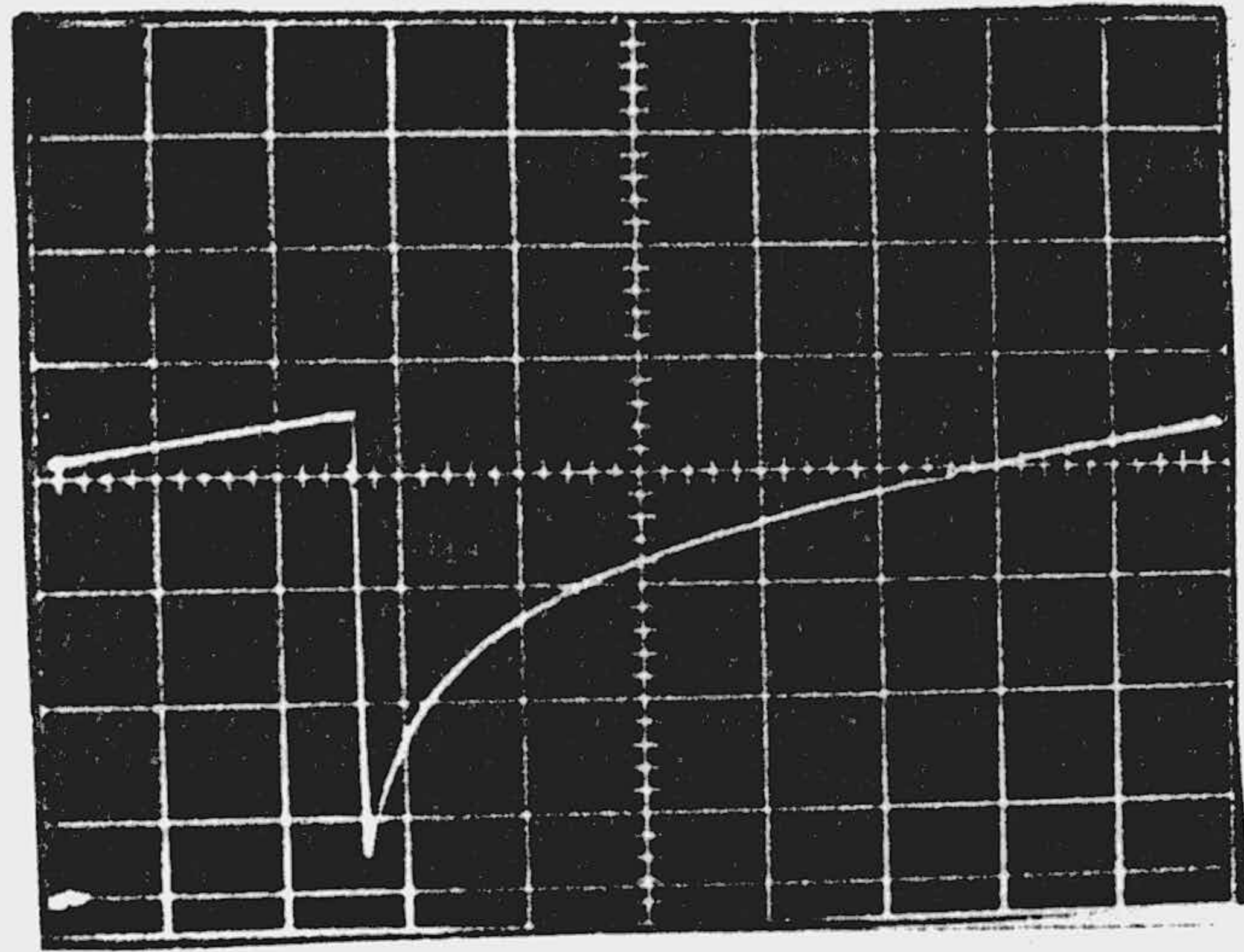


$h = 39 \text{ cm}$

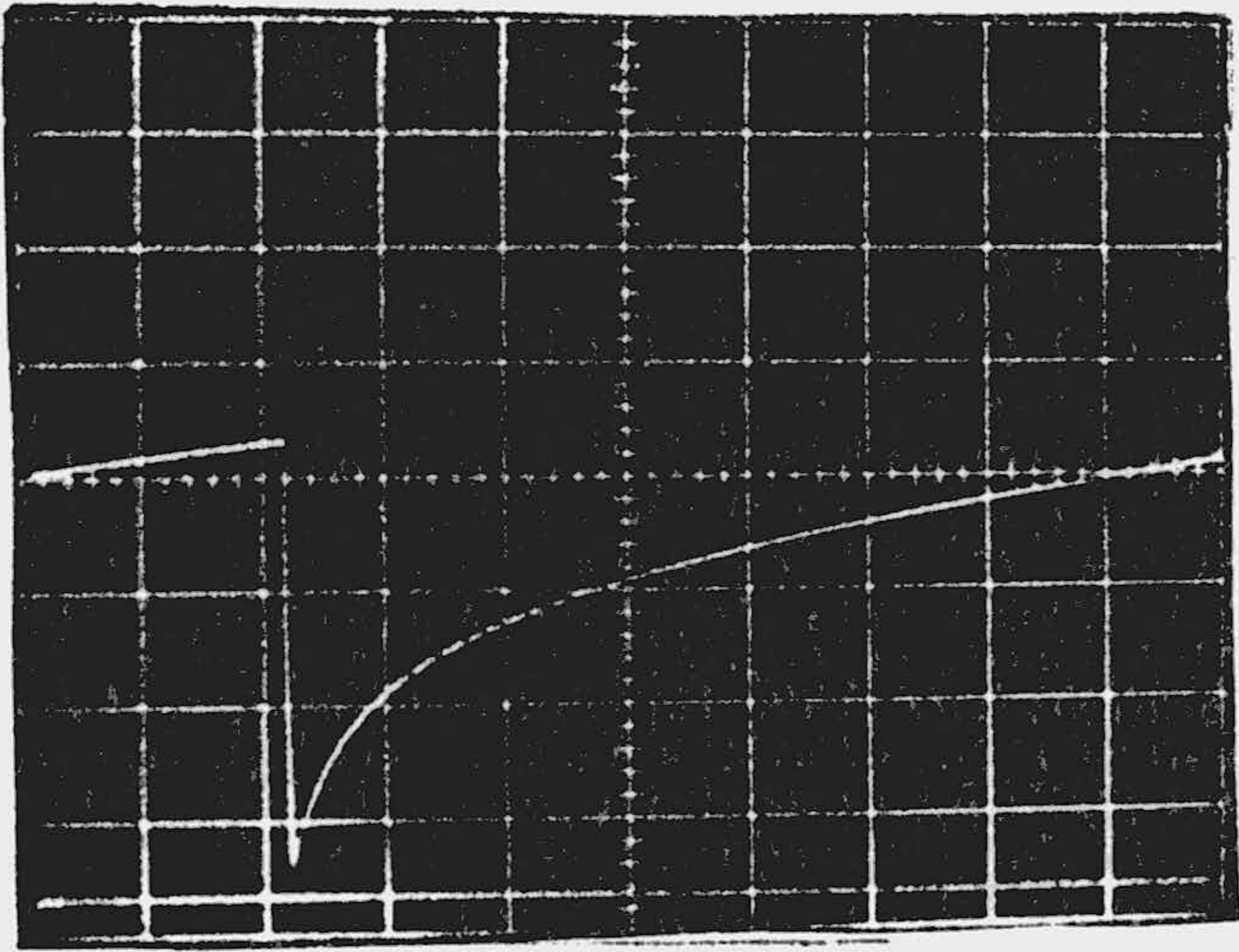


$h = 34 \text{ cm}$

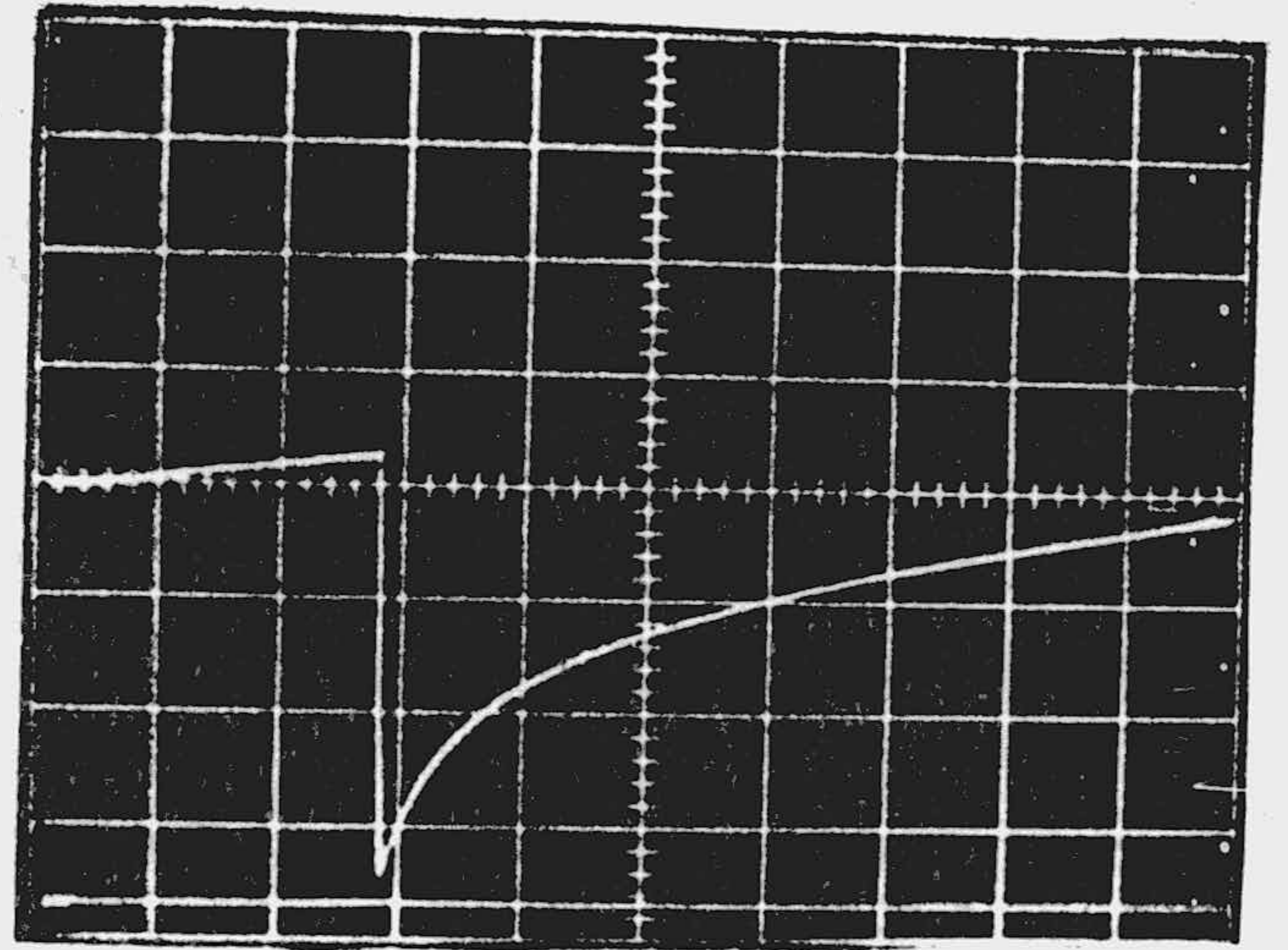
Fig. 87.- Curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(II) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en B-R, para distintas alturas del depósito de mercurio,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -1,3\text{V}$ .  $s = 0,5 \mu\text{A/div}$ .



$h = 54 \text{ cm}$



$h = 49 \text{ cm}$



$h = 44 \text{ cm}$

Fig. 88.- Curvas  $i$ - $t$  de disoluciones de  $(\text{II}) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en B-R, para distintas alturas del depósito de mercurio,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -1,3\text{V}$ .  $s = 0,5 \mu\text{A/div}$ .

TABLA XXXIV

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(II) 2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ .  $E = -0,8V$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>h = 34 cm</u>		<u>h = 39 cm</u>	
		<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>
1,0	0,000	0,450	0,347	0,550	0,260
1,2	0,079	0,500	0,301	0,600	0,222
1,4	0,140	0,550	0,260	0,650	0,187
1,6	0,200	0,600	0,222	0,700	0,155
1,8	0,250	0,650	0,187	0,725	0,140
2,0	0,300	0,675	0,171	0,775	0,111
2,2	0,340	0,725	0,140	0,800	0,097
2,4	0,380	0,775	0,111	0,825	0,084
2,6	0,414	0,800	0,097	0,875	0,058
2,8	0,447	0,825	0,084	0,900	0,046
3,0	0,477	0,850	0,071	0,925	0,034

TABLA XXXV

Análisis de las curvas  $i - t$  de disoluciones de (II)  
 $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 1,94. E = -0,8V.

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>h = 44 cm</u>		<u>h = 49 cm</u>	
		<u>i(μA)</u>	<u>-log i</u>	<u>i(μA)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	0,550	0,259	0,600	-0,222
1,2	0,079	0,600	0,221	0,675	-0,171
1,4	0,140	0,650	0,187	0,750	-0,125
1,6	0,200	0,725	0,139	0,800	-0,097
1,8	0,250	0,775	0,110	0,825	-0,084
2,0	0,300	0,800	0,096	0,875	-0,058
2,2	0,340	0,850	0,070	0,900	-0,046
2,4	0,380	0,875	0,057	0,950	-0,022
2,6	0,414	0,900	0,045	0,975	-0,011
2,8	0,447	0,925	0,034	1,000	0,000
3,0	0,477	0,975	0,011	1,025	0,011

TABLA XXXVI

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R, pH = 1,94, h = 54 cm. E = -0,8V.

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	0,675	-0,171
1,2	0,079	0,750	-0,125
1,4	0,140	0,800	-0,097
1,6	0,200	0,850	-0,071
1,8	0,250	0,900	-0,046
2,0	0,300	0,950	-0,022
2,2	0,340	1,000	0,000
2,4	0,380	1,025	0,011
2,6	0,414	1,050	0,021
2,8	0,447	1,100	0,041
3,0	0,477	1,125	0,051

TABLA XXXVII

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de  $(\text{II}) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
 en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -1,3 \text{ V}$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>h = 34 cm</u>		<u>h = 39 cm</u>	
		<u>i(<math>\mu\text{A}</math>)</u>	<u>log i</u>	<u>i(<math>\mu\text{A}</math>)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	1,200	0,079	1,400	0,146
1,2	0,079	1,300	0,114	1,500	0,176
1,4	0,140	1,400	0,146	1,600	0,204
1,6	0,200	1,500	0,176	1,700	0,230
1,8	0,250	1,600	0,204	1,750	0,243
2,0	0,300	1,650	0,217	1,800	0,255
2,2	0,340	1,700	0,230	1,900	0,279
2,4	0,380	1,800	0,255	2,000	0,301
2,6	0,414	1,850	0,267	2,050	0,312
2,8	0,447	1,900	0,279	2,100	0,322
3,0	0,477	1,950	0,290	2,150	0,332

TABLA XXXVIII

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R, pH = 1,94.  $E = -1,3 V$ .

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>h = 44 cm</u>		<u>h = 49 cm</u>	
		<u>i(MA)</u>	<u>log i</u>	<u>i(MA)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	1,500	0,176	1,650	0,217
1,2	0,079	1,600	0,204	1,800	0,255
1,4	0,140	1,700	0,230	1,900	0,279
1,6	0,200	1,850	0,267	2,050	0,312
1,8	0,250	1,950	0,290	2,100	0,322
2,0	0,300	2,050	0,312	2,150	0,332
2,2	0,340	2,100	0,322	2,250	0,352
2,4	0,380	2,200	0,342	2,350	0,371
2,6	0,414	2,250	0,352	2,450	0,389
2,8	0,447	2,350	0,371	2,500	0,398
3,0	0,477	2,400	0,380	2,550	0,407

TABLA XXXIX

Análisis de las curvas  $i-t$  de disoluciones de (II)  $2 \cdot 10^{-4} M$   
 en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ .  $E = -1,3V$ .  $h = 54$  cm.

<u>t(s)</u>	<u>log t</u>	<u>i(MA)</u>	<u>log i</u>
1,0	0,000	1,900	0,279
1,0	0,079	2,000	0,301
1,4	0,140	2,100	0,322
1,6	0,200	2,200	0,342
1,8	0,250	2,350	0,371
2,0	0,300	2,450	0,389
2,2	0,340	2,550	0,406
2,4	0,380	2,600	0,415
2,6	0,414	2,700	0,431
2,8	0,447	2,750	0,439
3,0	0,477	2,850	0,455



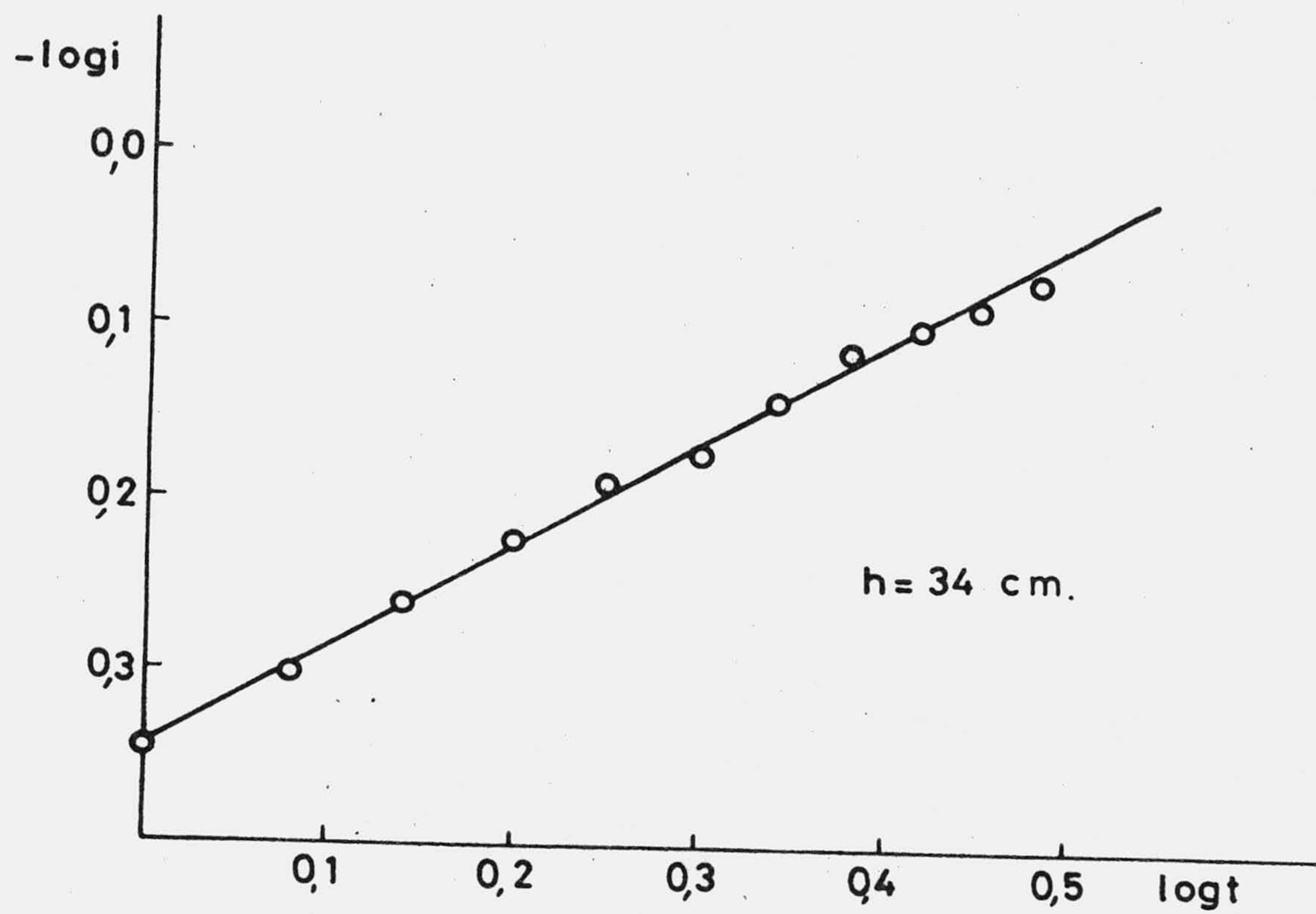


Fig. 89.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (II) en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -0,8\text{V}$ .

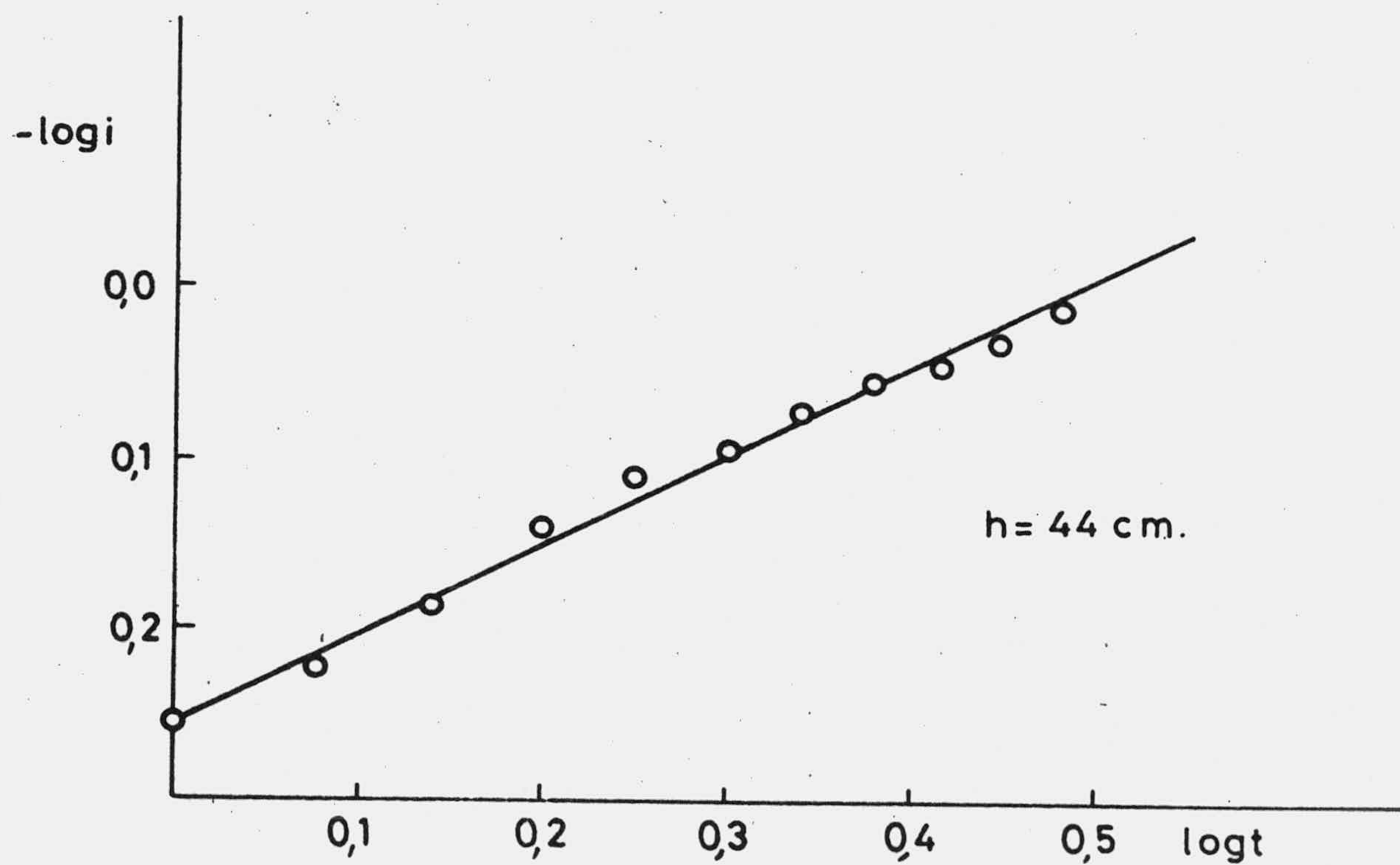
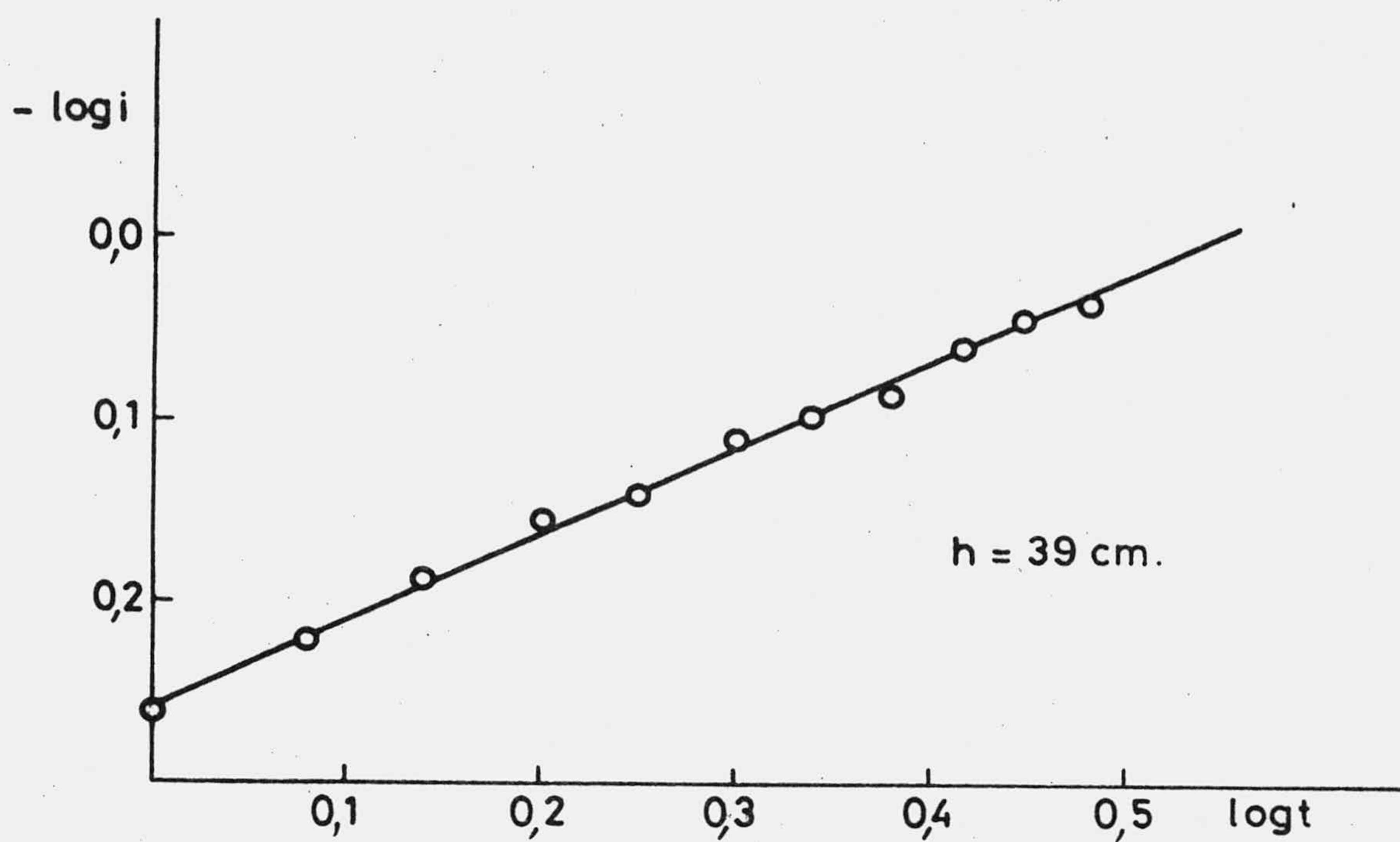


Fig. 90.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} M$  de (II) en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ ,  $E = -0,8V$ .

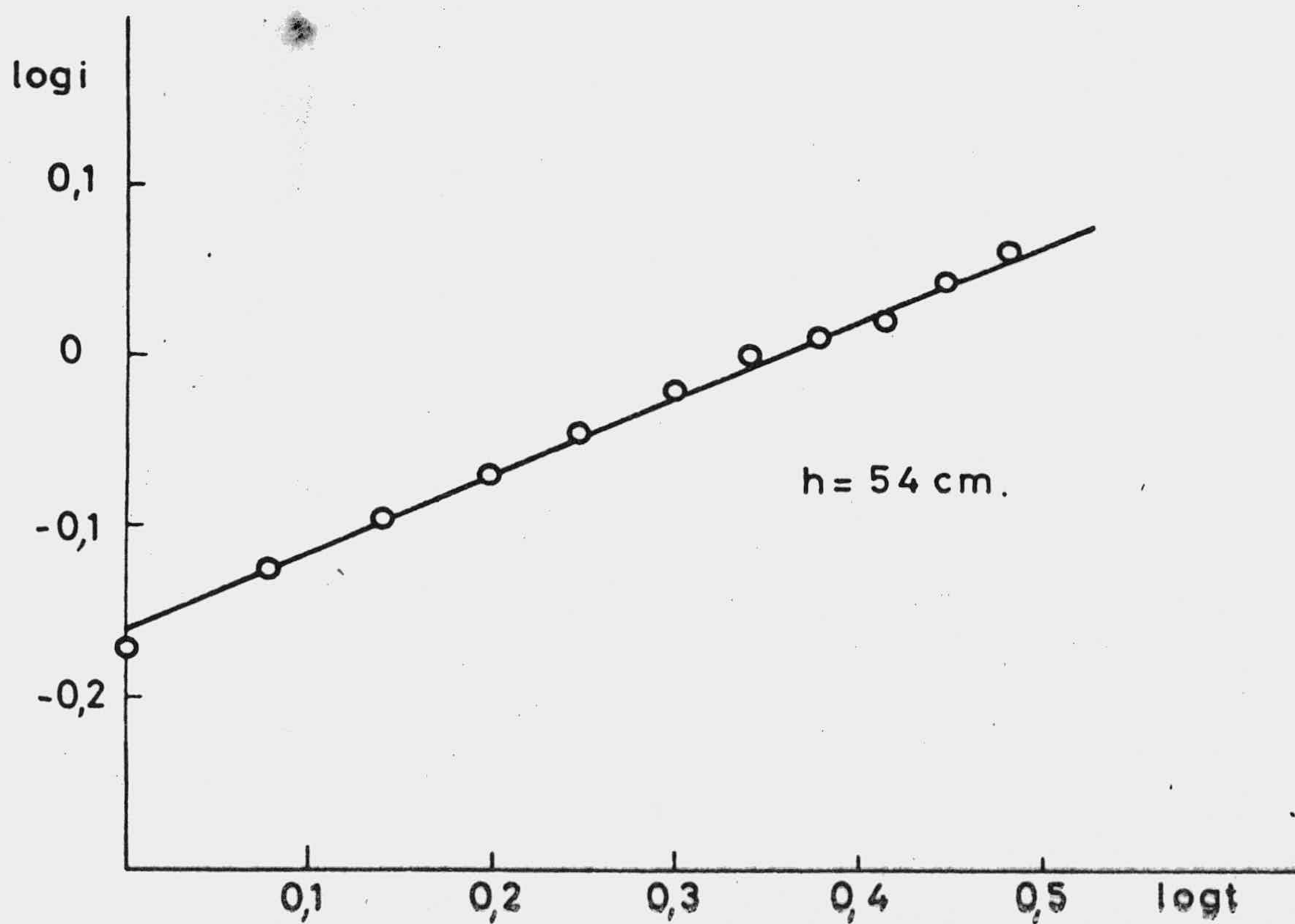
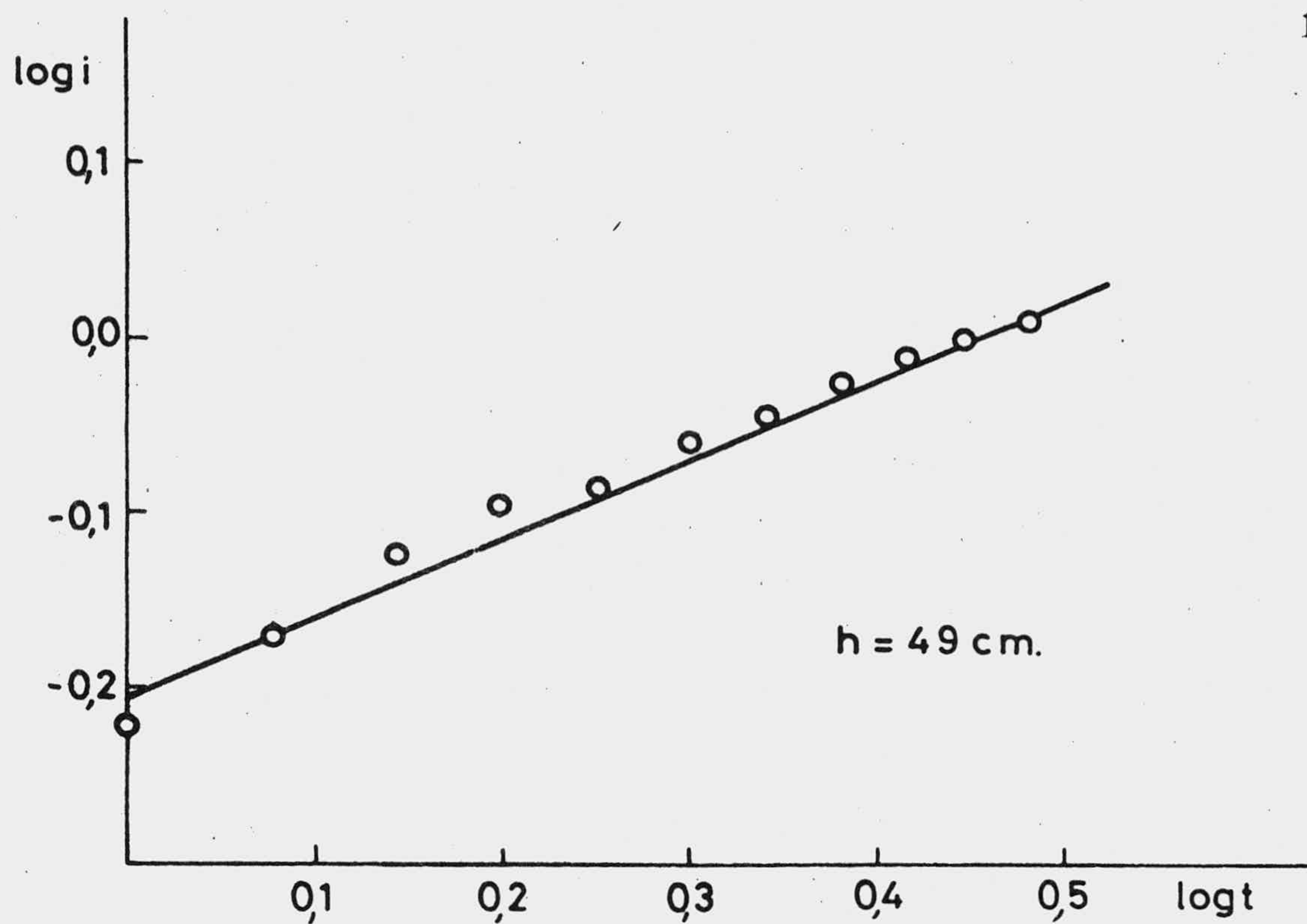


Fig. 91.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} M$  de (II) en amortiguador B-R,  $pH = 1,94$ ,  $E = -0,8V$ .

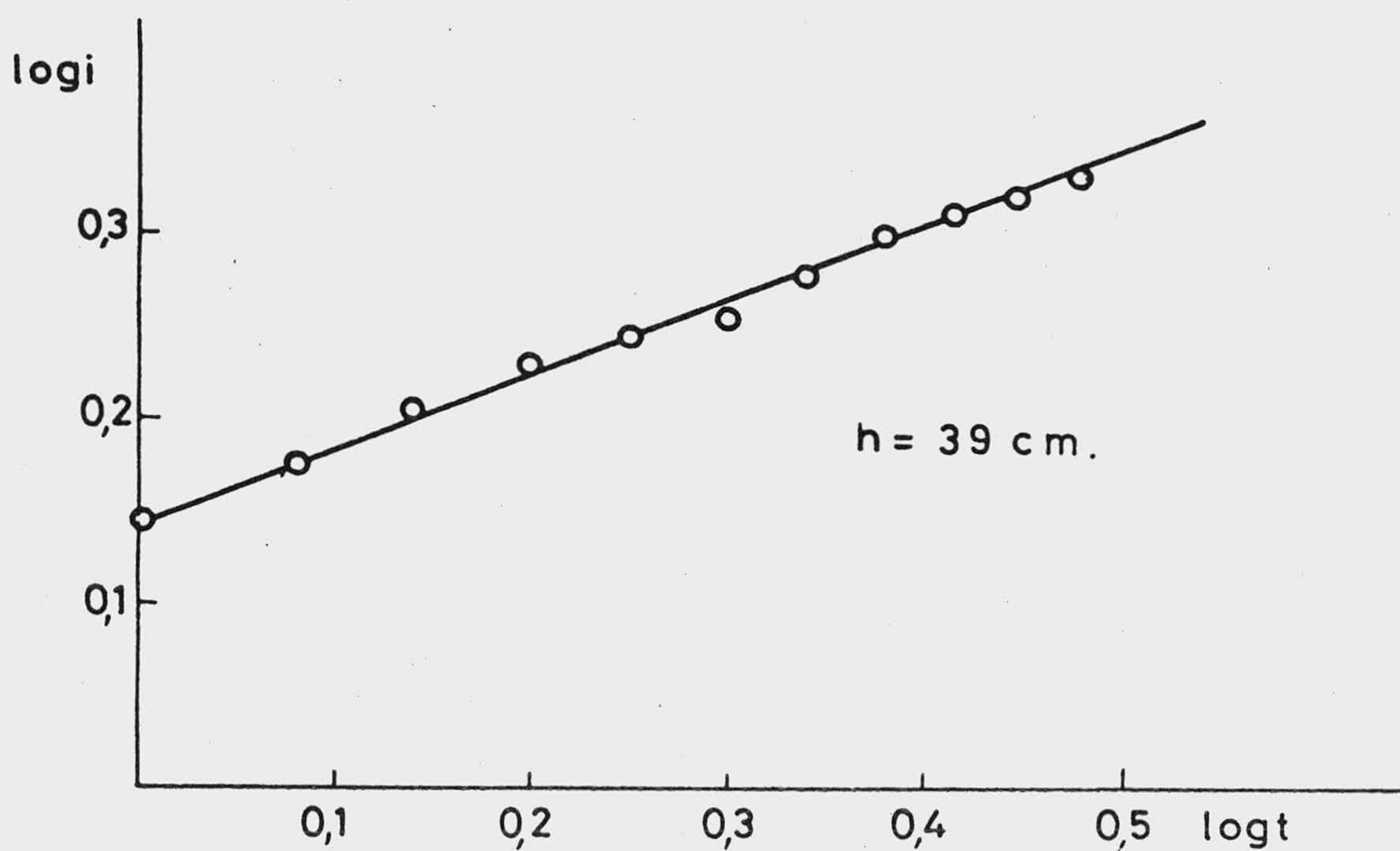
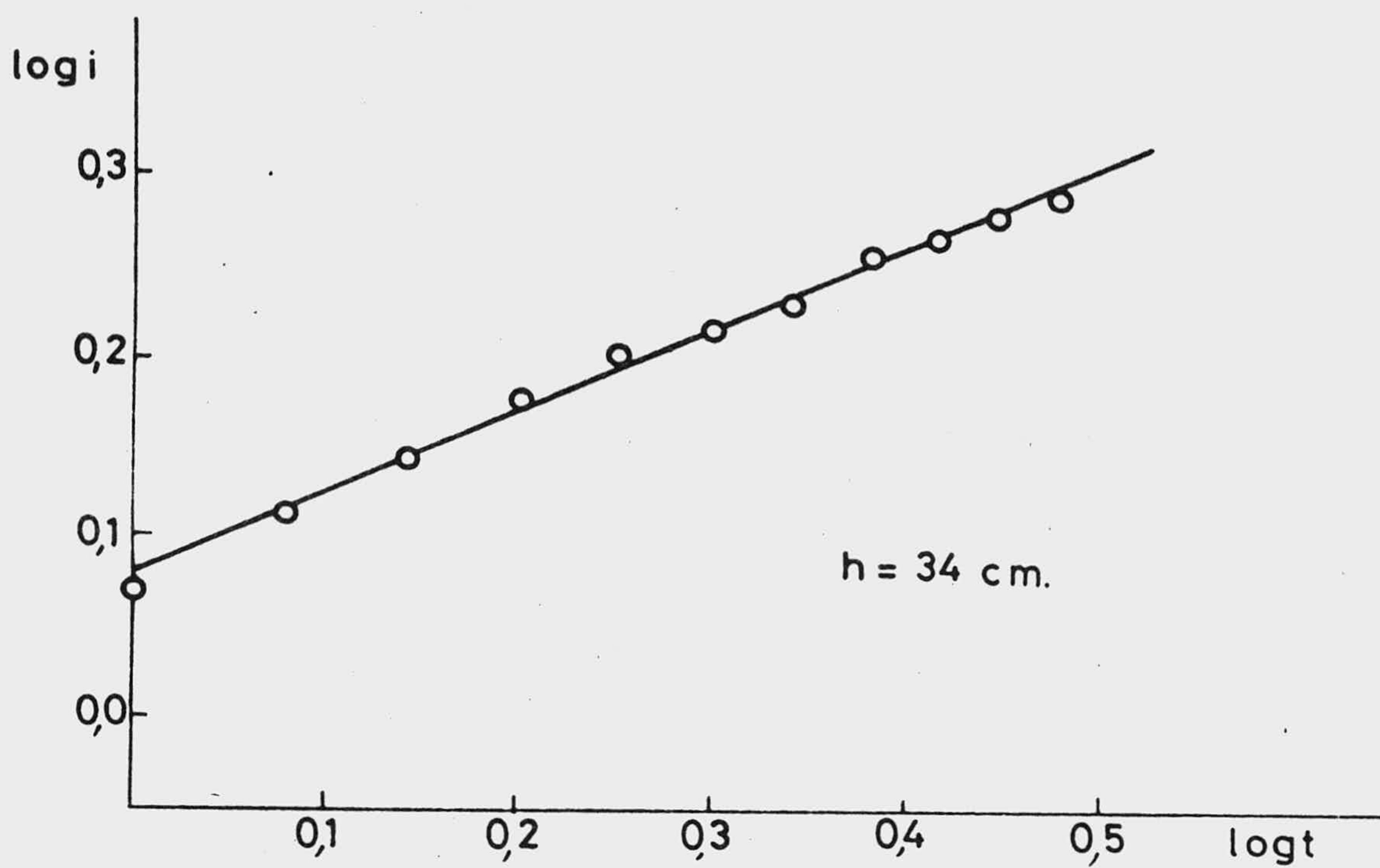


Fig. 92.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4}$  M de (II) en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 1,94$ ,  $E = -1,3\text{V}$ ,

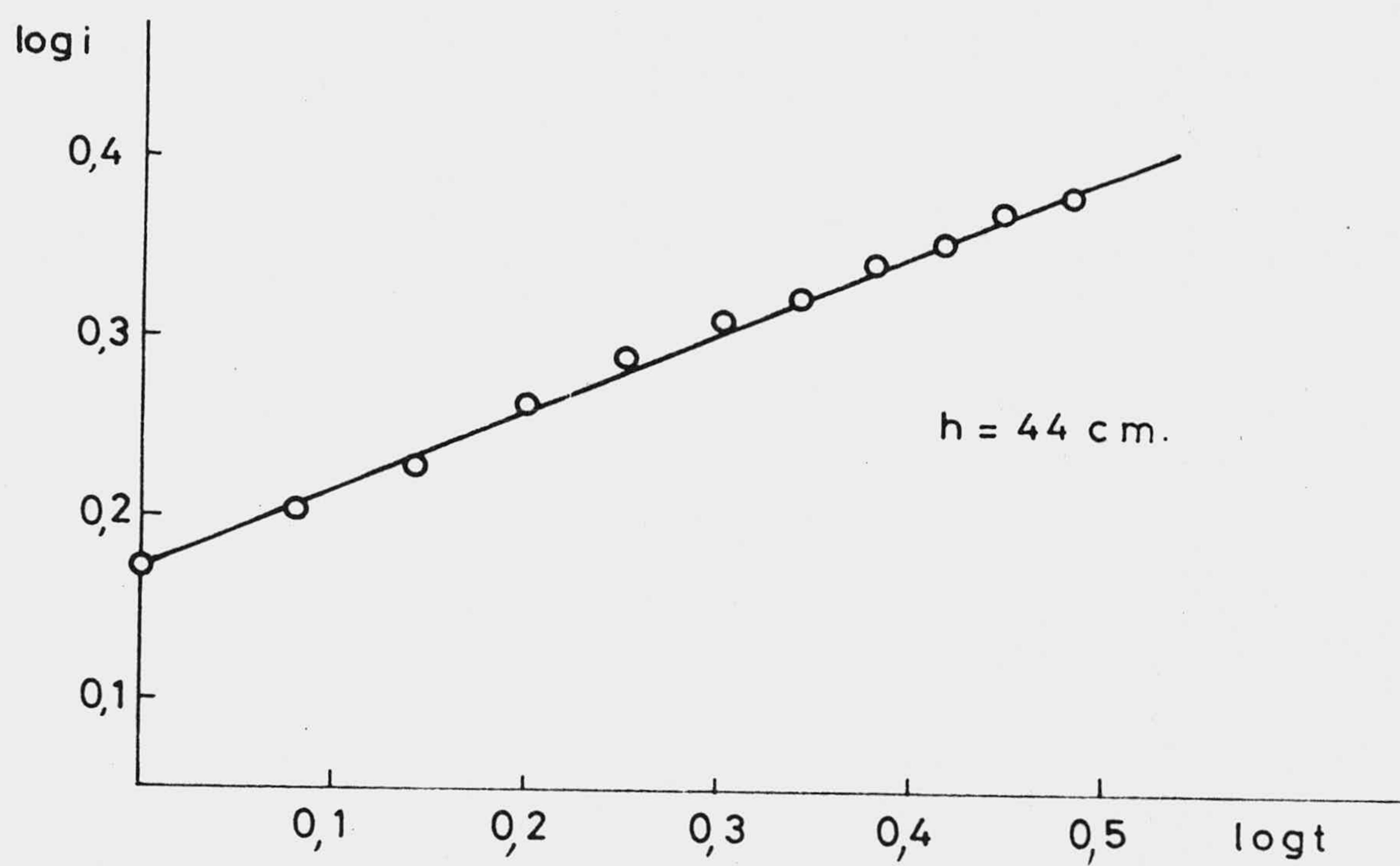


Fig. 93.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (II) en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -1,3\text{V}$ .

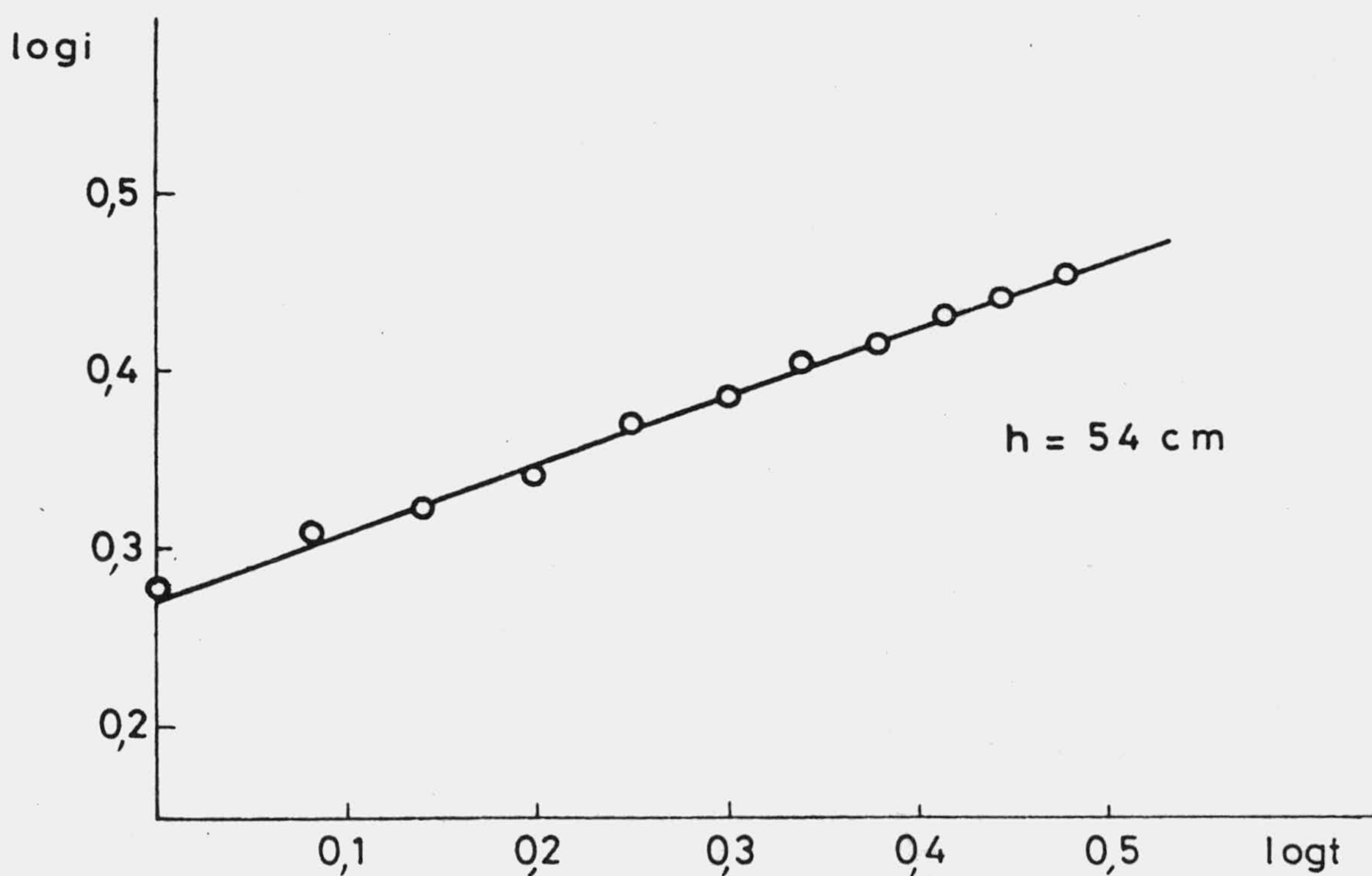
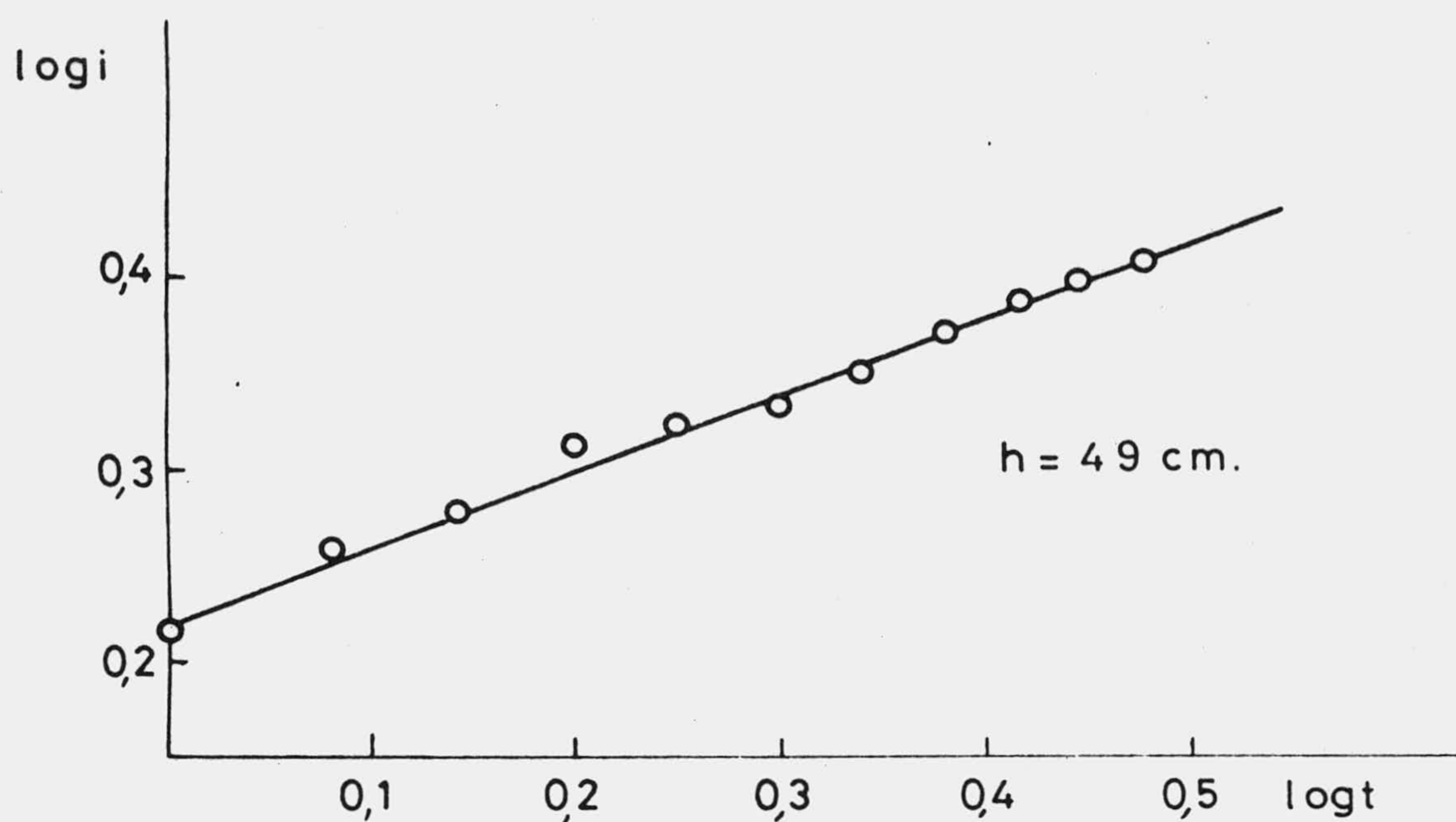
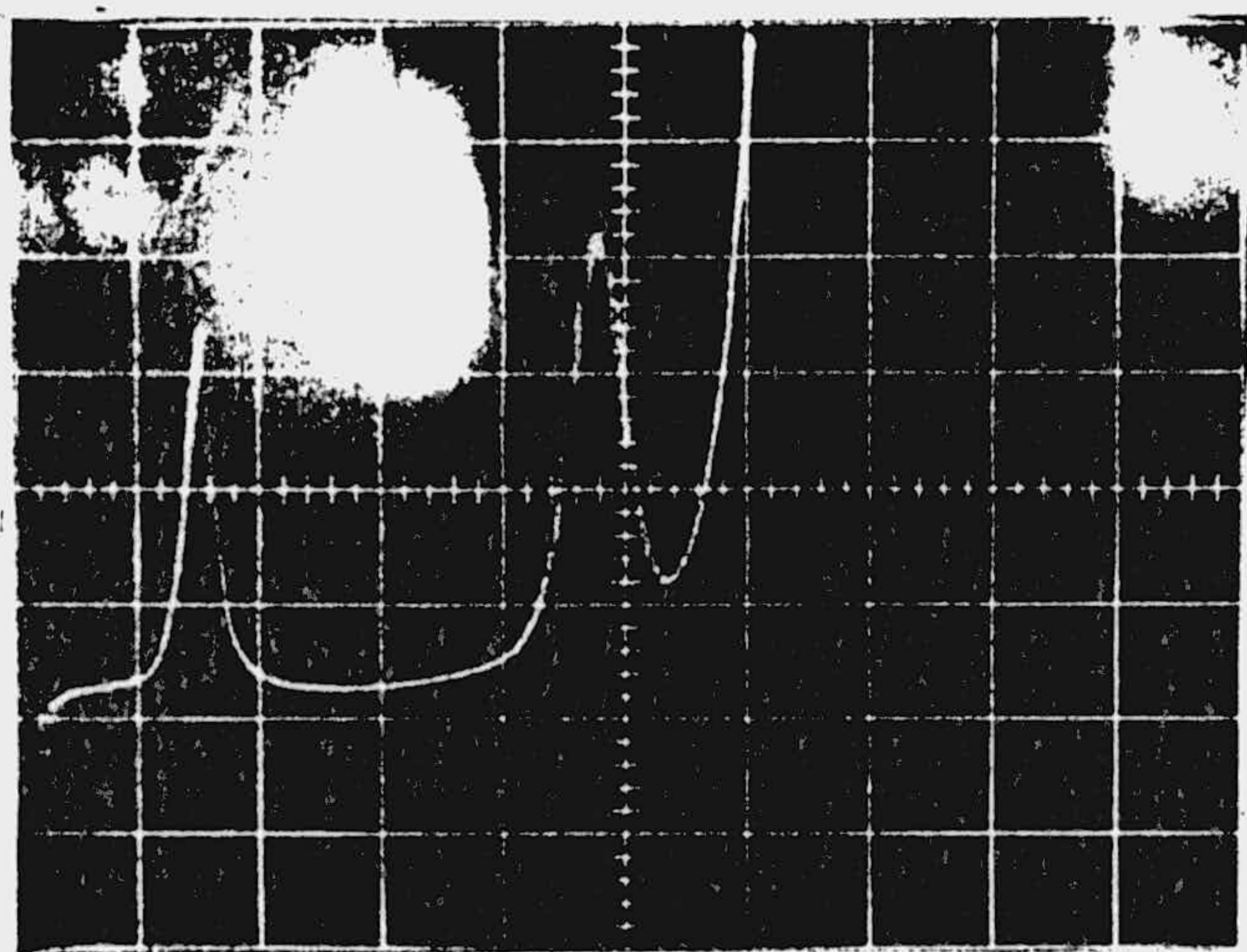


Fig. 94.- Dependencia  $\log i$ - $\log t$  en una disolución  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de (II) en amortiguador B-R,  $\text{pH} = 1,94$ .  $E = -1,3 \text{ V}$ .

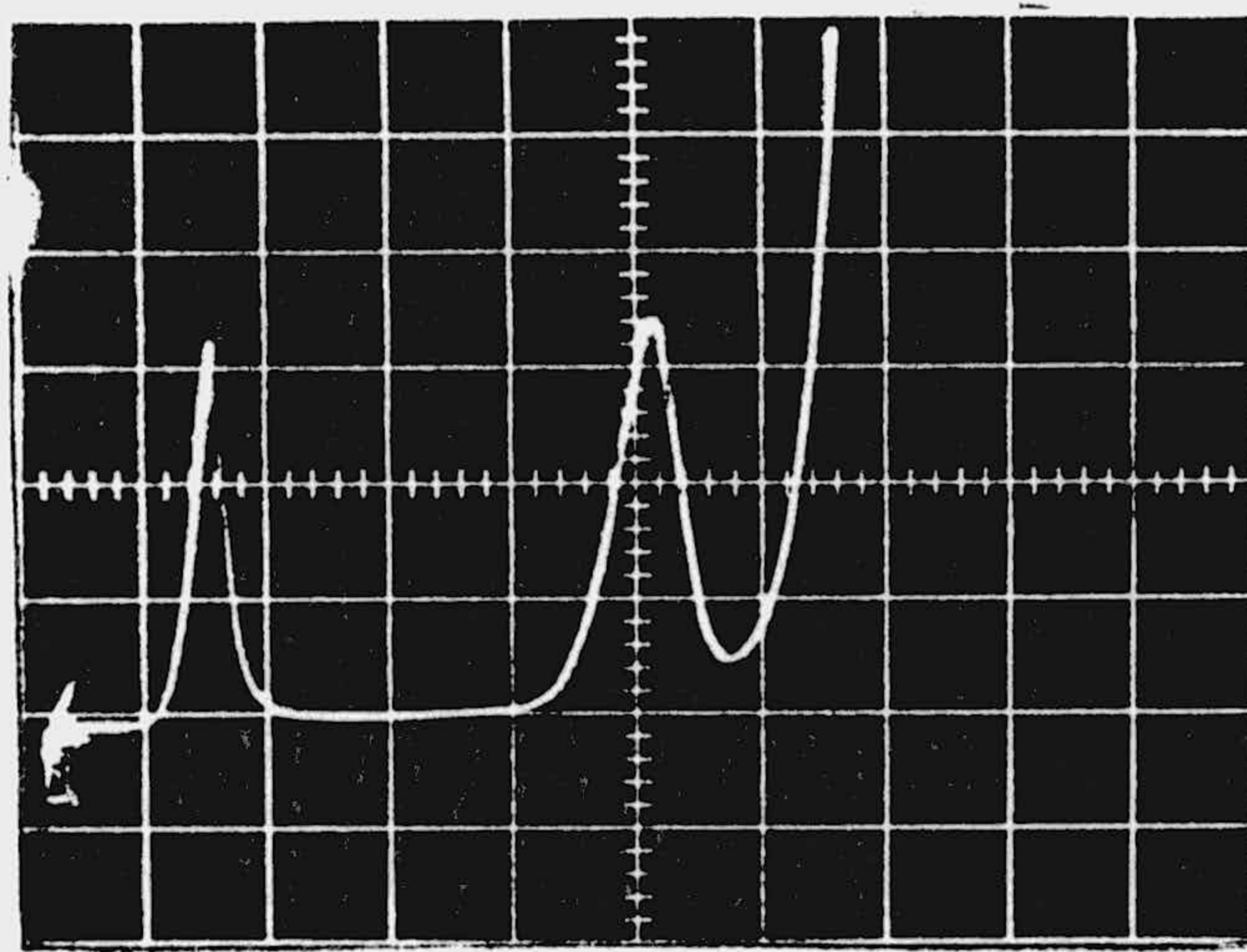
#### 3.2.5.4. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) de diferentes concentraciones.

Se registraron los oscilopolarogramas correspondientes a disoluciones de (I) y (II) en amortiguador Britton-Robinson para un pH = 1,98, de concentraciones comprendidas entre  $0,27 \cdot 10^{-5}$  -  $10^{-3}$  M, fig. 95-98. Las intensidades de pico se indican en las tablas XL y XLI, representándolas frente a la concentración en las fig. 99 y 100.

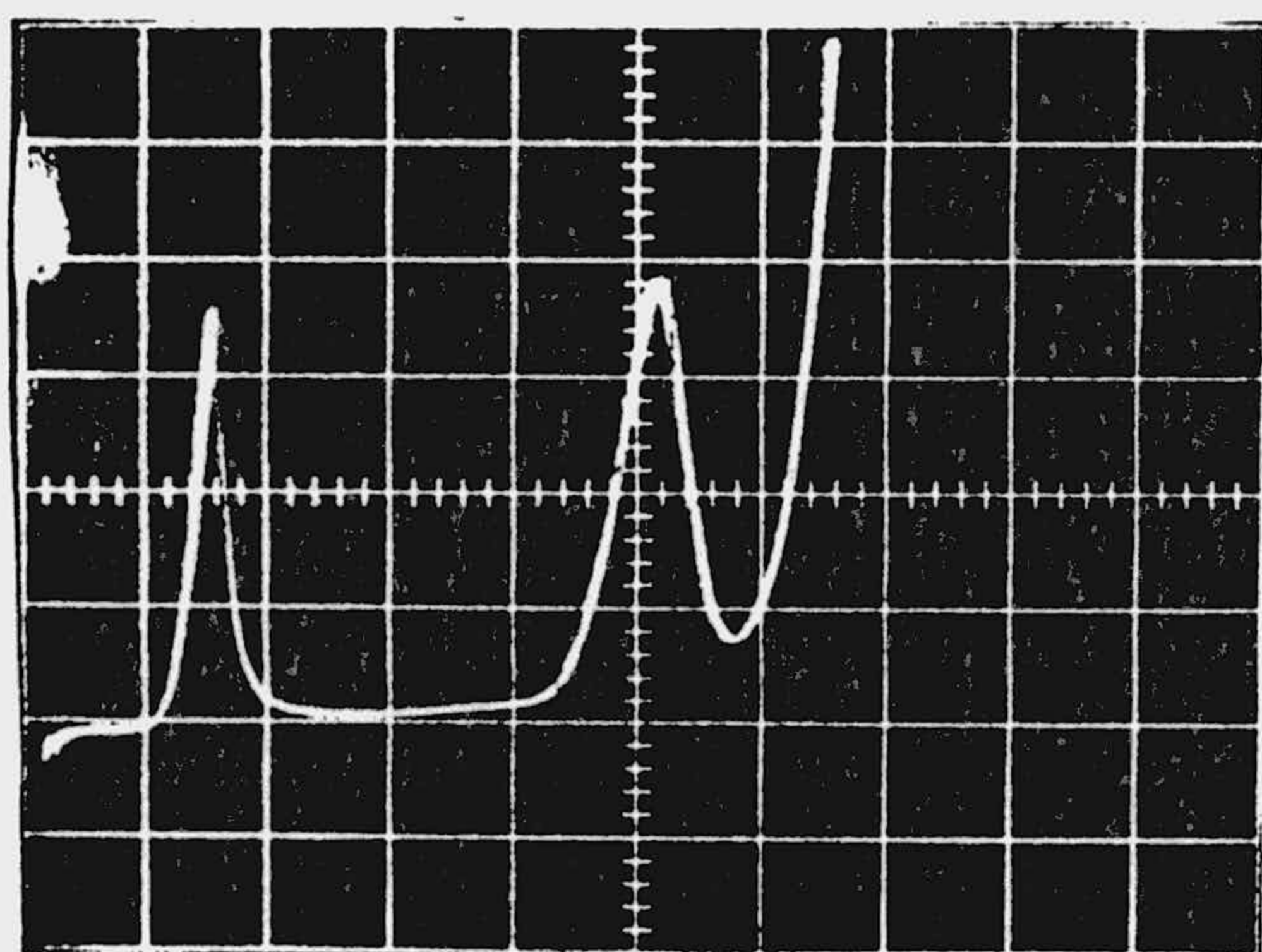
Las condiciones experimentales fueron: origen -0,3V; rango de barrido 2V; velocidad de barrido 0,1 s/div; tiempo de retraso 2,30 s; h = 54 cm; T = 16°C.



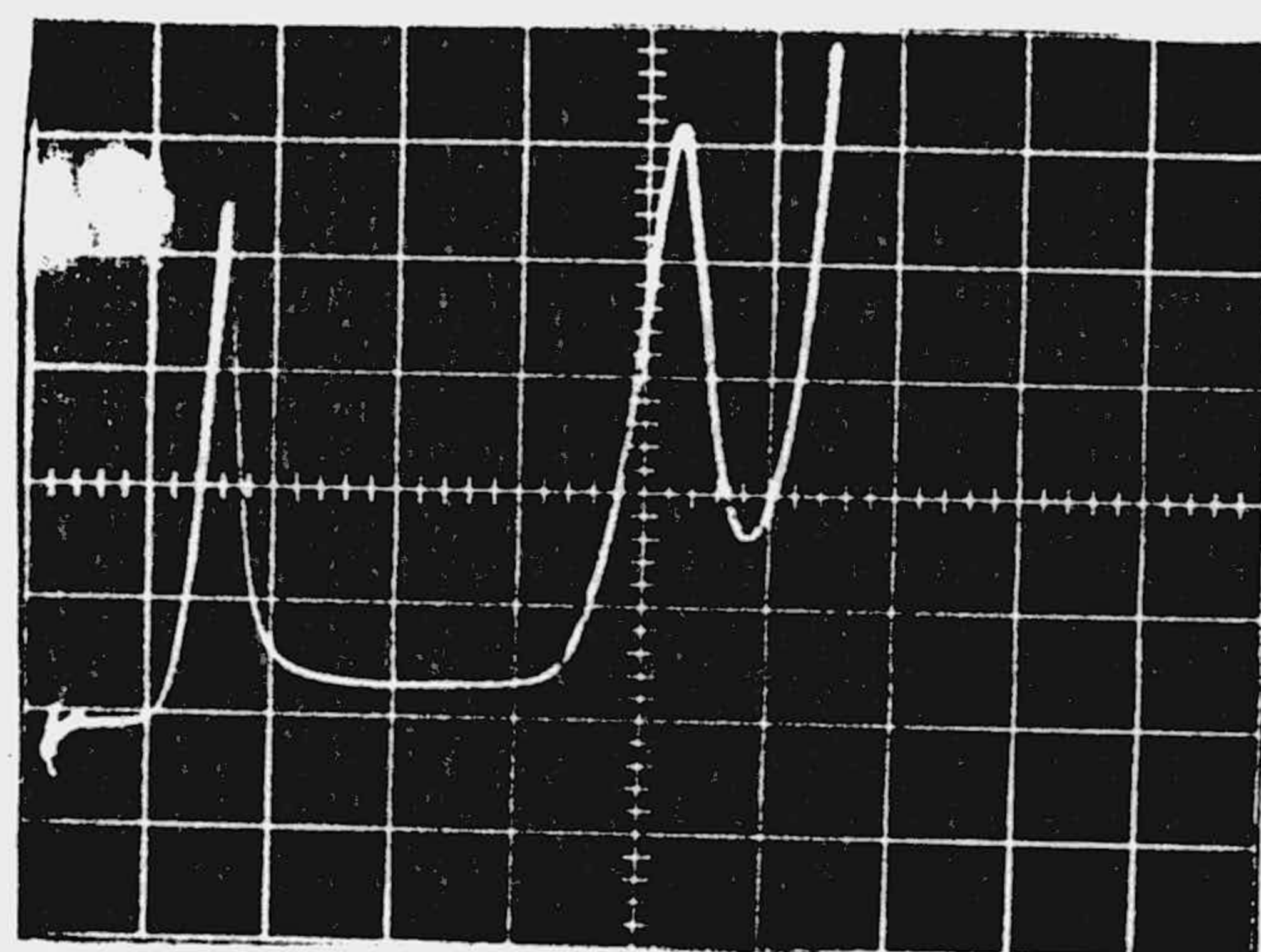
$$c = 0,14 \cdot 10^{-4} \text{ M}; s = 1 \mu\text{A}$$



$$c = 0,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}; s = 2 \mu\text{A}$$



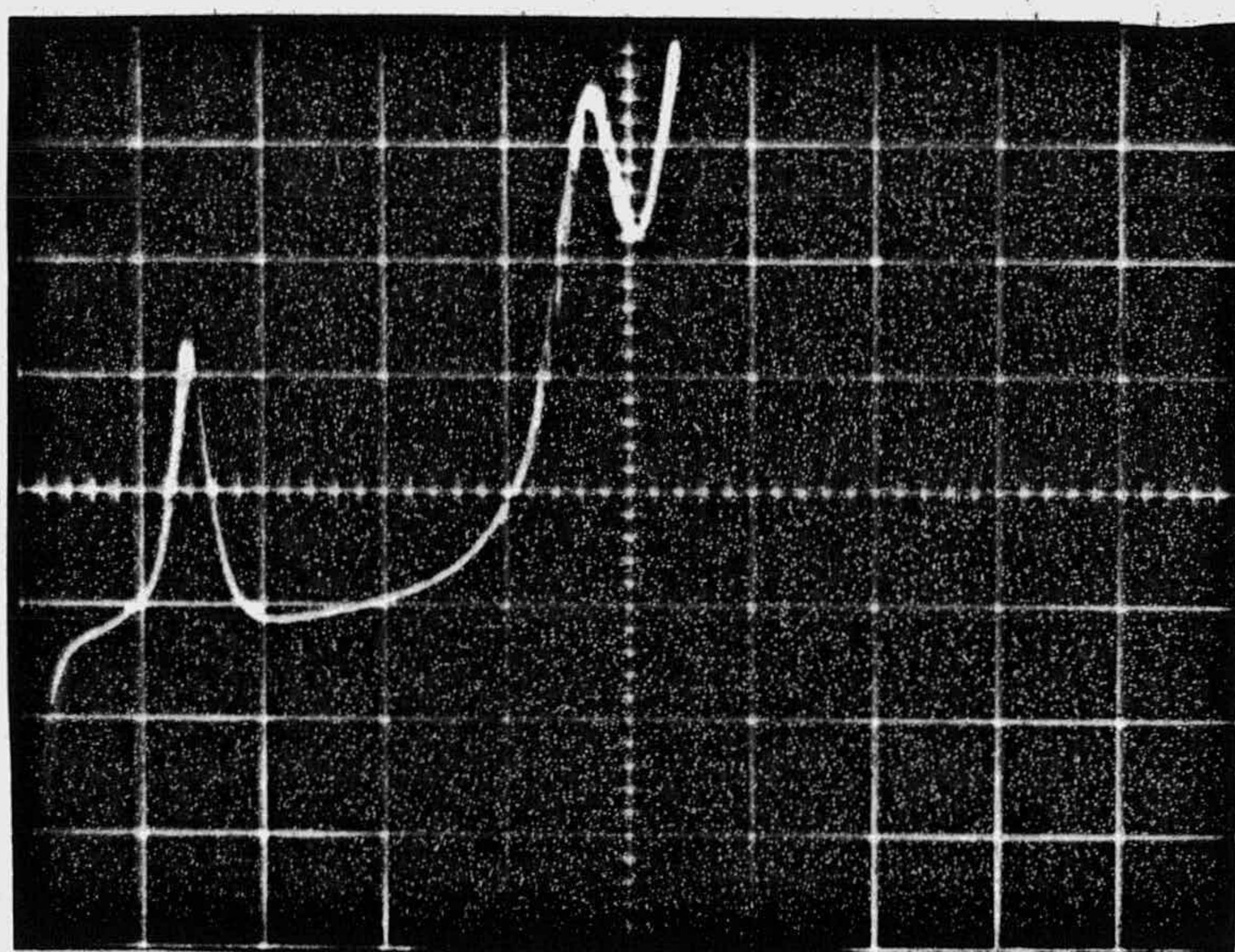
$$c = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ M}; s = 2 \mu\text{A}$$



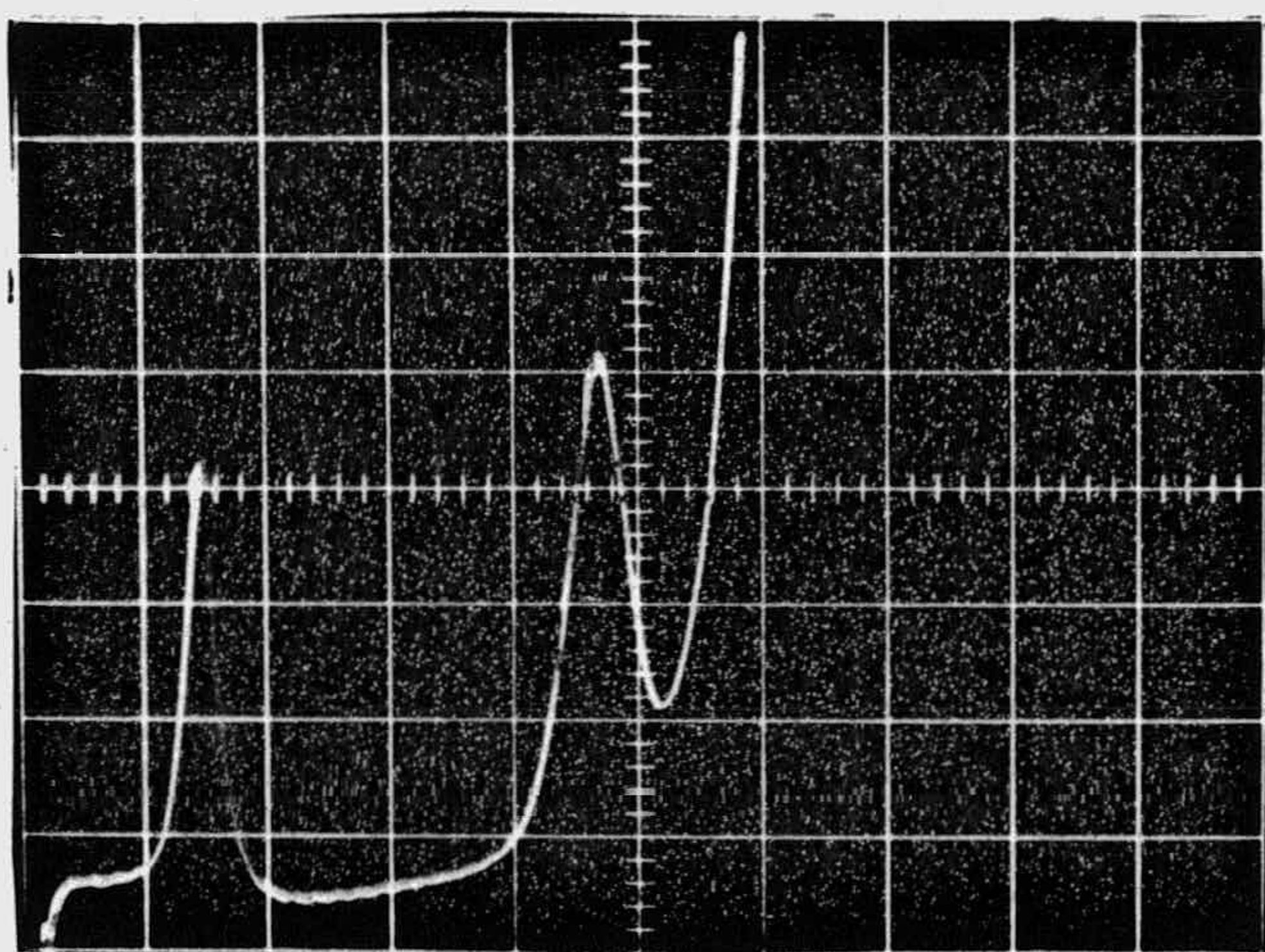
$$c = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}; s = 2 \mu\text{A}$$

Fig. 95.- Oscilopolarogramas de disoluciones de diferentes concentraciones de la sustancia (I) en B-R, pH = 1,98, origen -0,3V.

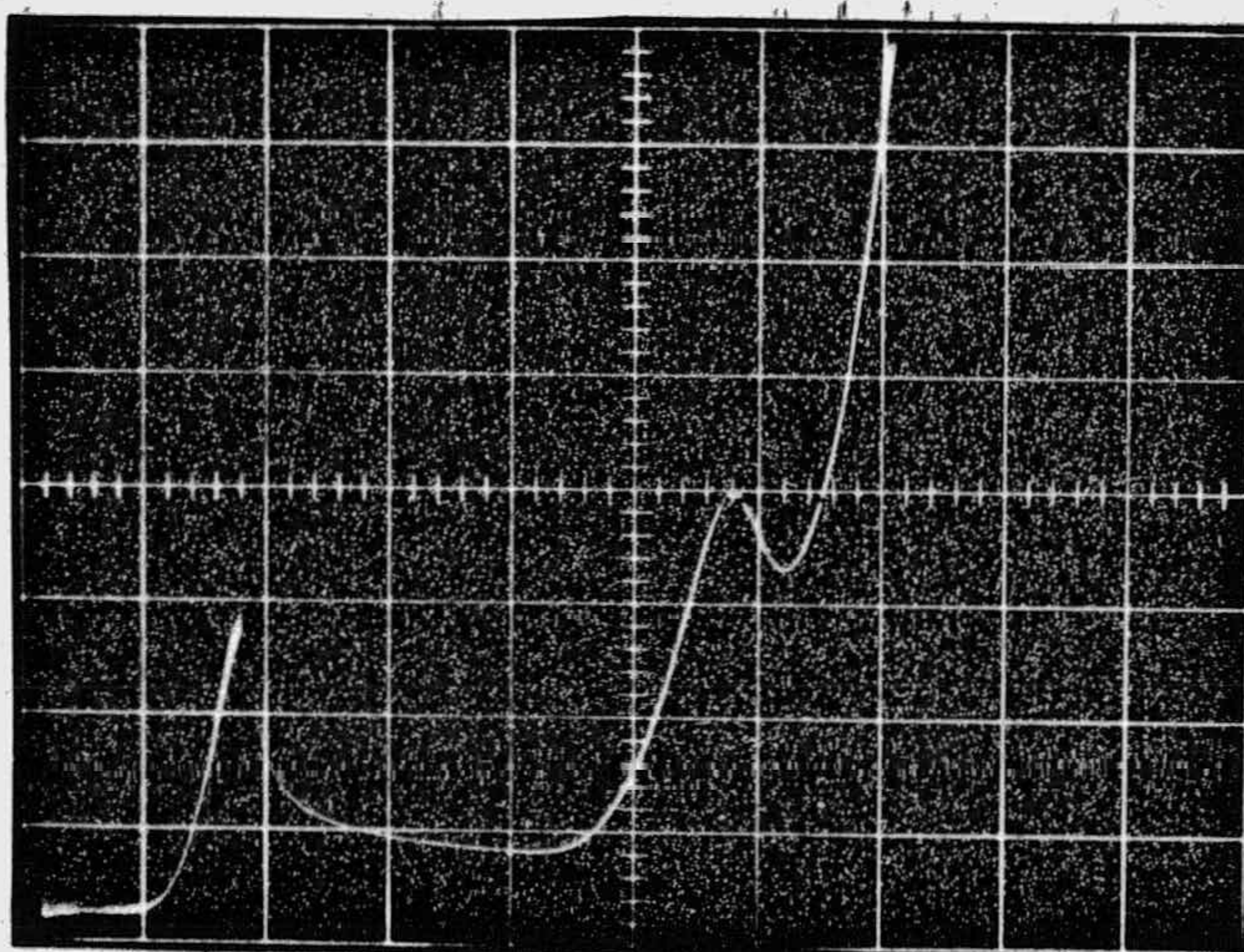




$$c = 0,27 \cdot 10^{-5} \text{ M}; s = 0,2 \mu \text{ A}$$

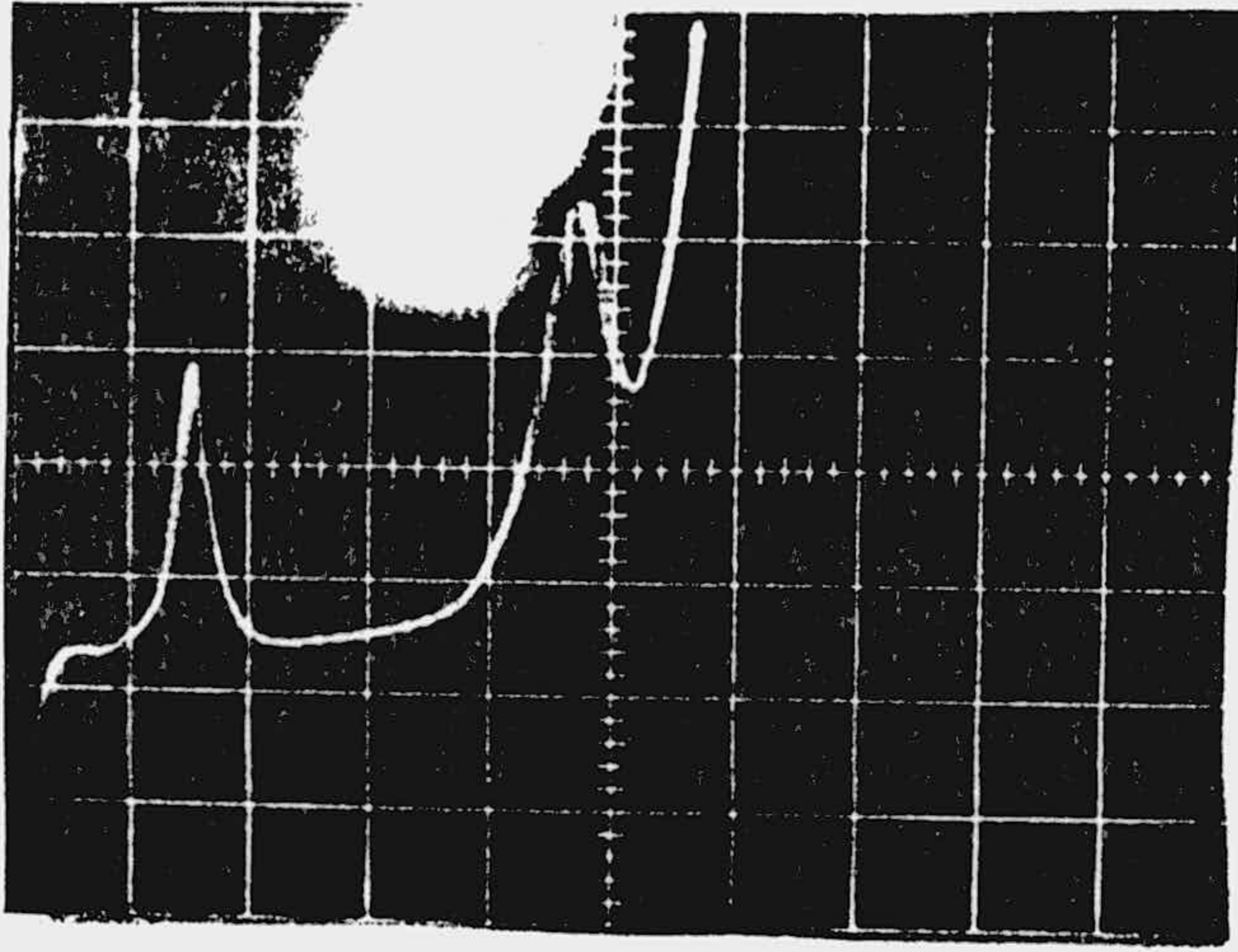


$$c = 0,90 \cdot 10^{-5} \text{ M}; s = 0,5 \mu \text{ A}$$

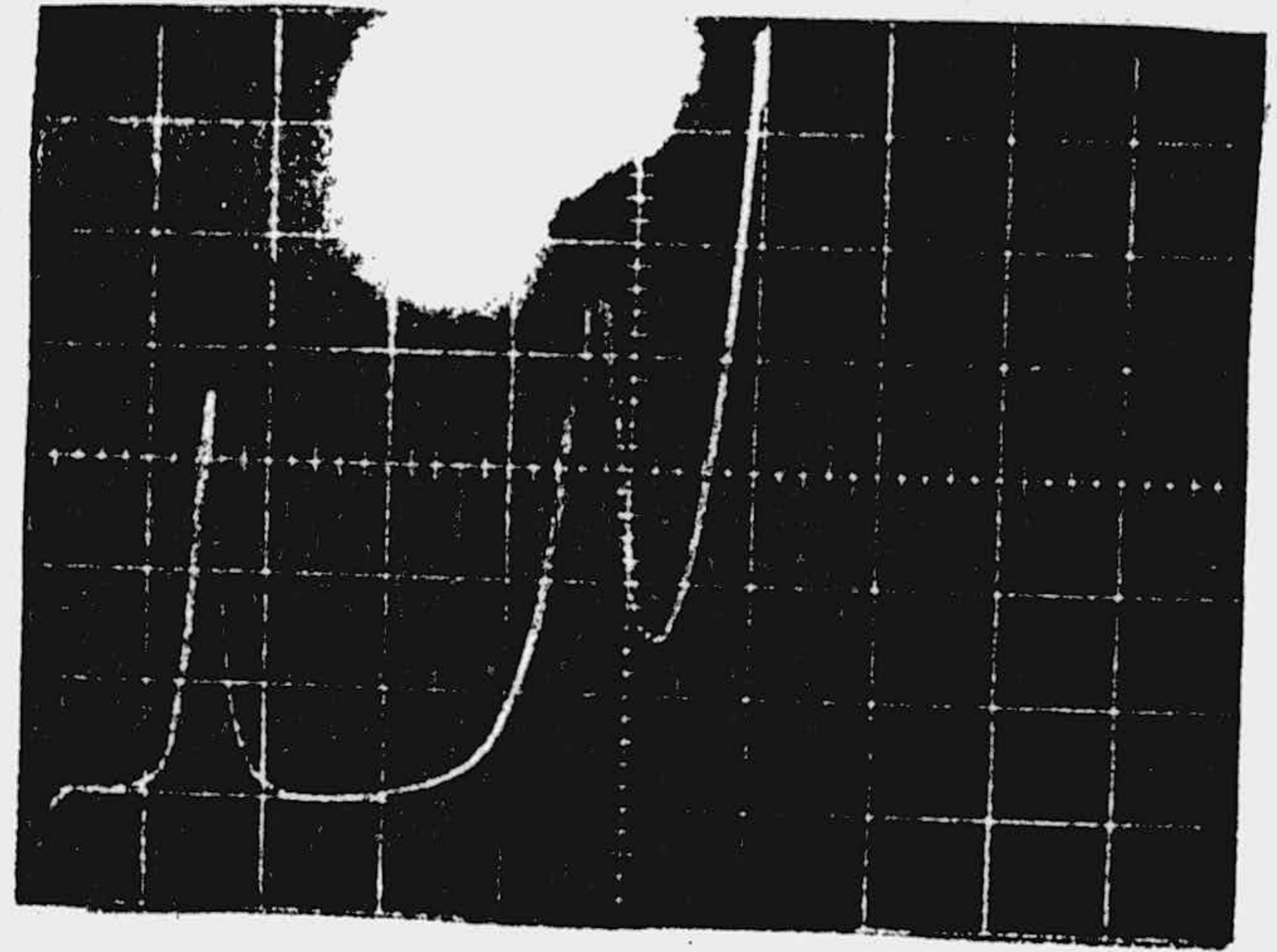


$$c = 10^{-3} \text{ M}; s = 10 \mu \text{ A}$$

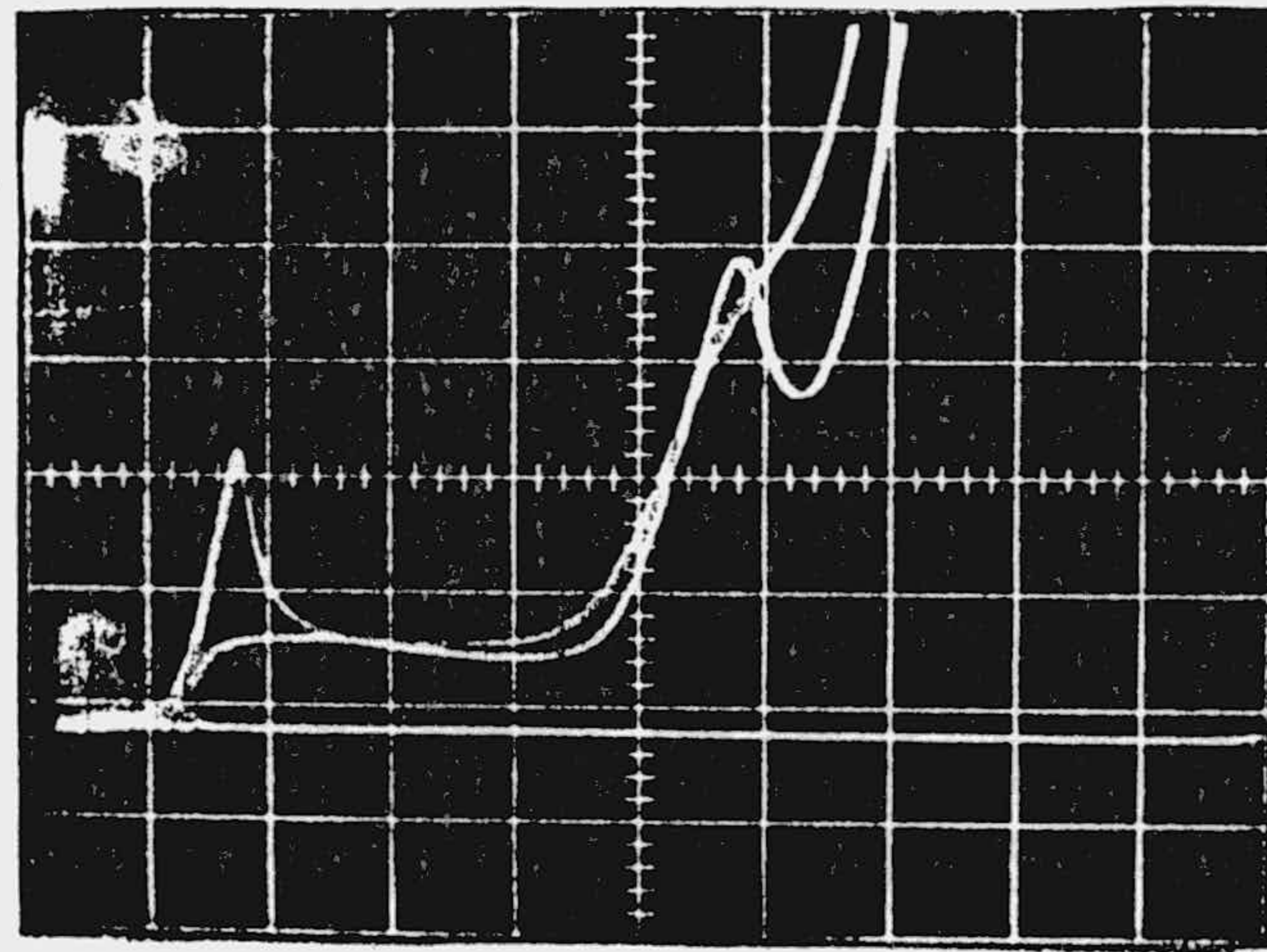
Fig. 96.- Oscilopolarogramas de disoluciones de diferentes concentraciones de la sustancia (I) en B-R, pH = 1,98; origen -0,3V.



$c = 0,27 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   
 $s = 0,2 \mu\text{A}$

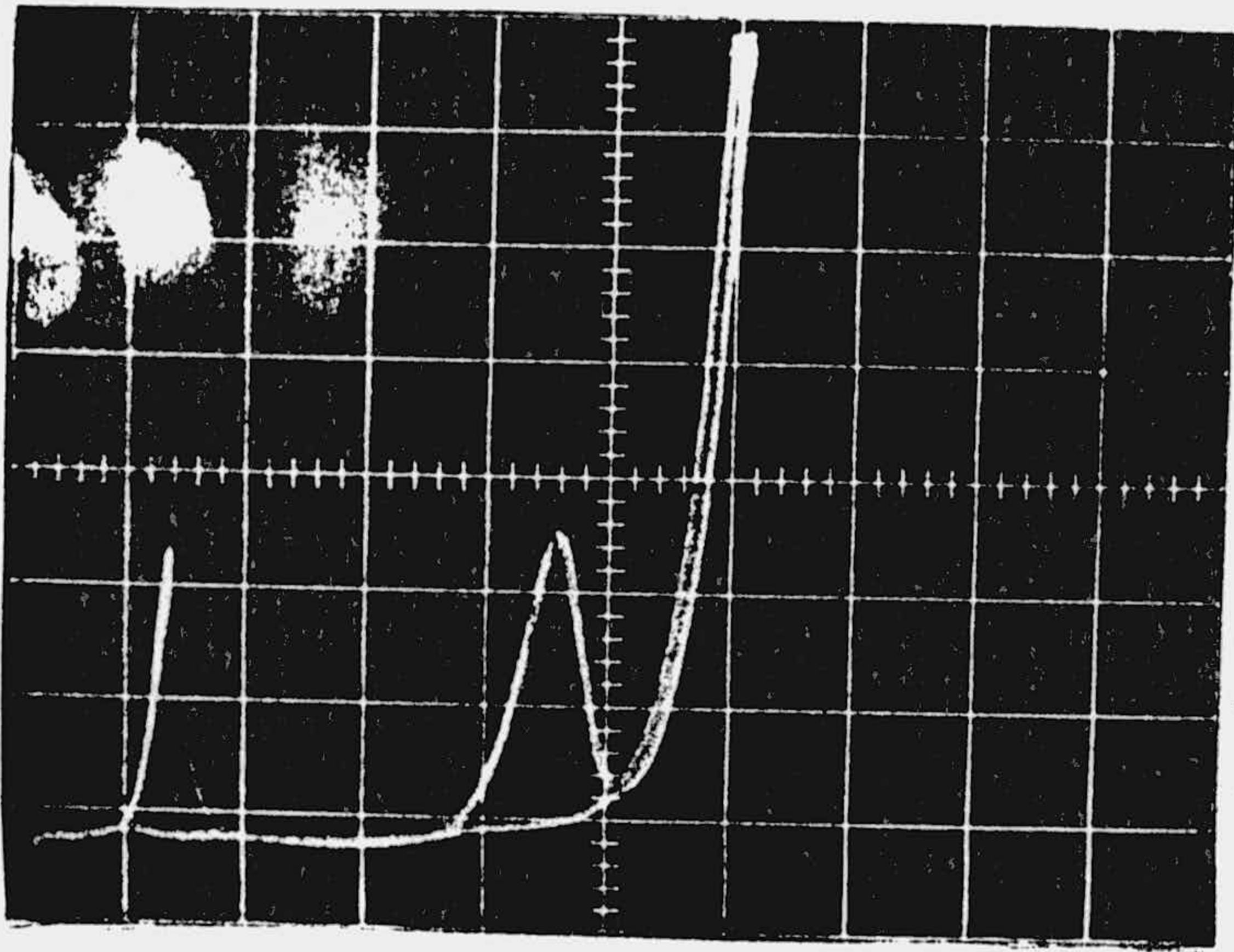


$c = 0,90 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   
 $s = 0,5 \mu\text{A}$



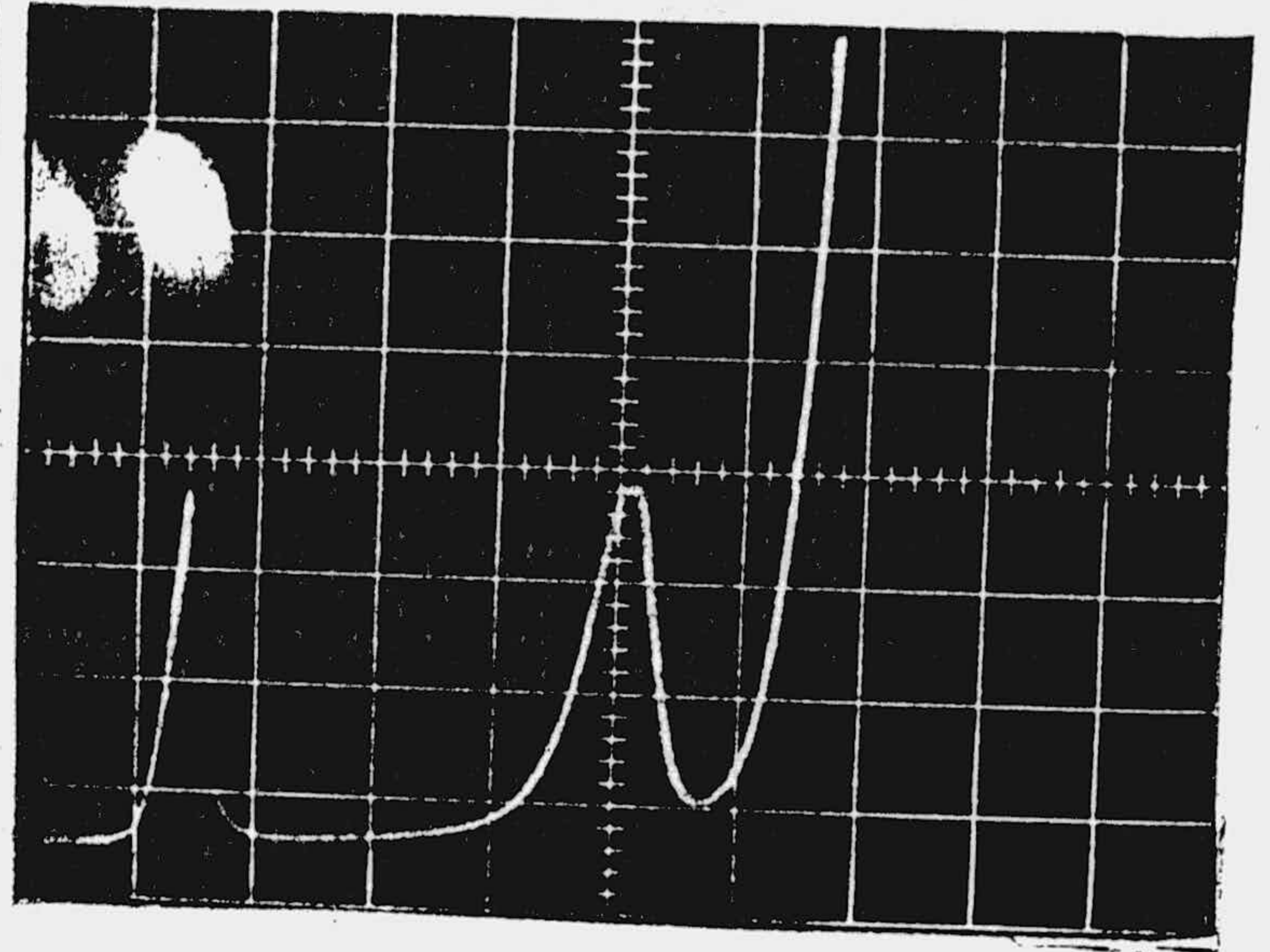
$c = 10^{-3} \text{ M}$   
 $s = 10 \mu\text{A}$

Fig. 97.-Oscilopolarogramas de disoluciones de diferentes concentraciones de la sustancia (II) en B-R, pH= 1,98; Origen-0,3V.



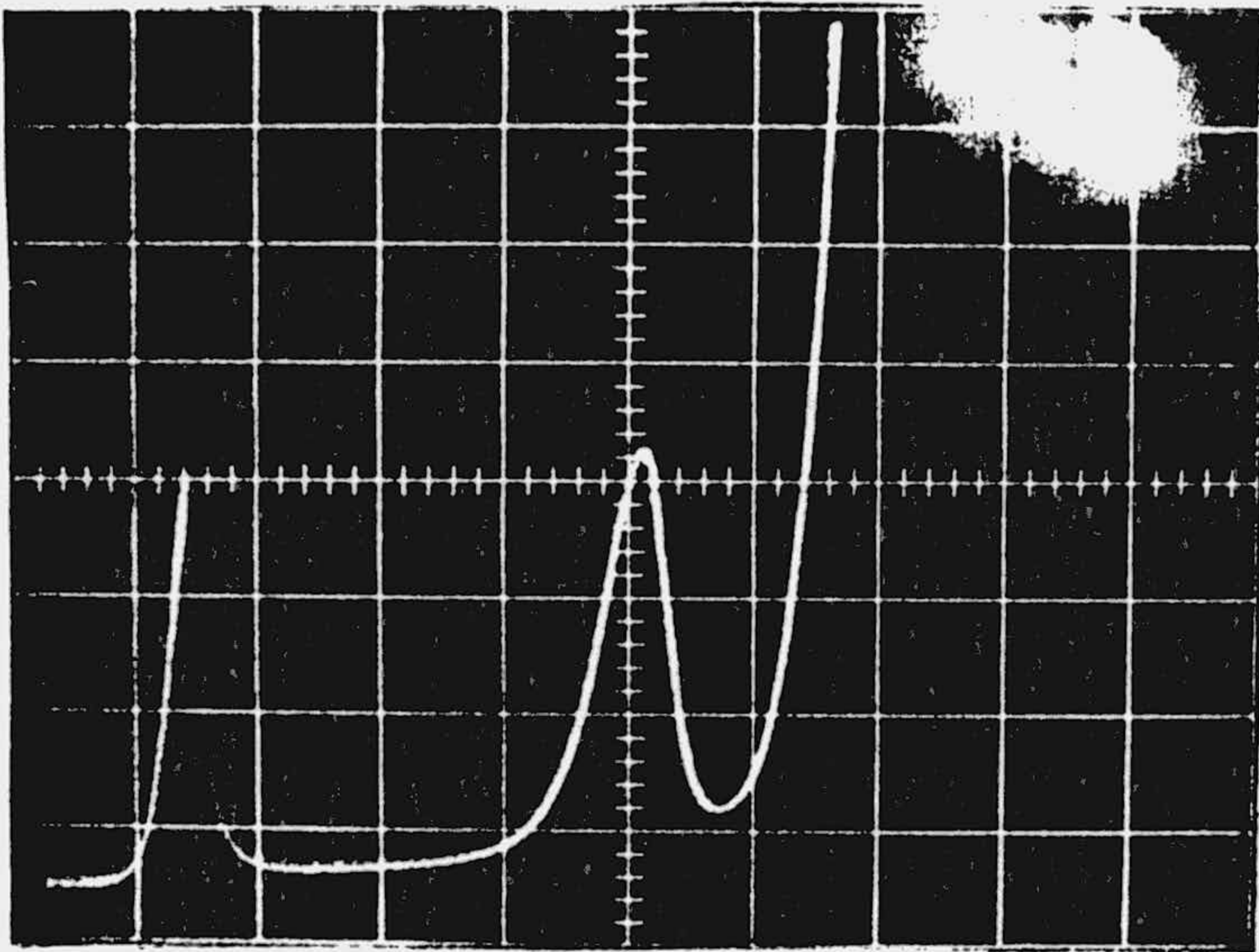
$$c = 0,14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s = 1 \mu\text{A}$$



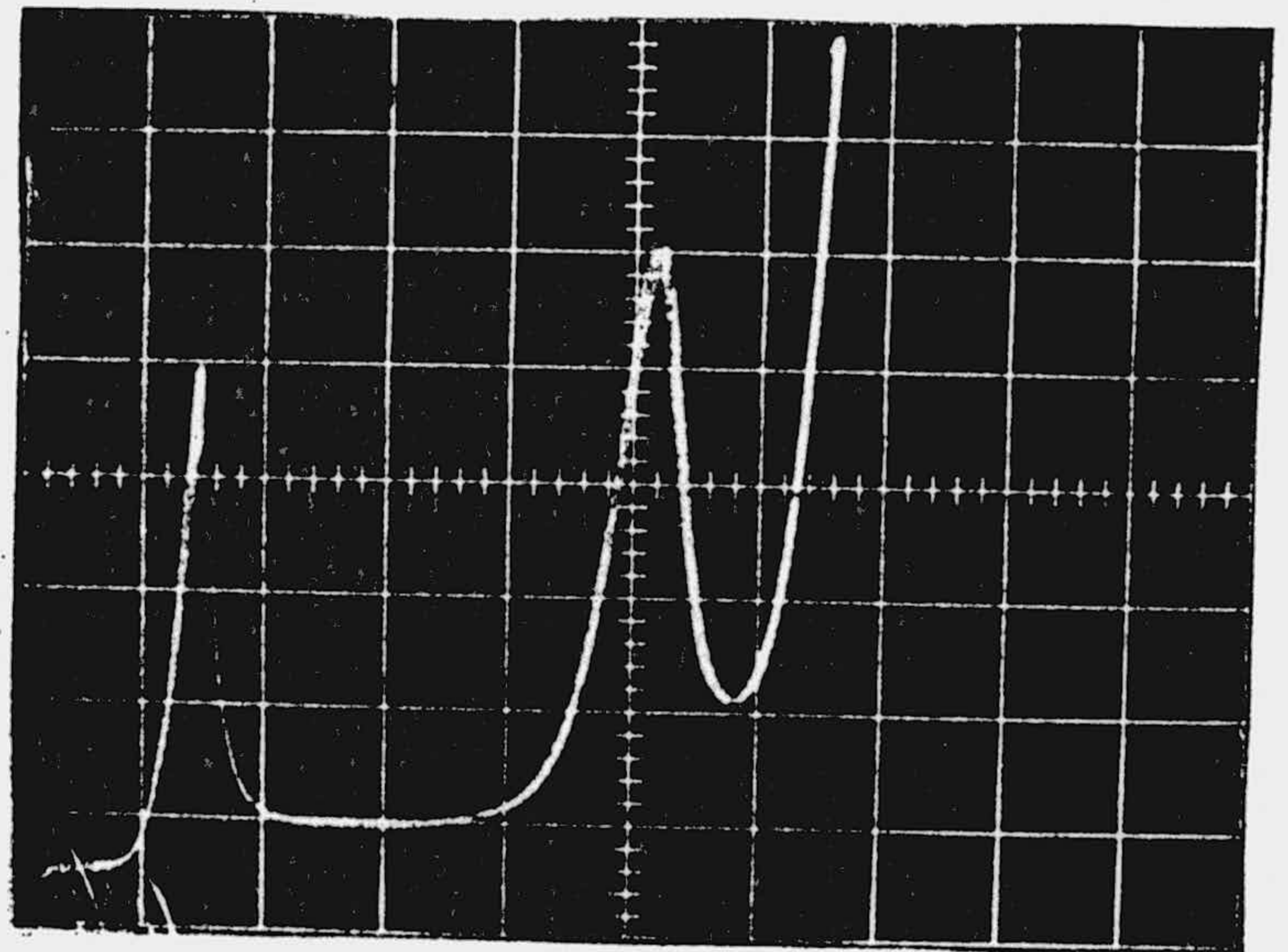
$$c = 0,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s = 2 \mu\text{A}$$



$$c = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s = 2 \mu\text{A}$$



$$c = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s = 2 \mu\text{A}$$

Fig. 98.- Oscilopolarogramas de disoluciones de diferentes concentraciones de la sustancia (II) en B-R, pH = 1,98; Origen = 0,3V.

TABLA XL

Valores de intensidades de pico correspondientes a disoluciones de (I) en B-R de diferente concentración.

$c \cdot 10^5 \text{ M}$	$i_{p(1)} (\mu\text{A})$	$i_{p(2)} (\mu\text{A})$
0,27	0,48	0,66
0,90	1,80	2,00
1,40	3,00	3,40
4,10	6,40	6,40
5,40	7,20	7,20
12,50	9,20	9,60
100,00	26,00	30,00

TABLA XLI

Valores de intensidades de pico correspondientes a disoluciones de (II) en B-R de diferente concentración

$c \cdot 10^5 \text{ M}$	$i_{p(1)} (\mu\text{A})$	$i_{p(2)} (\mu\text{A})$
0,27	0,48	0,60
0,90	1,80	1,90
1,40	2,40	2,70
4,10	6,30	6,40
5,40	7,00	6,90
12,50	8,80	9,60
100,00	24,00	32,00

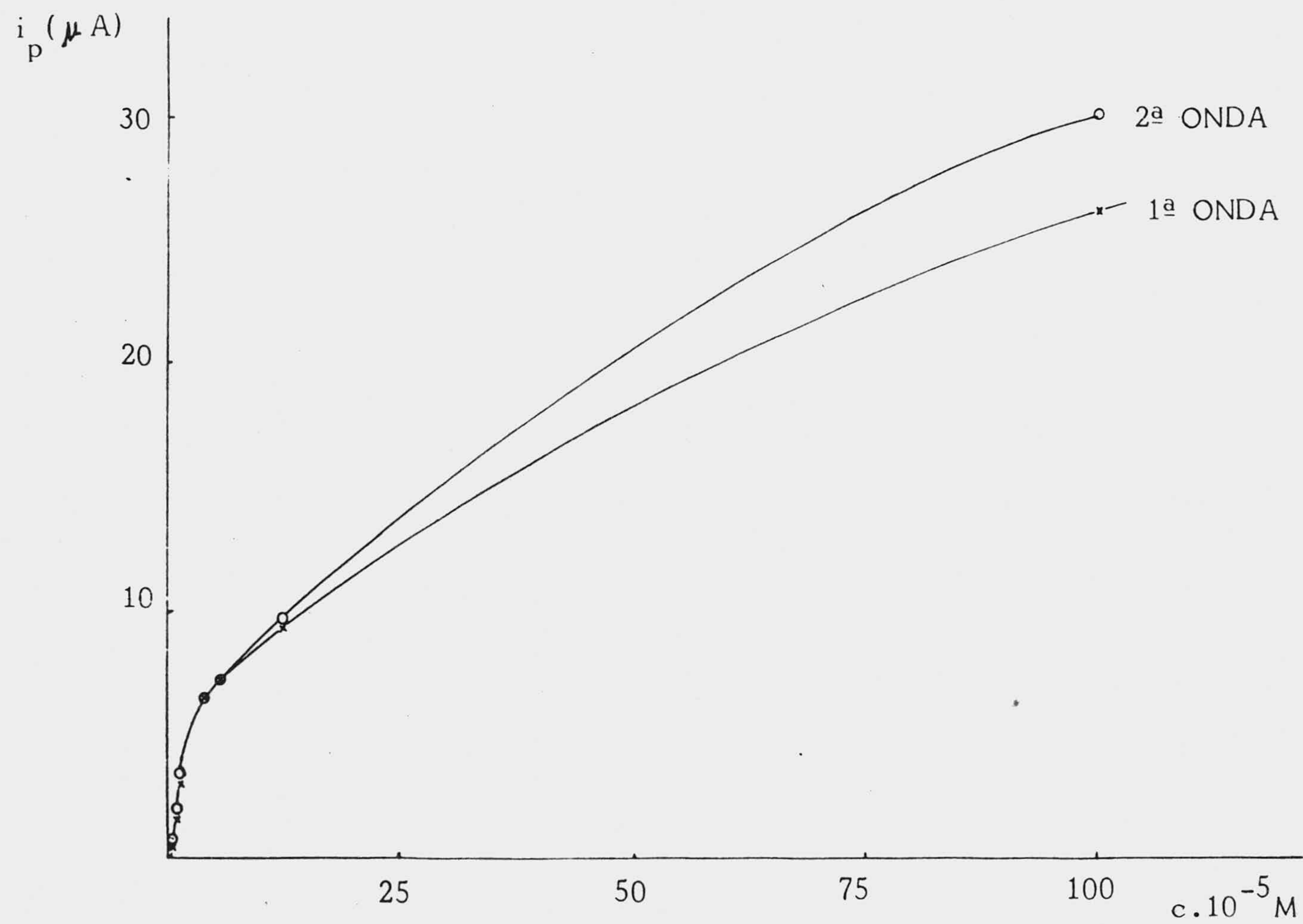


Fig. 99.- Dependencia de las intensidades de pico con la concentración para disoluciones de (I) en amortiguador B-R.

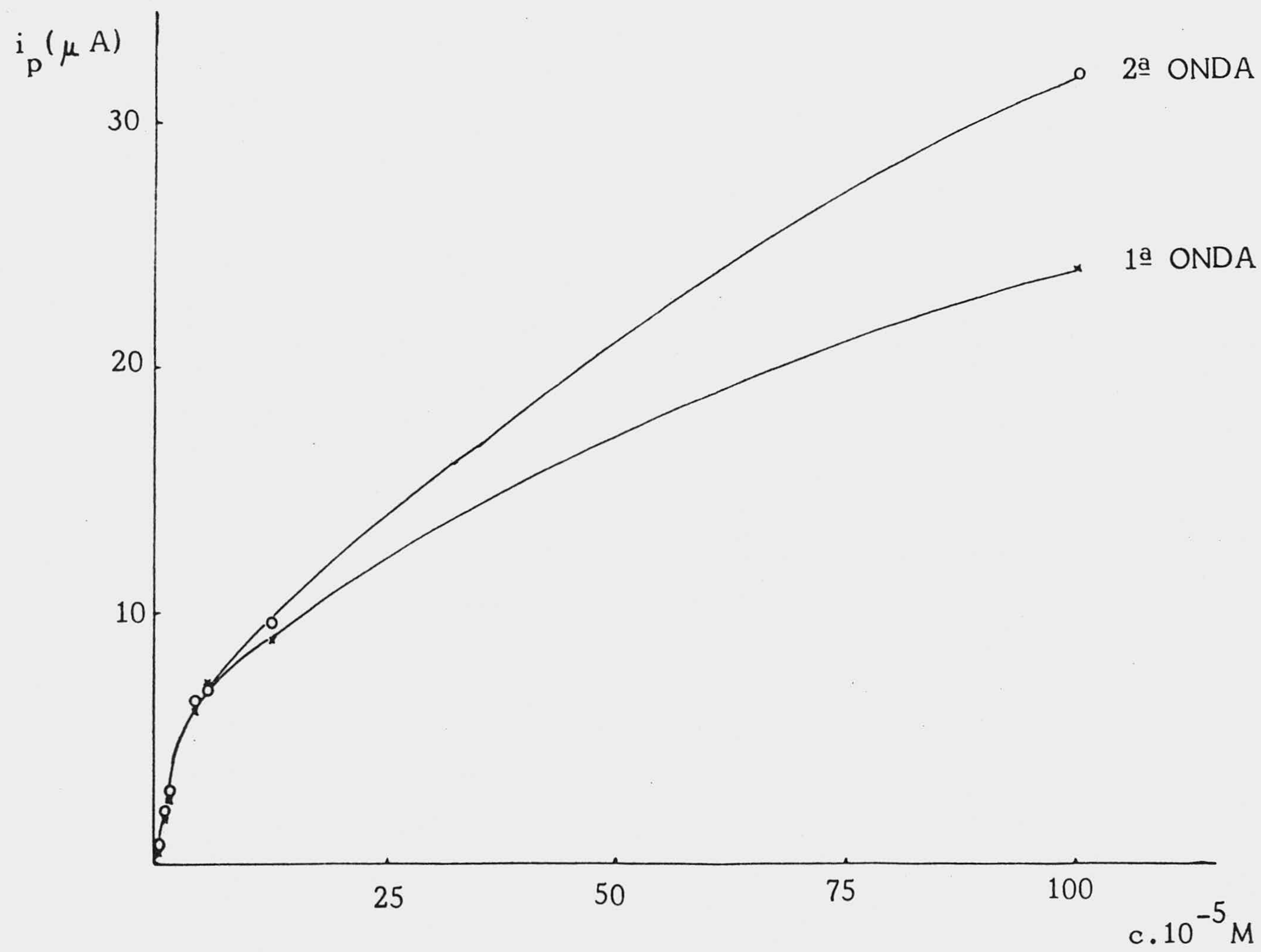


Fig. 100.- Dependencia de las intensidades de pico con la concentración para disoluciones de (II) en amortiguador B-R.

3.2.6. Culombimetrías de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina (II).

Se prepararon disoluciones de (I) y (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, de pH = 1,98 y se registraron los polarogramas que se muestran en las fig. 101 y 102. Teniendo en cuenta los polarogramas obtenidos, y que la polarización, en el caso de una reducción, debe realizarse a un potencial más catódico que el de descarga de la especie que es reducida, se seleccionaron como potenciales constantes a aplicar  $E_1 = -600$  mV y  $E_2 = -1.150$  mV.

En primer lugar, y previo paso de nitrógeno durante 20 minutos, se electrolizaron 40 ml de electrolito de fondo B-R, a un potencial constante de  $-1.150$  mV. Seguidamente se añadió en cada caso, a la célula de electrolisis, 10 ml de disoluciones madres  $10^{-3}$  M de (I) ó (II), en el mismo amortiguador B-R.

Se pasó de nuevo nitrógeno, realizando la culombimetría a un potencial de  $-600$  mV. Las gráficas intensidad-tiempo, obtenidas para el primer paso de reducción de cada sustancia, se presentan en las figuras 103 y 104. Seguidamente se registraron los polarogramas convencionales de (I) y (II) que se muestran en las fig. 105 y 106.

De forma análoga se procedió para el segundo paso de reducción. El potencial constante aplicado en este caso fué de  $-1.150$  mV, común para las dos sustancias. Las gráficas intensidad-tiempo obtenidas se presentan en las fig. 107 y 108.

Estas experiencias se repitieron varias veces, siendo las condiciones experimentales las siguientes:

Altura de la columna de mercurio	$h = 40$ cm
Flujo de mercurio	$m = 1,87$ mg/s
Tiempo de goteo	$t = 5,65$ s/gota



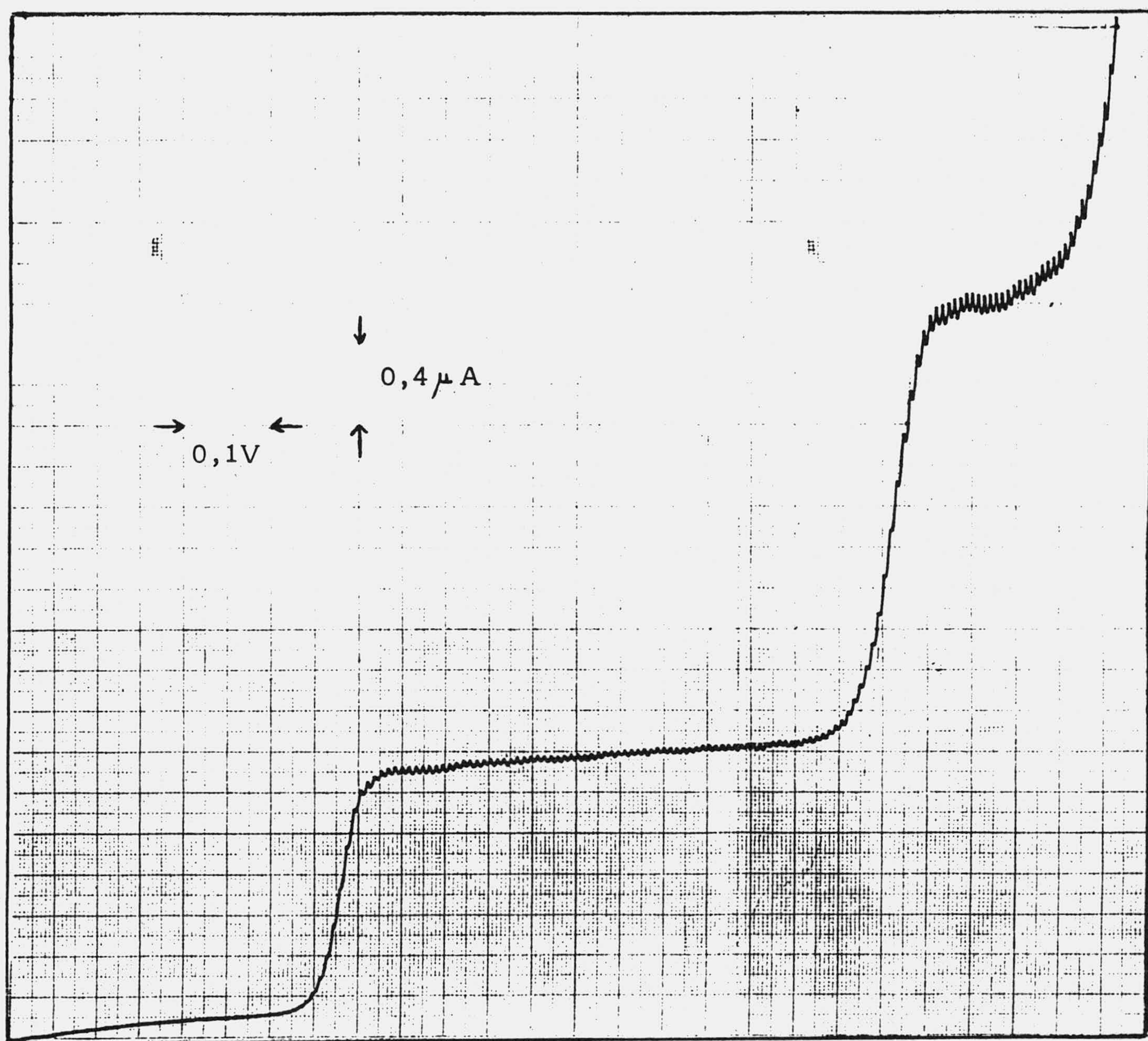


Fig. 101.- Polarograma de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 1,98.  
Origen -0,1V.

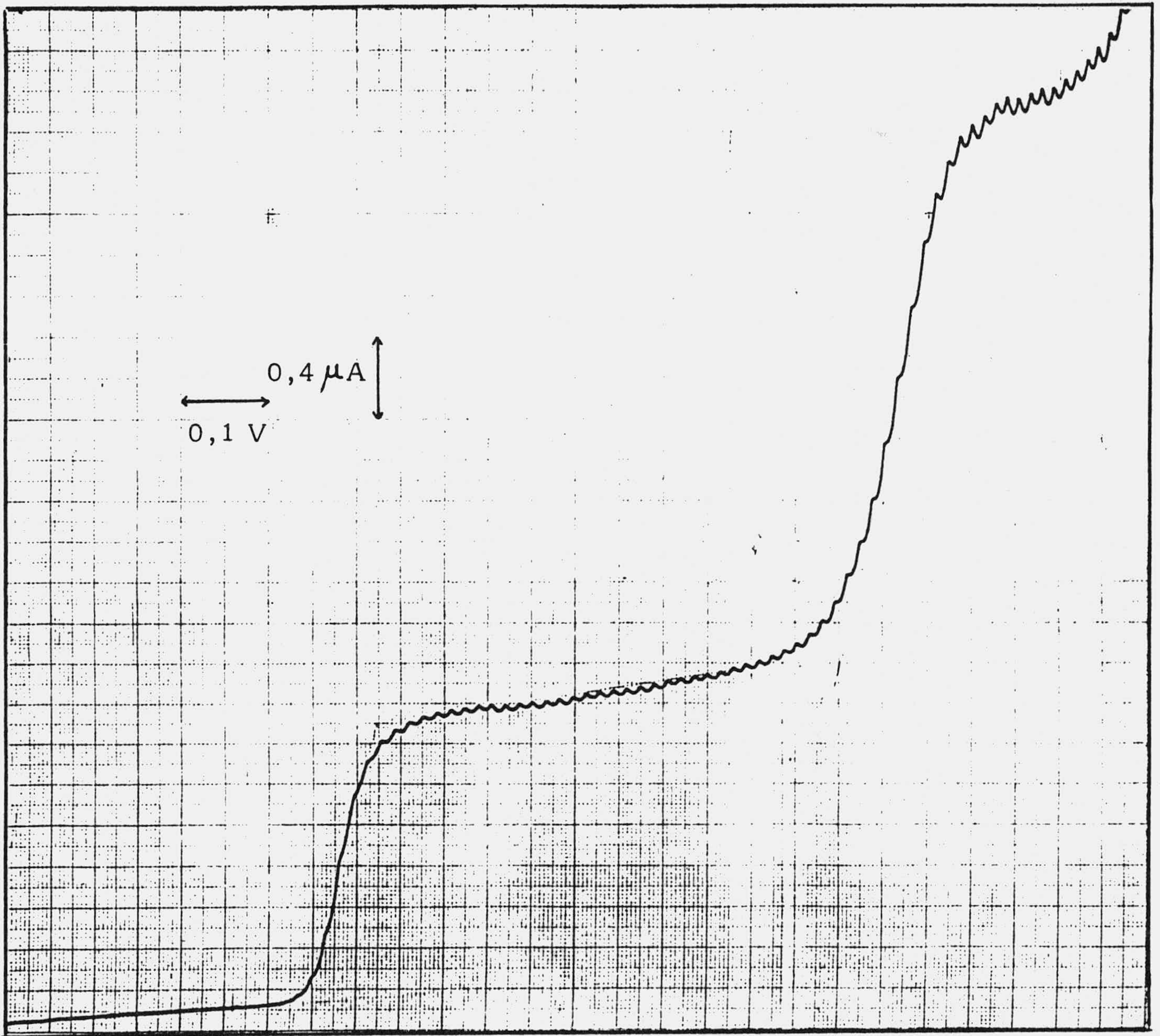


Fig.102.- Polarograma de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 1,98.  
Origen -0,1V.

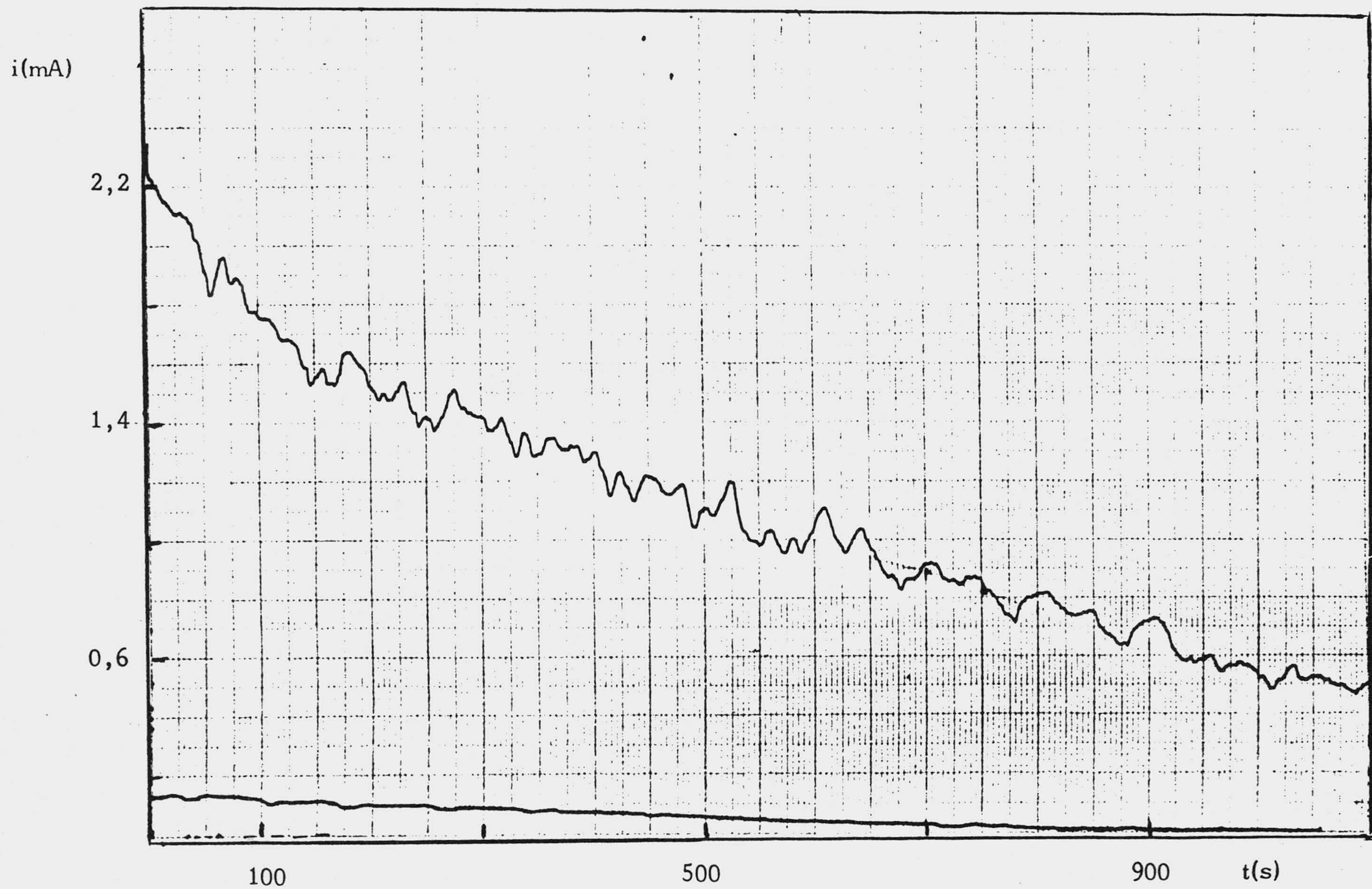


Fig. 103.- Curva intensidad tiempo para el primer paso de reducción de (I),  $E_{\text{const.}} = -600 \text{ mV}$ .  
Experiencia A.

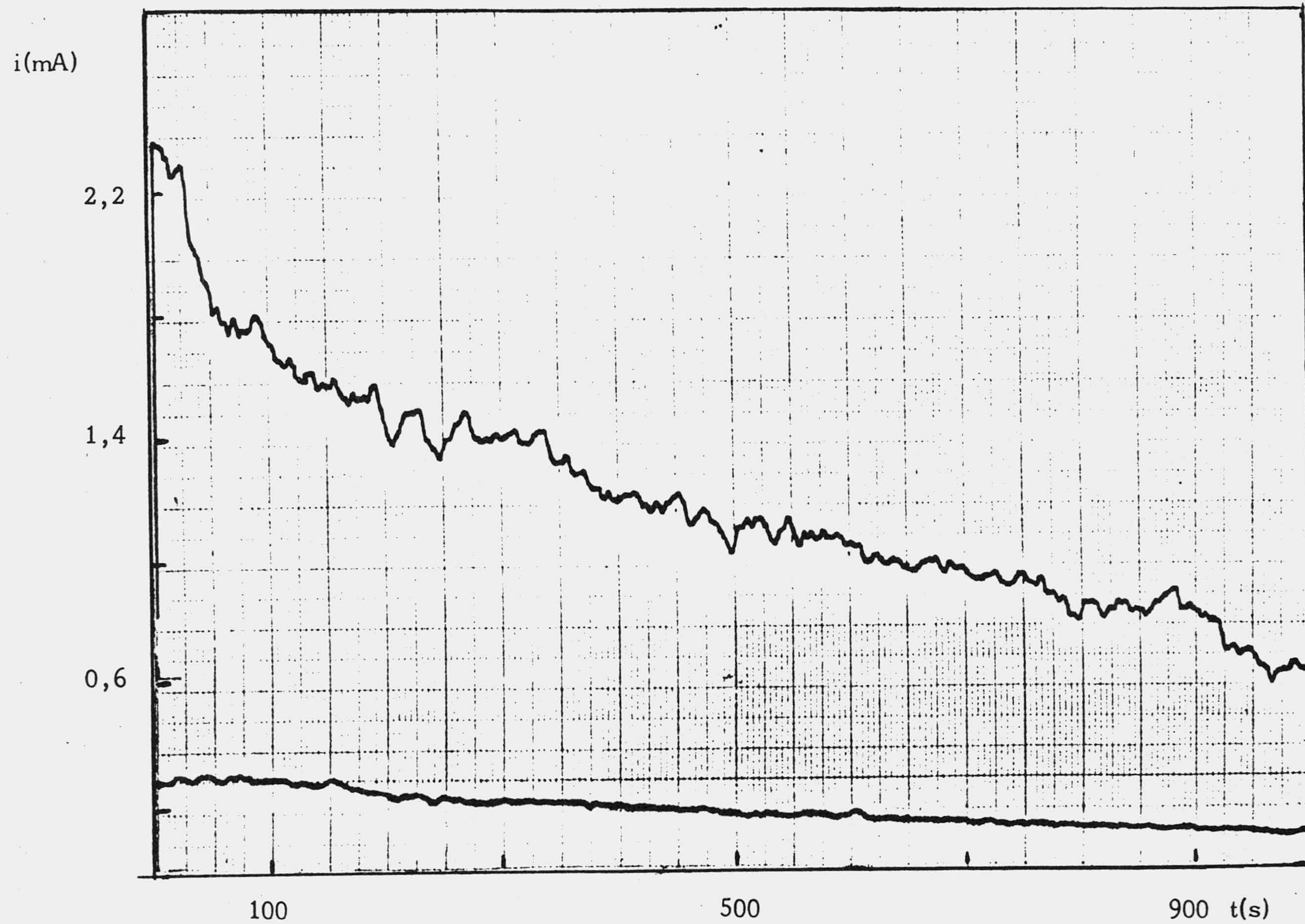


Fig. 104.- Curva intensidad-tiempo para el primer paso de reducción de (II),  $E_{\text{const.}} = -600 \text{ mV}$   
Experiencia B.

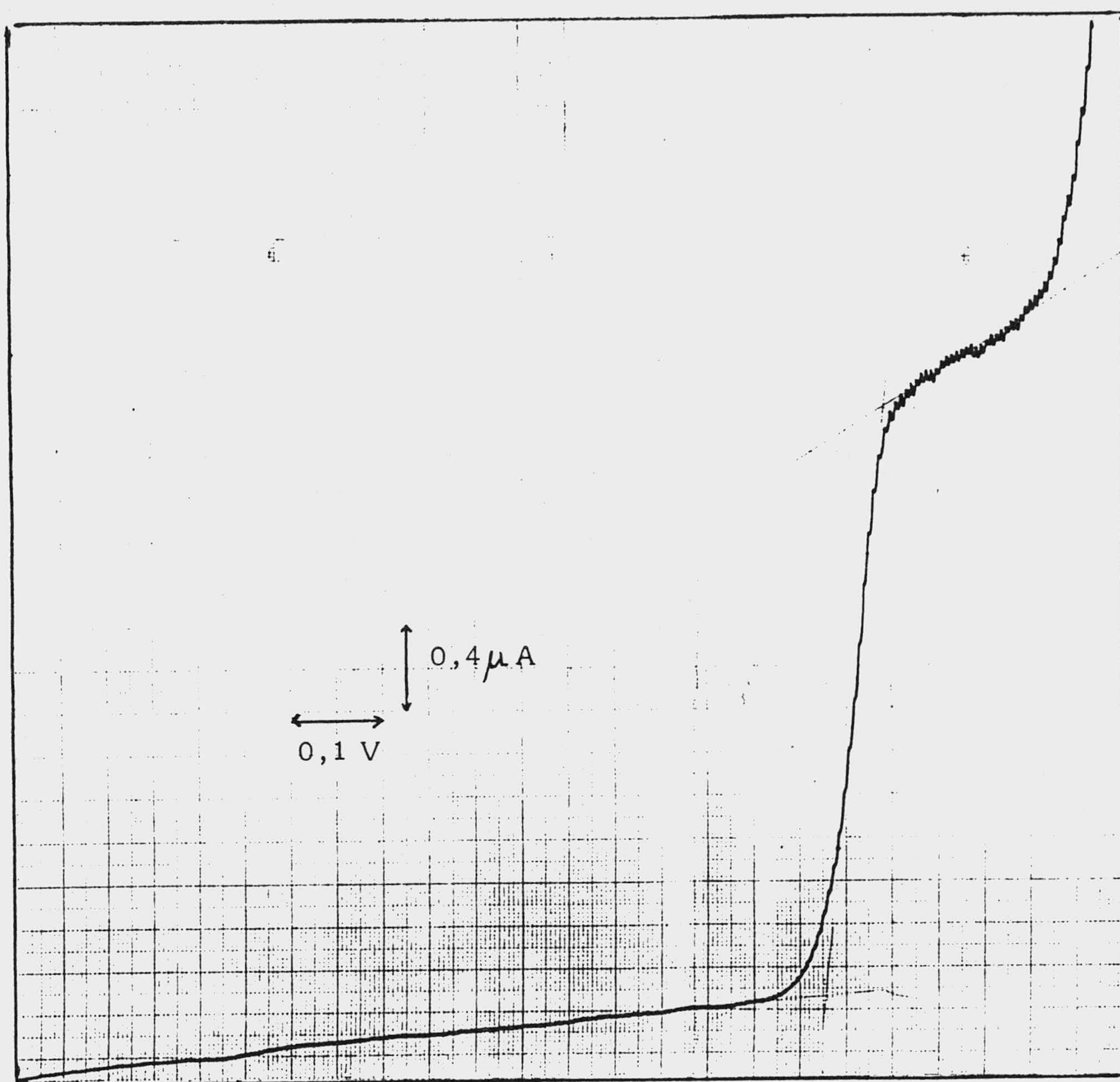


Fig. 105.- Polarograma de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 1,98 , después de electrolizado a -600 mV. Origen -0,2V.

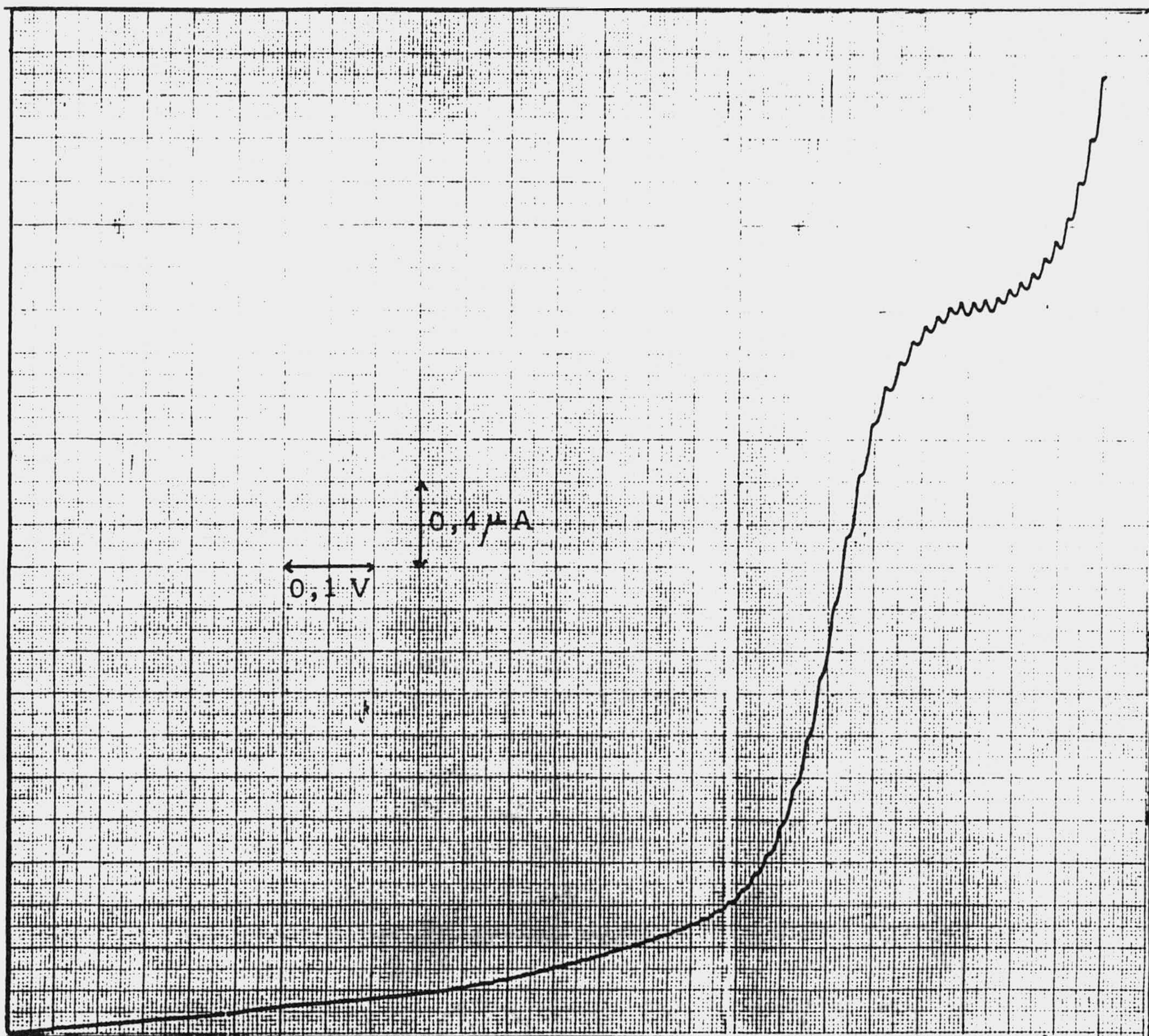


Fig. 106.- Polarograma de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en amortiguador B-R, pH = 1,98, después de electrolizado a -600 mV. Origen -0,2V.

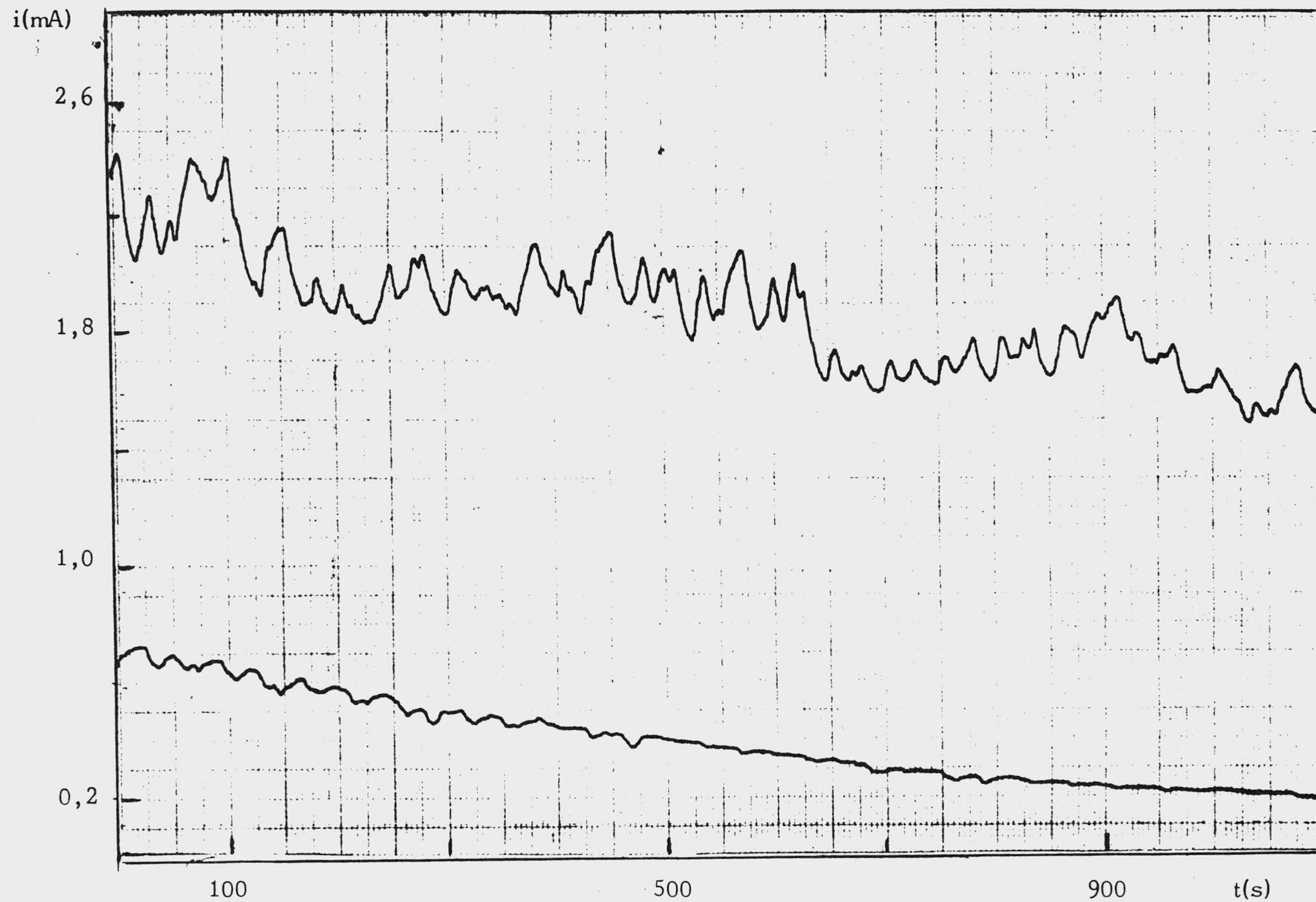


Fig.107.- Curva intensidad-tiempo para el segundo paso de reducción de la sustancia (I) ,  
 $E_{\text{const.}} = -1150 \text{ mV}$ . Experiencia A.

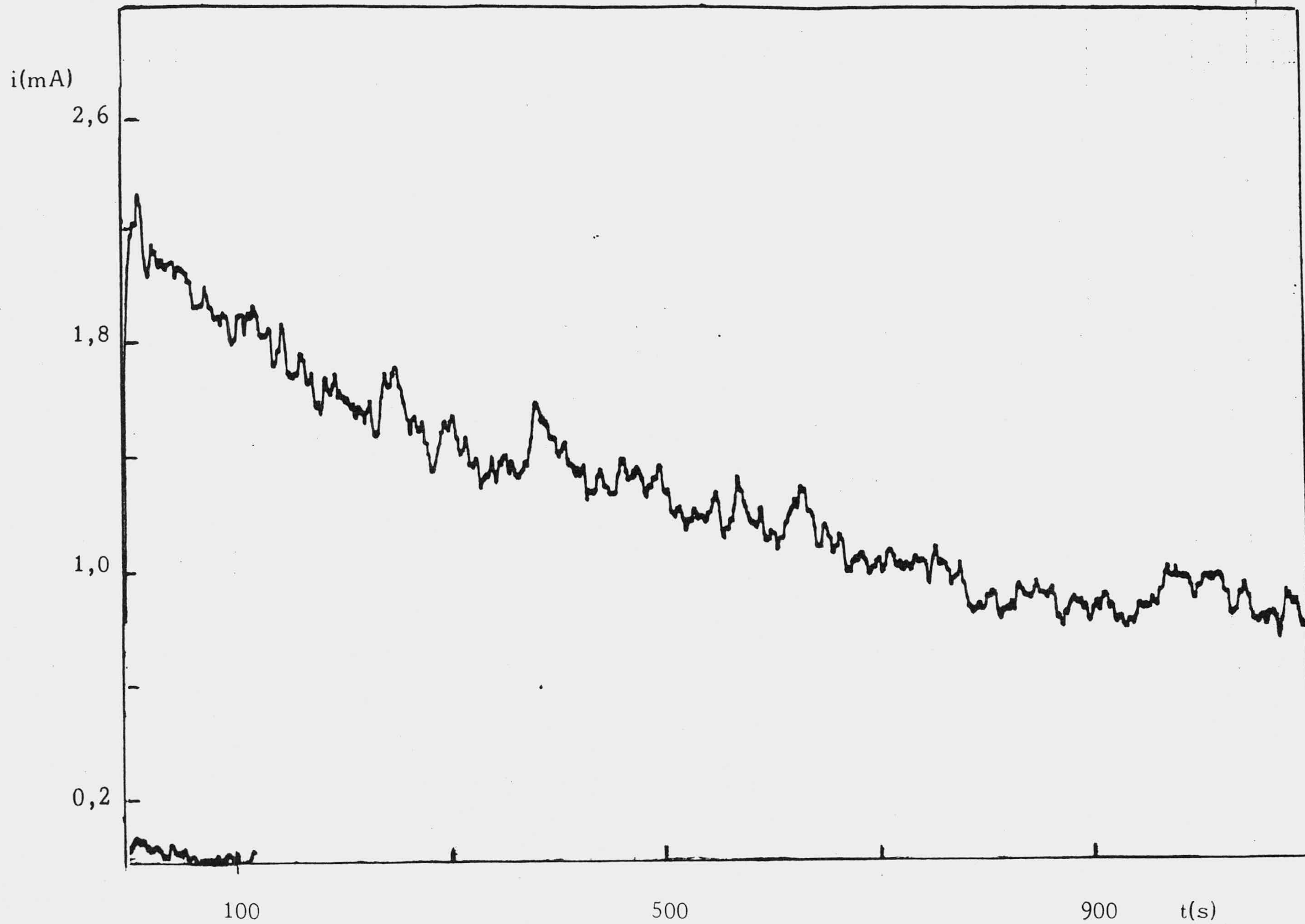


Fig.108.- Curva intensidad-tiempo para el segundo paso de reducción de la sustancia (II),  
 $E_{\text{const.}} = -1150 \text{ mV}$ . Experiencia B.



#### 4. DISCUSION DE RESULTADOS

4.1. Espectrofotometría UV y V de disoluciones de 2,6-bis(morfolino-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino]-pirimido[5,4d]pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d]pirimidina, (II).

A partir de los espectros UV y V de (I) y (II), descritos en la parte experimental, se han obtenido los valores de absor**u**ncias correspondientes a las concentraciones de ácido clorhídrico, que se señalan en las tablas XLII y XLIII.

Del análisis de los resultados experimentales obtenidos, se ha supuesto para los dos derivados pirimidopirimidínicos el esquema general siguiente para su disociación en medio acuoso:



donde  $\text{AH}_2^+$  se refiere a la forma protonada más ácida de la sustancia.

Para concentraciones de ácido clorhídrico comprendidas entre 11,636 y 0,011 N, se han calculado los pH aparentes y se han representado frente a  $\log \frac{A_{\text{ob}} - A_{\text{AH}_2^+}}{A_{\text{AH}^+} - A_{\text{ob}}}$ , obteniendo en ambos casos una buena dependencia lineal al ser los coeficientes de determinación próximos a la unidad, fig. 109 y 110.

Las rectas obtenidas responden para cada sustancia a las ecuaciones siguientes:

$$\text{Sustancia (I): } -\log |\text{H}^+| = -0,512 + 0,265 \log \frac{A_{\text{ob}} - A_{\text{AH}_2^+}}{A_{\text{AH}^+} - A_{\text{ob}}}$$

( $r^2 = 0,969$ )

$$\text{Sustancia (II): } -\log |H^+| = -0,438 + 0,325 \log \frac{A_{ob} - A_{AH_2^+}}{A_{AH^+} - A_{ob}}$$

$$(r^2 = 0,973)$$

La ordenada en el origen facilita el correspondiente valor de  $pK_{a_1}$ .

$$\text{Sustancia (I): } pK_{a_1} = -0,512 \quad \text{Sustancia (II): } pK_{a_1} = -0,438$$

De forma análoga, a partir de los espectros UV y V de las sustancias (I) y (II) en Britton-Robinson descritos en la parte experimental, se han calculado las absorbancias correspondientes a los valores de pH que se indican en las tablas XLIV y XLV.

Del análisis de los resultados experimentales obtenidos en este caso, se ha supuesto para las dos sustancias el esquema general siguiente:



en el que  $AH^+$  es la forma protonada más ácida de la sustancia.

En las fig. 111-112 se han presentado para cada sustancia los valores de pH frente a  $\log \frac{A_{ob} - A_{AH^+}}{A - A_{ob}}$ , obteniéndose en ambos casos una buena dependencia lineal como indica el que los coeficientes de determinación sean próximos a la unidad.

Las rectas obtenidas responden a las ecuaciones siguientes:

$$\text{Sustancia (I): } \text{pH} = 6,024 + 1,151 \log \frac{A_{\text{ob}} - A_{\text{AH}^+}}{A_{\text{A}} - A_{\text{ob}}} \quad (r^2 = 0,993)$$

$$\text{Sustancia (II): } \text{pH} = 6,537 + 1,155 \log \frac{A_{\text{ob}} - A_{\text{AH}^+}}{A_{\text{A}} - A_{\text{ob}}} \quad (r^2 = 0,992)$$

Los valores de  $\text{pKa}_2$  corresponden a la ordenada en el origen y para cada sustancia son:

$$\text{Sustancia (I): } \text{pKa}_2 = 6,024 \quad \text{Sustancia (II): } \text{pKa}_2 = 6,537$$

valores estos que se han expresado con el número de cifras decimales suministrado por el programa diseñado con tal fin, pero que en realidad, y de conformidad con el error propio de la medida experimental directa, posee solamente la precisión suministrada por la segunda cifra decimal en la ecuación de Henderson-Hasselbach.

Debe señalarse que la aplicación de la ecuación de Henderson-Hasselbach al primer equilibrio de disociación da como resultado unos valores de las pendientes distintos de uno, como ocurre para el caso del azul de bromotimol (77) en condiciones experimentales similares.

Como esquema alternativo al propuesto para este primer equilibrio de disociación hay que señalar que por analogía la adenina presenta un especie monoprotonada preferentemente en el N 1 entre pH 1,5 y 4,0 (78) (79), aunque también son posibles

las especies monoprotonadas en el N 3 y en el N 7 , (80) (81), por lo que se puede considerar que éstas proceden de una protonación total de todos los nitrógenos en el heterociclo a pH muy ácidos ( $\text{pH} \ll 0$ ). En consecuencia, admitida la posibilidad de los heterociclos estudiados aquí, el esquema del primer equilibrio podría modificarse aceptando entonces el siguiente:



lo que así concuerda con los valores de pendientes encontrados.

De otra parte, los resultados experimentales de las constantes de equilibrio son coincidentes con los indicados en la bibliografía (82) (83).

TABLA XLII

Valores de absorbancia a 320 nm obtenidos con disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M a diferentes valores de  $[H^+]$

pH	$[H^+]$	$A_{320}$	$\log A_{ob} - A_{AH_2^+} / A_{AH^+} - A_{ob}$
-1,06	11,636	0,200	- - - -
-1,00	10,000	0,202	-1,752
-0,60	3,980	0,245	-0,191
-0,50	3,160	0,255	-0,037
-0,40	2,510	0,265	-0,114
-0,20	1,580	0,310	1,342
0,10	0,790	0,315	- - - -
1,00	0,100	0,315	- - - -
1,50	0,031	0,315	- - - -

TABLA XLIII

Valores de absorbancia a 320 nm obtenidos con disoluciones de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M a diferentes valores de  $[H^+]$

pH	$[H^+]$	$A_{320}$	$\log A_{ob} - A_{AH_2^+} / A_{AH^+} - A_{ob}$
-1,06	11,636	0,200	- - - -
-1,00	10,000	0,202	-1,883
-0,60	3,980	0,250	-0,322
-0,40	2,510	0,310	0,388
-0,20	1,580	0,325	0,619
0,10	0,790	0,350	1,477
1,00	0,100	0,350	1,477
1,50	0,031	0,355	- - - -
1,90	0,012	0,355	- - - -

TABLA XLV

Valores de absorbancia a 320 nm, obtenidos con disoluciones de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M para diferentes valores de pH, en amortiguador de Britton-Robinson.

pH	Absorbancia	$\log \frac{A_{ob} - A_{AH^+}}{A_{A^-} - A_{ob}}$
2,656	0,270	- - - -
4,818	0,265	1,397
5,306	0,260	-1,079
5,448	0,255	-0,884
5,855	0,250	-0,740
6,192	0,230	-0,352
6,360	0,215	-0,134
6,666	0,195	0,134
6,798	0,185	0,276
7,029	0,180	0,352
7,387	0,160	0,740
7,736	0,150	1,079
10,283	0,140	- - - -
11,500	0,140	- - - -

TABLA XLIV

Valores de absorbancia a 320 nm, obtenidos con disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M para diferentes valores de pH en amortiguador de Britton-Robinson.

pH	Absorbancia	$\log \frac{A_{ob} - A_{AH^+}}{A_{A^-} - A_{ob}}$
1,692	0,325	- - - -
5,240	0,300	-0,732
5,300	0,290	-0,552
6,294	0,225	0,221
6,558	0,210	0,407
6,731	0,195	0,636
6,838	0,190	0,732
11,500	0,165	- - - -

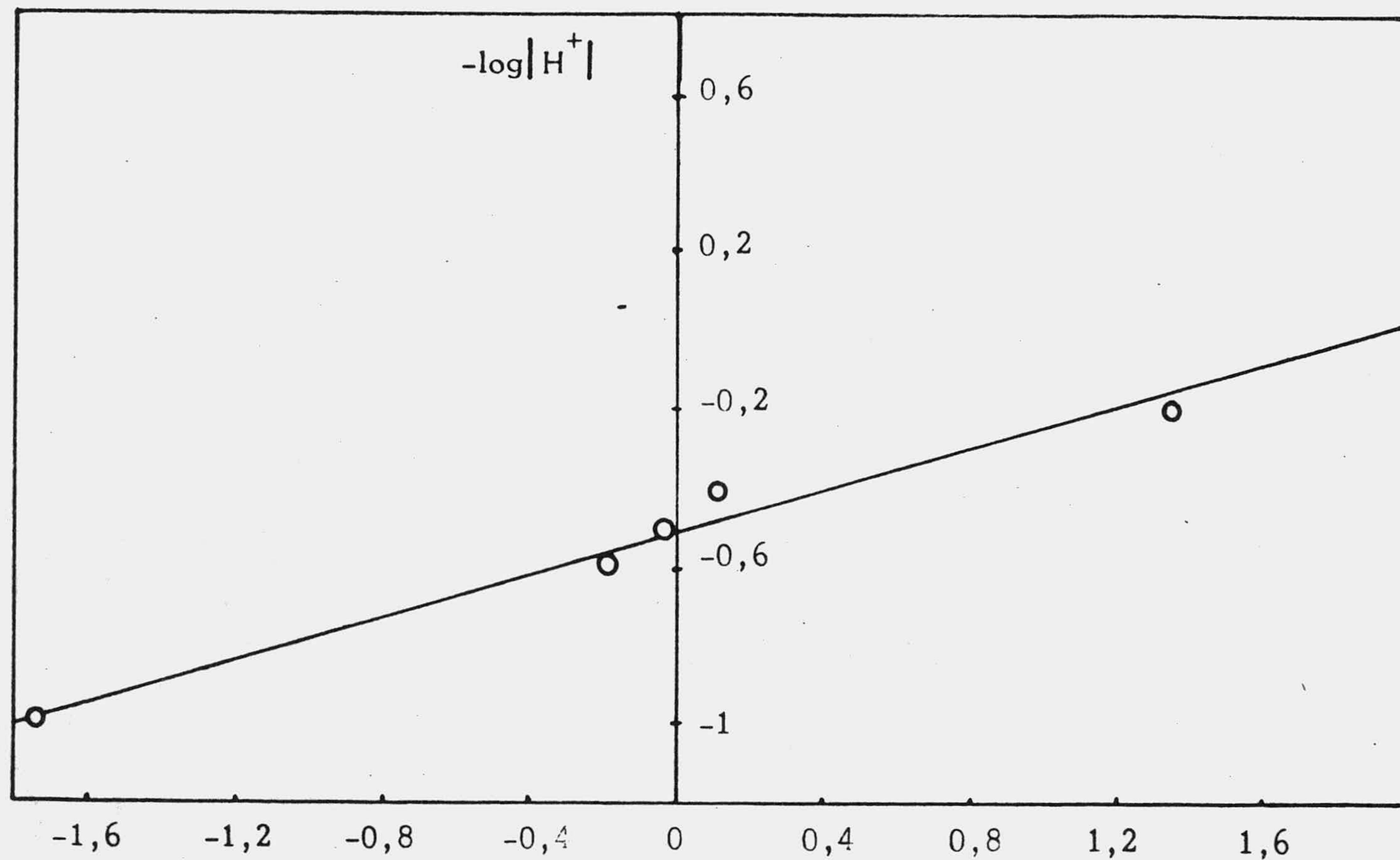
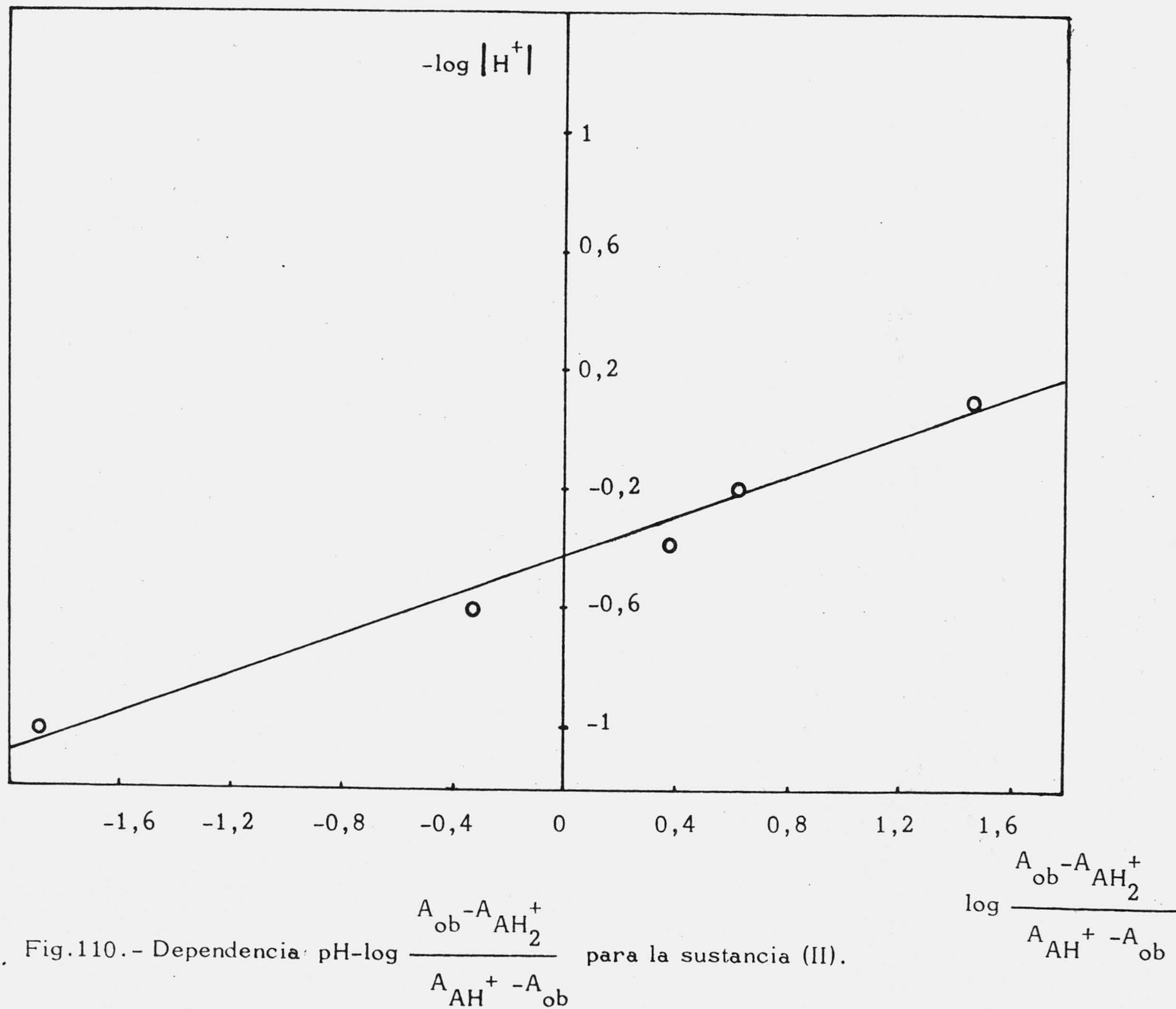


Fig. 109. - Dependencia pH- $\log \frac{A_{ob} - A_{AH_2^+}}{A_{AH^+} - A_{ob}}$  para la sustancia (I)

$$\log \frac{A_{ob} - A_{AH_2^+}}{A_{AH^+} - A_{ob}}$$





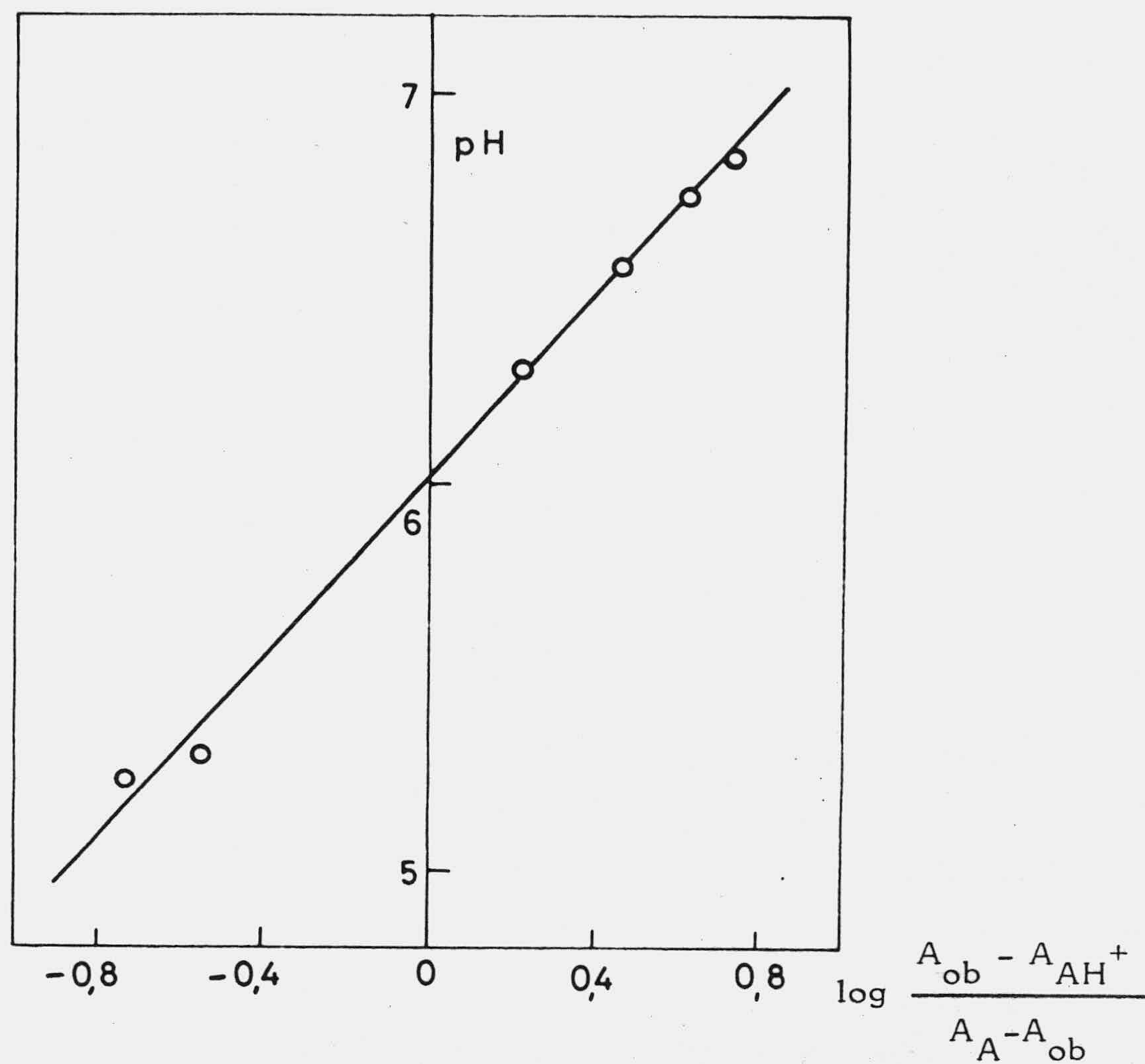


Fig. 111.- Dependencia pH- $\log \frac{A_{ob} - A_{AH^+}}{A_A - A_{ob}}$  para la sustancia (I)

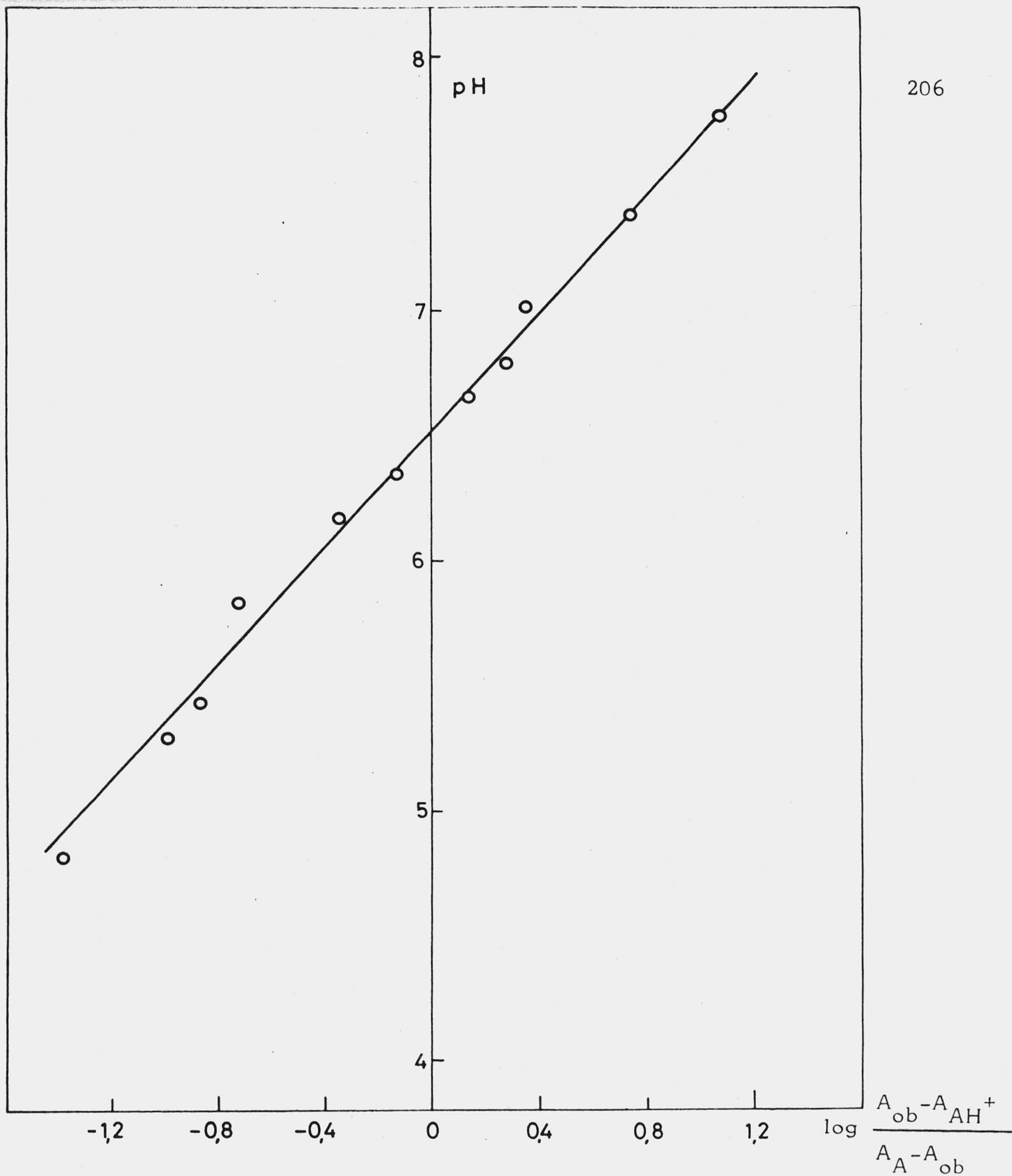


Fig.112 .- Dependecia pH- $\log \frac{A_{ob} - A_{AH^+}}{A_A - A_{ob}}$  para la sustancia (II).

4.2. Polarografía convencional del 2,6-bis(morfolino-4-  
[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metil-amino]-pirimido [5,4d] pi-  
rimidina (I) y del 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d]  
pirimidina, (II).

De conformidad con lo expresado a partir de la pág.39 se ha hecho una descripción polarográfica, por metodología convencional, de la sustancia (I) y desde la pág. 80. de la sustancia (II), que en esencia ha consistido en la observación de las ondas en medios de diferente composición, a pH y temperaturas variables, concentración de sustancia activa distinta y dentro de una zona amplia de presiones de mercurio, todo ello en medio acuoso, aunque en algunas experiencias se han utilizado medios hidroalcohólicos con contenidos en etanol del 8 al 10%. Este estudio tiene un primer objetivo cuyo sentido es puramente descriptivo y propio de cualquier enfoque experimental polarográfico, pero al mismo tiempo puede ser indicativo de la naturaleza de los procesos electródicos.

#### 4.2.1. Polarogramas a diferentes valores de pH.

La observación de la influencia de la concentración protónica del medio se ha realizado en medio acuoso con diferentes disoluciones amortiguadoras, cuya descripción se hace en las pág. 39-61 y 80-86.

Según se puede apreciar en los polarogramas obtenidos con disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en los amortiguadores cítrico-fosfato, fosfato monopotásico-fosfato dipotásico, glicina en cloruro sódico-hidroxido sódico, fig. 5 - 10 que se llaman aquí A-I, A-II y A-III respectivamente, y en amortiguador Britton-Robinson, fig. 11-13, así como en los polarogramas correspondientes a disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de (II) en amortiguador Britton-Robinson, fig. 34 y 35, son dos los pasos de reducción que se presentan en los márgenes de concentración protónica estudiados: 2,35-11,80 y 1,85-11,15, en el caso de la sustancia (I), y 2,13-10,93, en el de la sustancia (II).

Para valores de pH inferiores a 10 la primera onda que presentan las sustancias (I) y (II) en los medios analizados está bien definida, aunque para pH superiores comienza a desdibujarse.

Al modificar la concentración protónica del medio, las intensidades de corriente polarográfica correspondientes a este primer paso de reducción de las sustancias (I) y (II) permanecen prácticamente constantes, hecho que se recoge en las tablas I, II y VIII y en las fig. 18, 20 y 38.

Los valores medios de  $i_d$ , para este primer paso de reducción de cada sustancia y disolución amortiguadora, son los siguientes:

Sustancia	Disoluciones amortiguadoras	$\bar{i}_d (\mu A)$
(I)	A-I, A-II, A-III	0,236
(I)	B-R	0,261
(II)	B-R	0,324

El hecho de que las alturas de la primera onda de las sustancias (I) y (II) se mantengan prácticamente constantes con la variación del pH, indica en primera instancia que este primer paso de reducción está controlado por la difusión (48). Se ratifica además el carácter difusivo del proceso para la sustancia (I) al ser prácticamente independiente la intensidad de corriente respecto a la solución amortiguadora utilizada (48).

El segundo paso de reducción de los dos derivados pirimidopirimidínicos presenta variaciones significativas con el pH en las disoluciones polarografiadas. Así, los valores de las alturas de la segunda onda de la sustancia (I) se mantienen aproximadamente constantes al incrementar el pH de 2,35 a 4,25, tanto en medio cítrico-fosfato como en medio de Britton-Robinson, pero, para valores de pH superiores a 4,40 en ambos medios, los valores de las intensidades polarográficas de este segundo paso de reducción se incrementan considerablemente hasta que, a un pH próximo a 5,60, la altura de la segunda onda aumenta en magnitud unas cuatro veces del valor primitivo. Incrementos sucesivos de pH suponen una disminución progresiva de la intensidad.

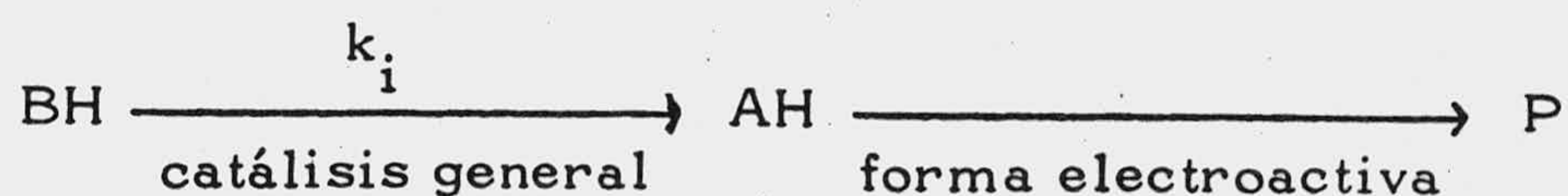
Algo semejante sucede con el segundo paso de reducción de la sustancia (II). La altura de la segunda onda aumenta desde pH 2,13 a 5,82 y, para valores de pH superiores, decrece de nuevo. Estos hechos se han representado en las fig. 19, 21 y 38.

Los valores máximos de intensidad polarográfica del segundo paso de reducción para cada sustancia son los siguientes:

Sustancia	Disoluciones amortiguadoras	$i_{d(2)max}$ ( $\mu A$ )
(I)	A-I, A-II, A-III	1,620 (pH = 5,60)
(I)	B-R	1,620 (pH = 5,40)
(II)	B-R	0,735 (pH = 5,82)

Estos hechos se corresponden con los tipos de reacciones orgánicas que anteceden al proceso electroquímico descritos por Zuman (49), en los que las velocidades de estas reacciones, en la mayoría de los casos, son dependientes del pH y, por consiguiente, las corrientes cinéticas de este tipo cambian con la concentración protónica del medio.

Según este autor la dependencia con el pH de la velocidad de reacción química que gobierna el proceso electroquímico, en la que se produce la forma electroactiva AH a partir de la electroinactiva BH, se debe al tipo de sistemas en los que la velocidad de la reacción química está supeditada a una catálisis general ácido-base, que se puede caracterizar por la ecuación general siguiente:



donde P es el producto resultante.

Para estas reacciones se aprecia un incremento de la corriente cerca de la región ácida-alcalina y la dependencia de la corriente con el pH puede mostrar forma de campana dando un máximo, que es lo que sucede en el presente caso, fig. 19 y 38, o puede poseer la forma de una curva de disociación.

Zuman señala que los ejemplos más estudiados del tipo de la reacción anterior son equilibrios de hidratación-deshidratación y en este sentido se han de destacar los trabajos de Manusek y Zuman (50), Volke (51) y Tirouflet y Laviron (52) que estudian las diferentes velocidades de deshidratación de las formas protonadas y de base libre de derivados de la piridina y de forma similar la del ácido glioxálico y su anión.

Se ha de indicar asimismo la presencia de máximos de primer orden en los polarogramas correspondientes a disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en amortiguadores de fosfato o Britton-Robinson, para valores de pH comprendidos entre 6 y 8, fig. 7, 8 y 12, lo cual no sucede con disoluciones de (II) en Britton-Robinson de la misma concentración.



Es interesante destacar, según la teoría de Stackelberg sobre los máximos polarográficos (53), que el flujo de disolución en torno al electrodo afecta a la carga de la doble capa por el lado de la disolución, de tal forma que a causa de su desplazamiento se produce un aumento de la densidad de carga superficial en la zona hacia la cual se oriente el flujo; ello supone un aumento de energía, que se opondría progresivamente a la continuación del flujo, a menos de existir un mecanismo que elimine dicha acumulación de carga. Este autor admite que a potenciales insuficientes para lograr la polarización de concentración, el propio proceso electrónico nivela el exceso de carga por un aumento o disminución en dicha zona de la velocidad de reacción. Pero a potenciales suficientemente negativos llega a anularse la concentración de despolarizador junto al electrodo, desapareciendo así el mecanismo de compensación y la posibilidad de flujo en la interfase. Cuando esto ocurre, tanto el espesor de la capa de difusión como la magnitud de la corriente son las que corresponden al estado ordinario de polarización de concentración polarográfica y la corriente desciende más o menos bruscamente al valor correspondiente de difusión normal.

En el mismo orden de cosas, y para las dos sustancias, las intensidades polarográficas del segundo paso de reducción, en el margen de pH analizado, son mayores que las correspondientes al primero y asimismo los valores de las alturas de la primera onda de la sustancia (II) son superiores a los correspondientes de la sustancia (I).

La variación de los potenciales de semionda con el pH para disoluciones de la sustancia (I) en los medios que se indican en las tablas I y II muestran que un aumento de pH supone un incremento en sentido creciente negativo de los potenciales de semionda de los dos pasos de reducción que se presentan. La dependencia entre estos parámetros es lineal para el primer paso de reducción y las rectas obtenidas, que se han representado en las figuras 14 y 15, responden respectivamente a las ecuaciones:

$$-E_{\frac{1}{2}} = -0,319 - 0,079 \text{ pH} \quad (r^2 = 0,997)$$

$$-E_{\frac{1}{2}} = -0,351 - 0,077 \text{ pH} \quad (r^2 = 0,997)$$

La linealidad es buena ya que los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) son muy próximos a la unidad

En el caso de la sustancia (II) en medio Britton-Robinson, un incremento de pH supone asimismo un aumento en sentido creciente negativo de los potenciales de semionda correspondientes a los dos pasos de reducción que se presentan.

Para la primera onda la dependencia  $E_{\frac{1}{2}} - \text{pH}$ , fig. 36 es lineal y la recta obtenida responde a la ecuación:

$$-E_{\frac{1}{2}} = -0,307 - 0,075 \text{ pH} \quad (r^2 = 0,999)$$

Las consideraciones que se pueden efectuar al analizar los datos experimentales obtenidos en el estudio de los potenciales de semionda, para distintos valores de pH en el caso del segundo paso de reducción para las sustancias (I) y (II), no son tan sencillos como en el primer paso.

En la segunda etapa de reducción de la sustancia (I), la dependencia  $E_{\frac{1}{2}}-\text{pH}$ , fig. 16 y 17, puede suponerse en función de dos tramos lineales con un punto de intersección que da en el eje de pH un valor de pK (54) (55). En nuestro caso 5,66 (medios A-I, A-II y A-III) y 5,65 (medio Britton-Robinson).

Para el primer tramo lineal existe una variación de 87 mV por unidad de pH y para el segundo 60 mV en medio (A-I, A-II, A-III) y, en el caso del medio B-R, al primer tramo le corresponde una variación de 83 mV y al segundo de 54 mV por unidad de pH.

Estos resultados son coincidentes con las representaciones de  $i_{d(2)}-\text{pH}$ , fig. 19 y 21, en las que las curvas en forma de campana obtenidas dan un valor máximo de intensidad a pH 5,60 y 5,40 para los medios (A-I, A-II, A-III) y B-R respectivamente, pág. 59 y 61.

En el mismo orden de cosas al estudiar la dependencia  $E_{\frac{1}{2}}-\text{pH}$ , correspondiente al segundo paso de reducción de la sustancia (II), se pueden considerar asimismo dos tramos lineales cuyo punto de intersección da en este caso un valor de pK de 5,62, fig. 37.

Para el primer tramo lineal existe una variación de 83 mV por unidad de pH y para el segundo de 51 mV. Ahora en la dependencia  $i_{d(2)}-\text{pH}$ , fig. 38, el valor máximo de corriente se obtiene para un pH de 5,82, aproximadamente.

De otra parte, las dependencias  $E_{\frac{1}{2}}-\text{pH}$  para el segundo paso de reducción de la sustancia (I) en los medios ya indicados, fig. 16 bis, pueden considerarse también como dos tramos rectos unidos por una tercera sección lineal, de acuerdo con los resultados que describe Mairanovskii (56) para las dependencias  $E_{\frac{1}{2}}-\text{pH}$  del tetrametilpiperidona N-óxido y tetrametilpiperidina N-óxido en medios de citrato-fosfato y de boratos.

Mairanovskii señala que la reducción de los radicales N-óxidos está complicada por factores cinéticos que parecen debidos a la incompleta reversibilidad de la etapa electroquímica.

En el mismo orden de cosas Person y Laviron (57) estudian las variaciones  $E_{\frac{1}{2}}-\text{pH}$  del nitro-4-imidazol y nitro-5-imidazol, así como sus derivados metilados, obteniendo dos tramos rectos para valores de pH inferiores a 6 y superiores a 10, y para el margen de pH comprendido entre 6 y 10 obtienen una curva de puntos experimentales semejante a lo que en este caso sucede para un pH próximo a 6. Person y Laviron señalan que los valores experimentales de  $E_{\frac{1}{2}}$  son anormales entre los pH 6 y 10 y que se debe admitir en esta zona de pH una aceleración de la reacción electroquímica que tiene como consecuencia un desplazamiento de la onda

hacia potenciales positivos. Indican asimismo estos autores que esta aceleración es atribuible al producto de la reacción electroquímica, que adsorbiéndose, forma una película en la superficie del electrodo.

En la situación considerada, como se ha indicado, los valores anormales de  $E_{\frac{1}{2}}$  se presentan para valores de pH próximos a 6 y este hecho está en buen acuerdo con los resultados que ya se comentaron respecto a la dependencia de la intensidad de corriente polarográfica con el pH.

Asimismo Person y Laviron indican, al estudiar las curvas  $i-t$  a distintos potenciales de pie de onda, que curvas análogas se presentan cuando aparecen fenómenos de catálisis o a continuación de un aumento de pH en la interfase electrodo-disolución y en los fenómenos de aceleración de la reacción por formación de una película de sustancia extraña.

En cuanto al segundo paso de reducción de la sustancia (II) en medio B-R, ya se ha indicado que el resultado de la dependencia  $E_{\frac{1}{2}}-pH$  puede interpretarse como la intersección de dos tramos rectos que dan lugar a la obtención de un pK polarográfico. Sin embargo también se puede deducir que esta dependencia responde a una curva, que con el incremento del pH a partir de valores mayores que 6, fig. 37, se hace menos pronunciada.

Degrad y Laviron (58) obtienen, del estudio de la dependencia  $E_{\frac{1}{2}}-pH$  para el cloruro de tienil-2-mercurio y cloruro y acetato de piridil-3-mercurio, una dependencia lineal para el primer paso de reducción y para el segundo una curva en for-

ma de campana poco pronunciada semejante a la que se muestra en la referida fig. 37 . Estos autores interpretan estos hechos como debidos a fenómenos de autoinhibición ligados al acúmulo del producto final del primer estado de reducción en las proximidades del extremo del capilar, señalando que fenómenos semejantes se observan en los procesos de autocatálisis.

En todo caso existe una variación de los potenciales de semionda, con el incremento del pH, hacia potenciales crecientes negativos, menos pronunciada a partir de pH 6 para el segundo paso de reducción de la sustancia (II) que la que presenta el segundo paso de reducción de la sustancia (I). Estos hechos parecen concordantes con los expresados en la dependencia de los valores de intensidad de corriente polarográfica con el pH del medio y que, también para el segundo paso de reducción de la sustancia (II), la curva obtenida es menos pronunciada que para la misma dependencia en el caso de la sustancia (I).

En lo descrito precedentemente, apartado 4.2.1., se ha de señalar un comportamiento semejante de los dos derivados pirimidopirimidínicos con el descrito por Smith y Elving para la purina (22). Estos autores indican dos pasos de reducción para la purina con valores de pendientes en la representación  $E_{\frac{1}{2}}-\text{pH}$  de 83 mV por unidad de pH para el primero y 80 mV para el segundo; valores semejantes a los que se han descrito en este apartado.

Smith y Elving (22) señalan un efecto catalítico para la adenina y purina, en el que están implicados los iones hidrógeno, al existir un incremento hacia potenciales más negativos cuando aumenta el pH,

En las fig. 113-125 y 126-137 se muestran las representaciones de  $\tau$  correspondientes a los datos de las tablas XLVI-LVIII y LXI-LXXII de disoluciones de (I) y (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en Britton-Robinson a distintos valores de pH. En todos los casos resultan líneas rectas de las que se han calculado el producto  $n \alpha$ .

En las tablas LIX-LX y LXXIII-LXXIV se recogen las ecuaciones de las rectas obtenidas para los valores de pH estudiados. Los coeficientes de determinación son muy próximos a la unidad lo que determina una buena linealidad en todos los casos.

TABLA XLVI

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 1,85. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,255 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math> (<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,4625	0,030	0,225	0,133	-0,875
0,4725	0,060	0,195	0,307	-0,511
0,4775	0,090	0,165	0,545	-0,263
0,4850	0,120	0,135	0,888	-0,051
0,4900	0,150	0,105	1,428	0,154
0,4950	0,180	0,075	2,399	0,380

2ª Onda  $i_d = 0,49 \mu A$

1,0750	0,097	0,392	0,248	-0,604
1,0800	0,127	0,362	0,351	-0,453
1,0875	0,157	0,332	0,473	-0,324
1,0925	0,187	0,302	0,619	-0,207
1,0975	0,217	0,272	0,798	-0,097
1,1025	0,247	0,242	1,020	0,008
1,1075	0,277	0,212	1,305	0,115
1,1125	0,307	0,182	1,684	0,226
1,1175	0,337	0,152	2,213	0,345



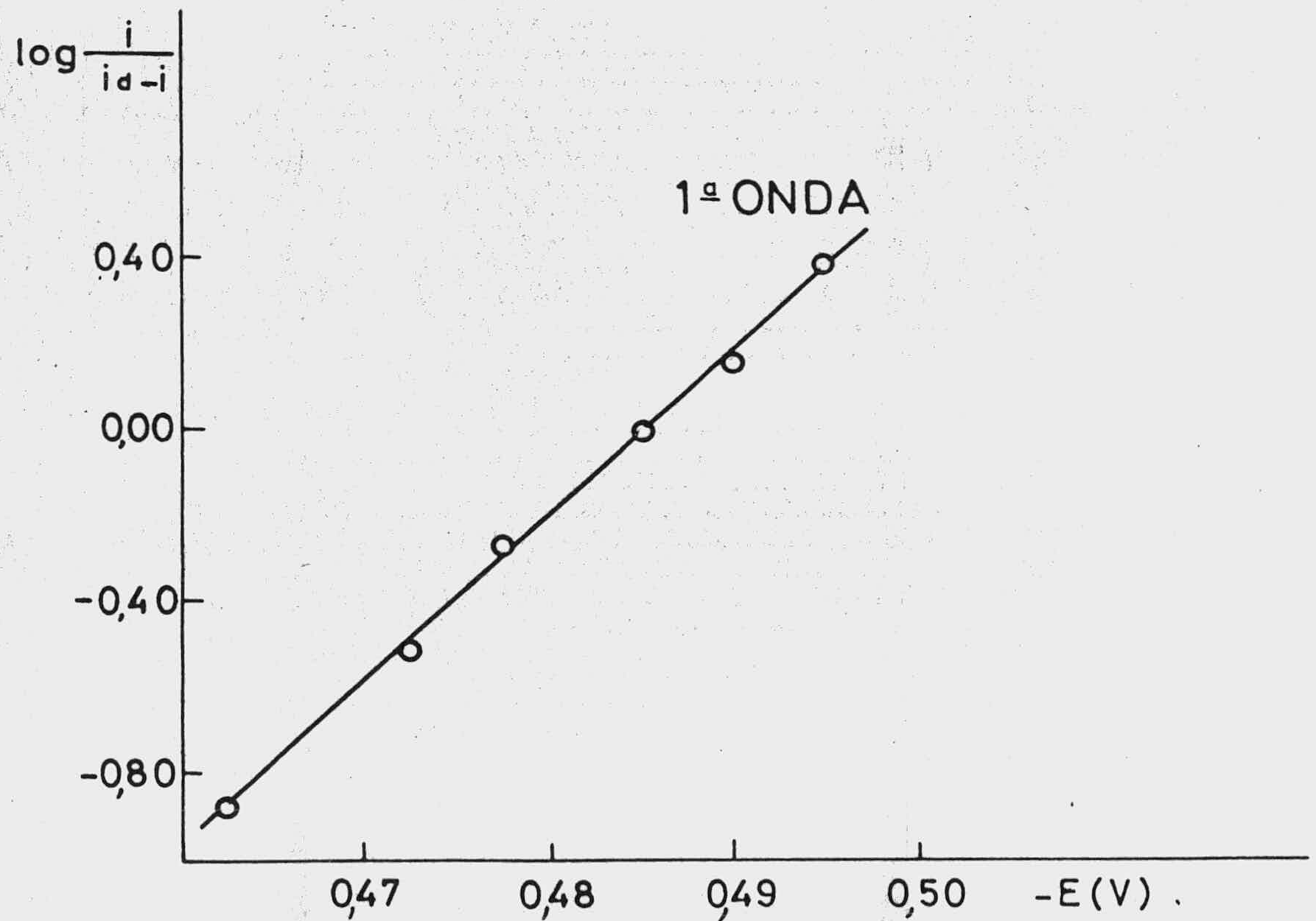
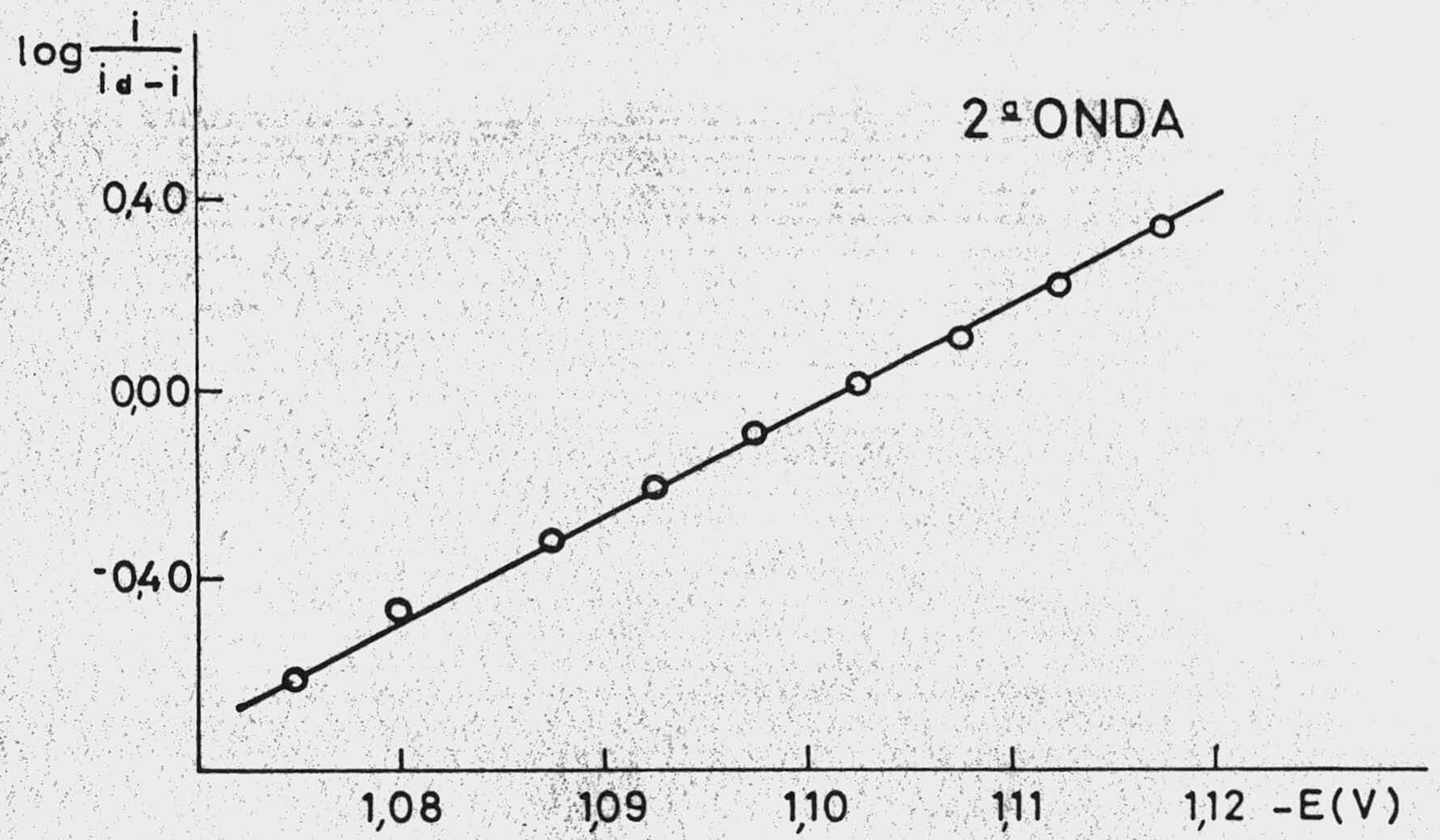


Fig. 113.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla XLVI.

TABLA XLVII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 2. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,240 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,4825	0,037	0,202	0,185	-0,732
0,4925	0,067	0,172	0,391	-0,407
0,5000	0,097	0,142	0,684	-0,164
0,5075	0,127	0,112	1,133	0,054
0,5150	0,157	0,082	1,909	0,280
0,5225	0,187	0,052	3,571	0,552

2ª Onda  $i_d = 0,500 \mu A$

1,1000	0,120	0,380	0,315	-0,500
1,1050	0,150	0,350	0,428	-0,367
1,1125	0,180	0,320	0,562	-0,249
1,1150	0,210	0,290	0,724	-0,140
1,1200	0,240	0,260	0,923	-0,034
1,1250	0,270	0,230	1,173	0,069
1,1325	0,300	0,200	1,500	0,176
1,1350	0,330	0,170	1,941	0,288
1,1425	0,360	0,140	2,571	0,410
1,1475	0,390	0,110	3,545	0,549

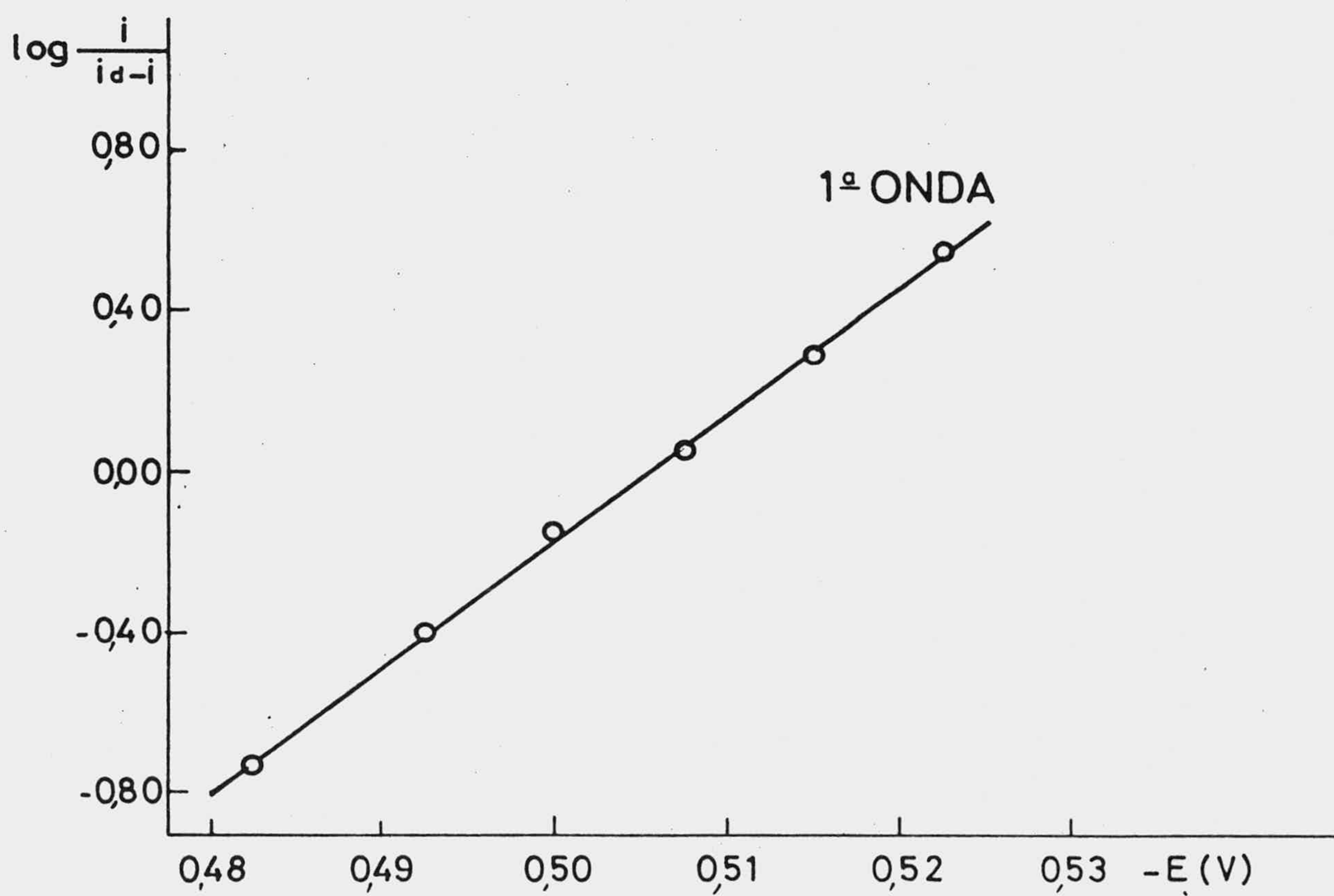
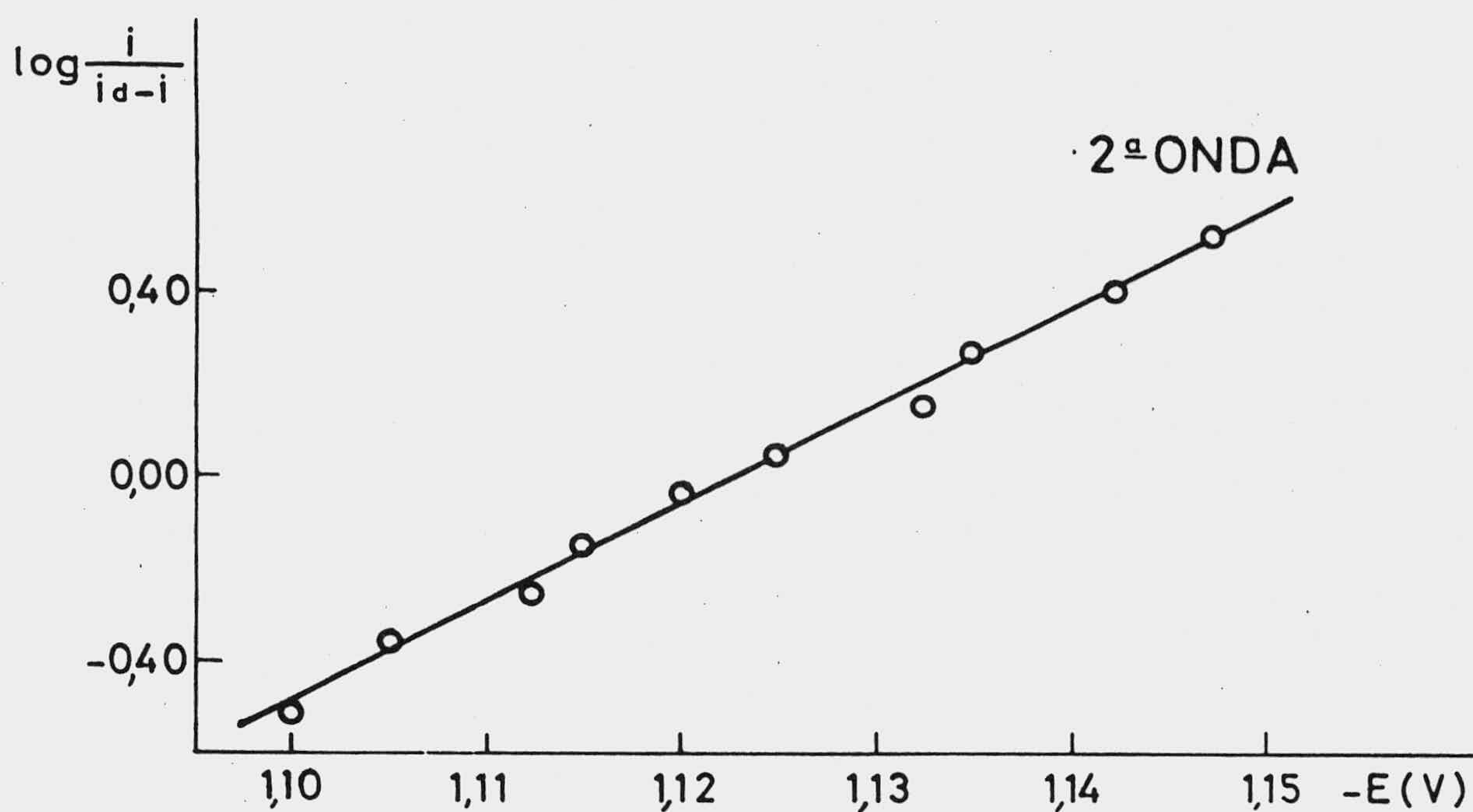


Fig. 114.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla XLVII.

TABLA XLVIII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 2,20. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,240 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,4975	0,037	0,202	0,185	-0,732
0,5075	0,067	0,172	0,391	-0,407
0,5150	0,097	0,142	0,684	-0,164
0,5225	0,127	0,112	1,133	0,054
0,5325	0,157	0,082	1,909	0,280
0,5400	0,187	0,052	3,571	0,552

2ª Onda  $i_d = 0,520 \mu A$

1,1000	0,090	0,430	0,209	-0,679
1,1100	0,120	0,400	0,300	-0,522
1,1175	0,150	0,370	0,405	-0,392
1,1225	0,180	0,340	0,529	-0,276
1,1275	0,210	0,310	0,677	-0,169
1,1350	0,240	0,280	0,857	-0,066
1,1400	0,270	0,250	1,080	0,033
1,1475	0,300	0,220	1,363	0,134
1,1525	0,330	0,190	1,736	0,239
1,1575	0,360	0,160	2,250	0,352
1,1650	0,390	0,130	3,000	0,477

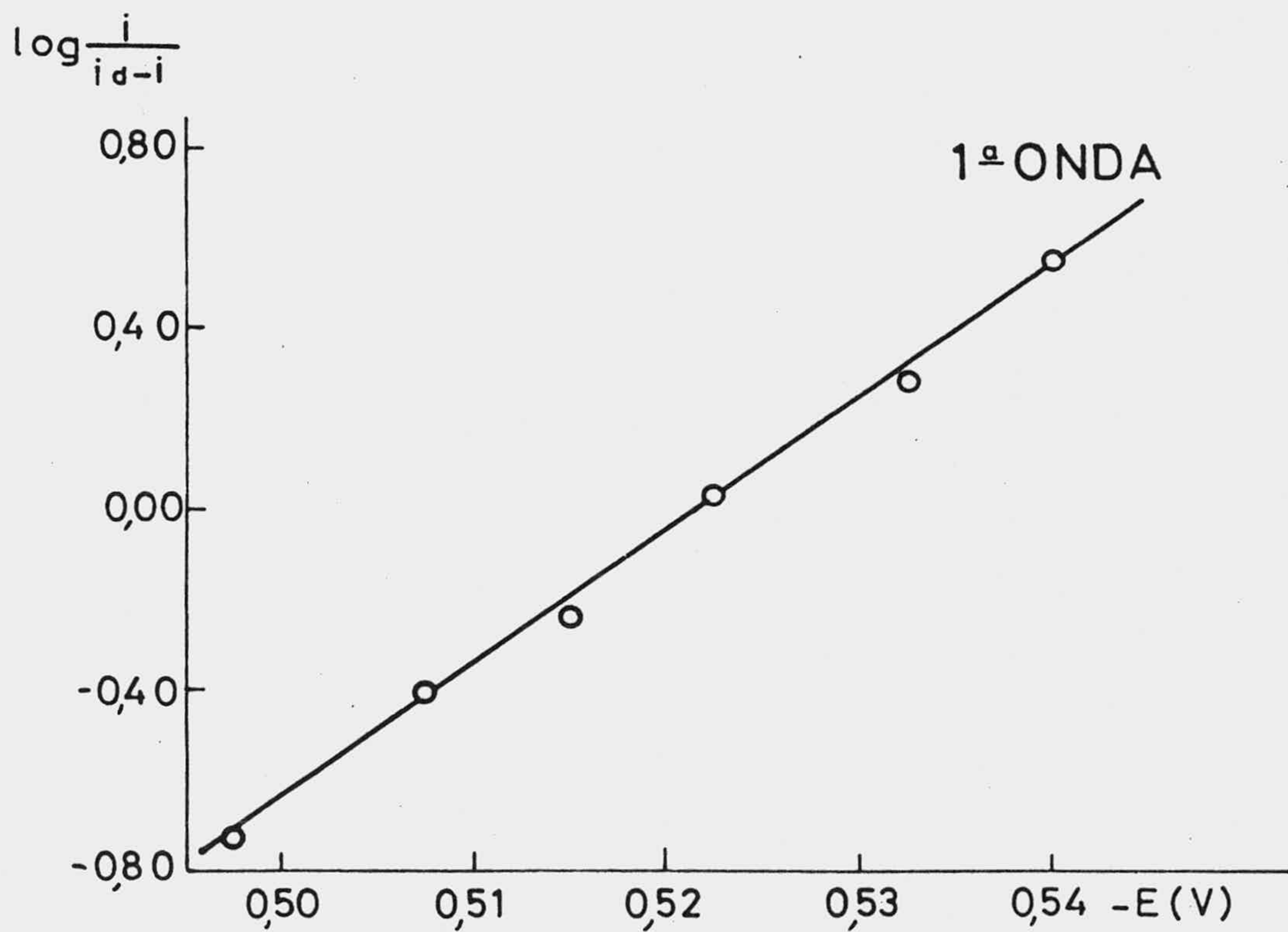
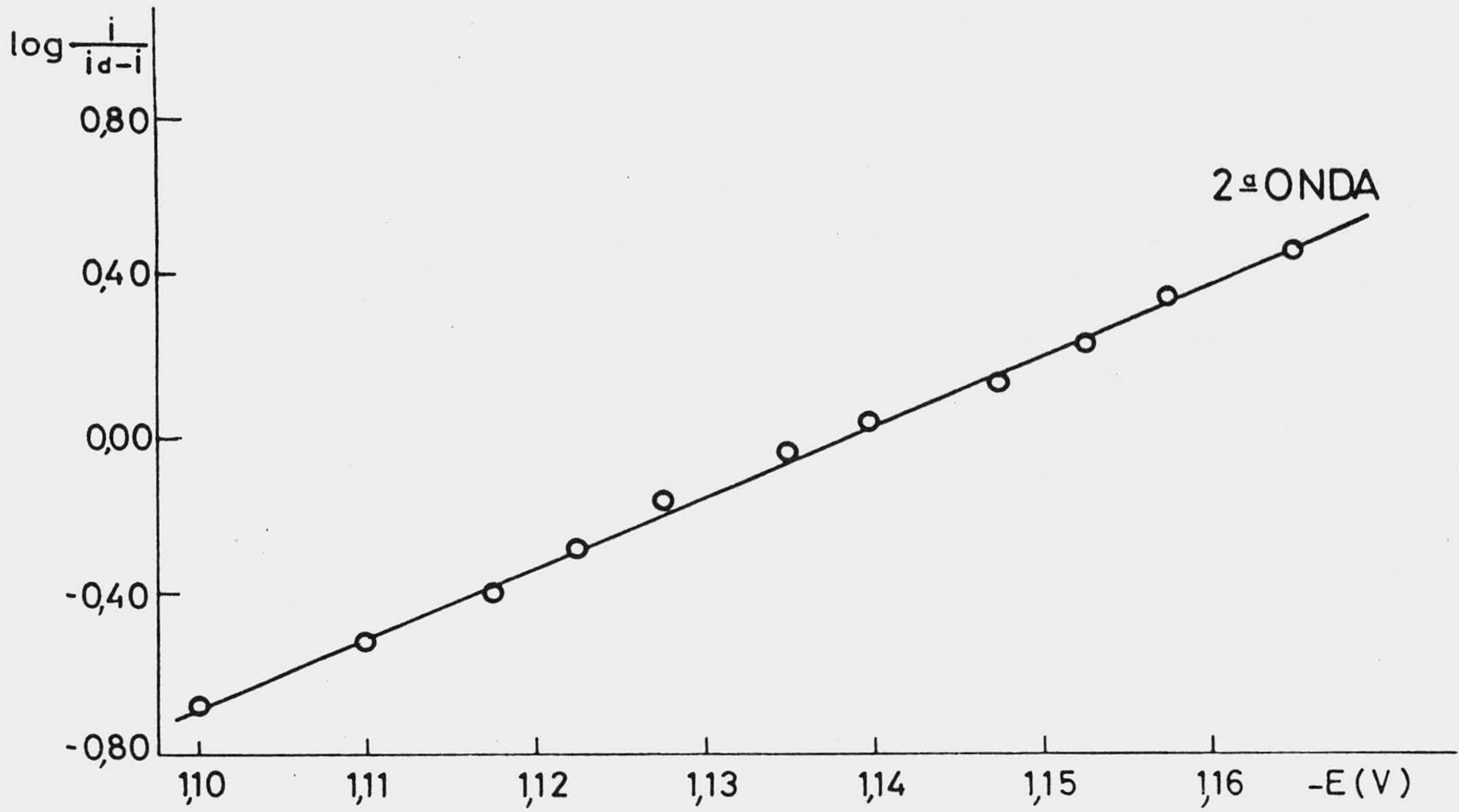


Fig. 115.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla XLVIII.

TABLA XLIX

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 2,60. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,225 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,5200	0,052	0,172	0,304	-0,516
0,5325	0,082	0,142	0,578	-0,237
0,5375	0,112	0,112	1,000	0,000
0,5475	0,142	0,082	1,727	0,237
0,5550	0,172	0,052	3,285	0,516
0,5700	0,202	0,022	9,000	0,954

2ª Onda  $i_d = 0,375 \mu A$

1,1325	0,090	0,285	0,315	-0,500
1,1425	0,120	0,255	0,470	-0,327
1,1475	0,150	0,225	0,666	-0,176
1,1550	0,180	0,195	0,923	-0,034
1,1625	0,210	0,165	1,272	0,104
1,1675	0,240	0,135	1,777	0,249
1,1750	0,270	0,105	2,571	0,410

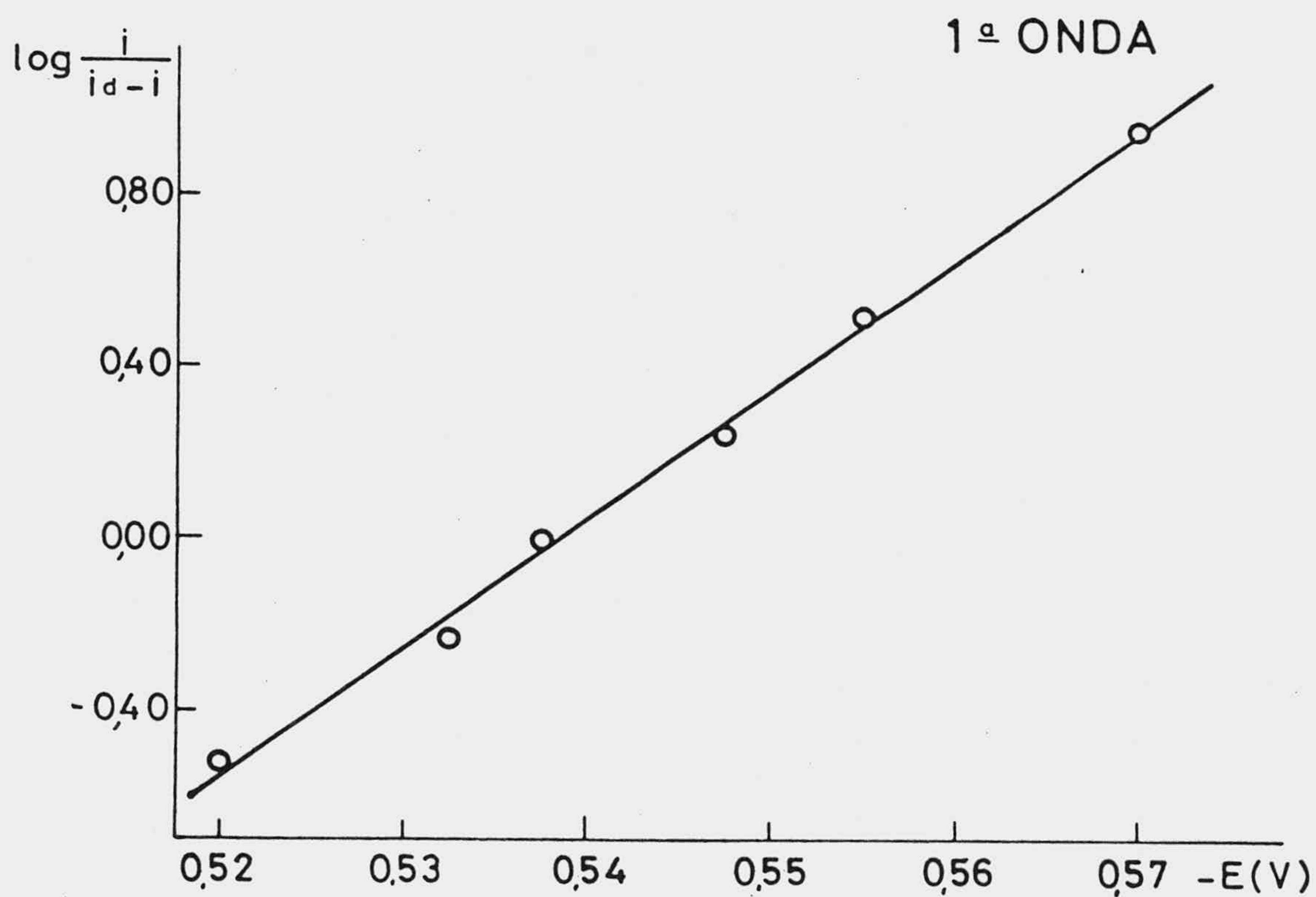
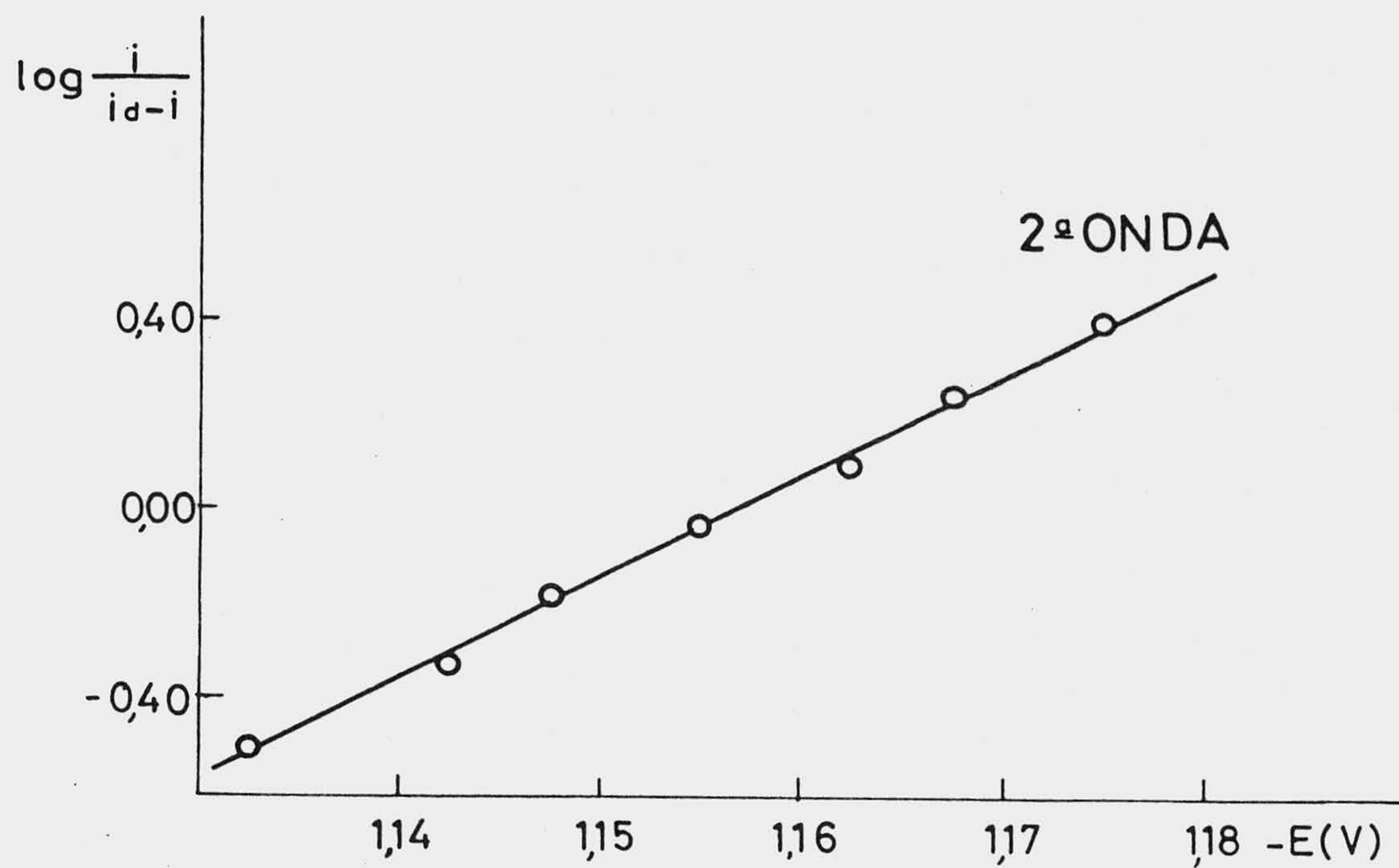


Fig.116.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla XLIX.

TABLA L

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 3,00. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,240 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,5550	0,037	0,202	0,185	-0,732
0,5675	0,067	0,172	0,391	-0,407
0,5750	0,097	0,142	0,684	-0,164
0,5850	0,127	0,112	1,133	0,054
0,5925	0,157	0,082	1,909	0,280
0,6025	0,187	0,052	3,571	0,552

2ª Onda  $i_d = 0,450 \mu A$

1,1500	0,075	0,375	0,200	-0,698
1,1600	0,105	0,345	0,304	-0,516
1,1700	0,135	0,315	0,428	-0,367
1,1750	0,165	0,285	0,578	-0,237
1,1825	0,195	0,255	0,764	-0,116
1,1900	0,225	0,225	1,000	0,000
1,1975	0,255	0,195	1,307	0,116
1,2025	0,285	0,165	1,727	0,237
1,2100	0,315	0,135	2,333	0,367



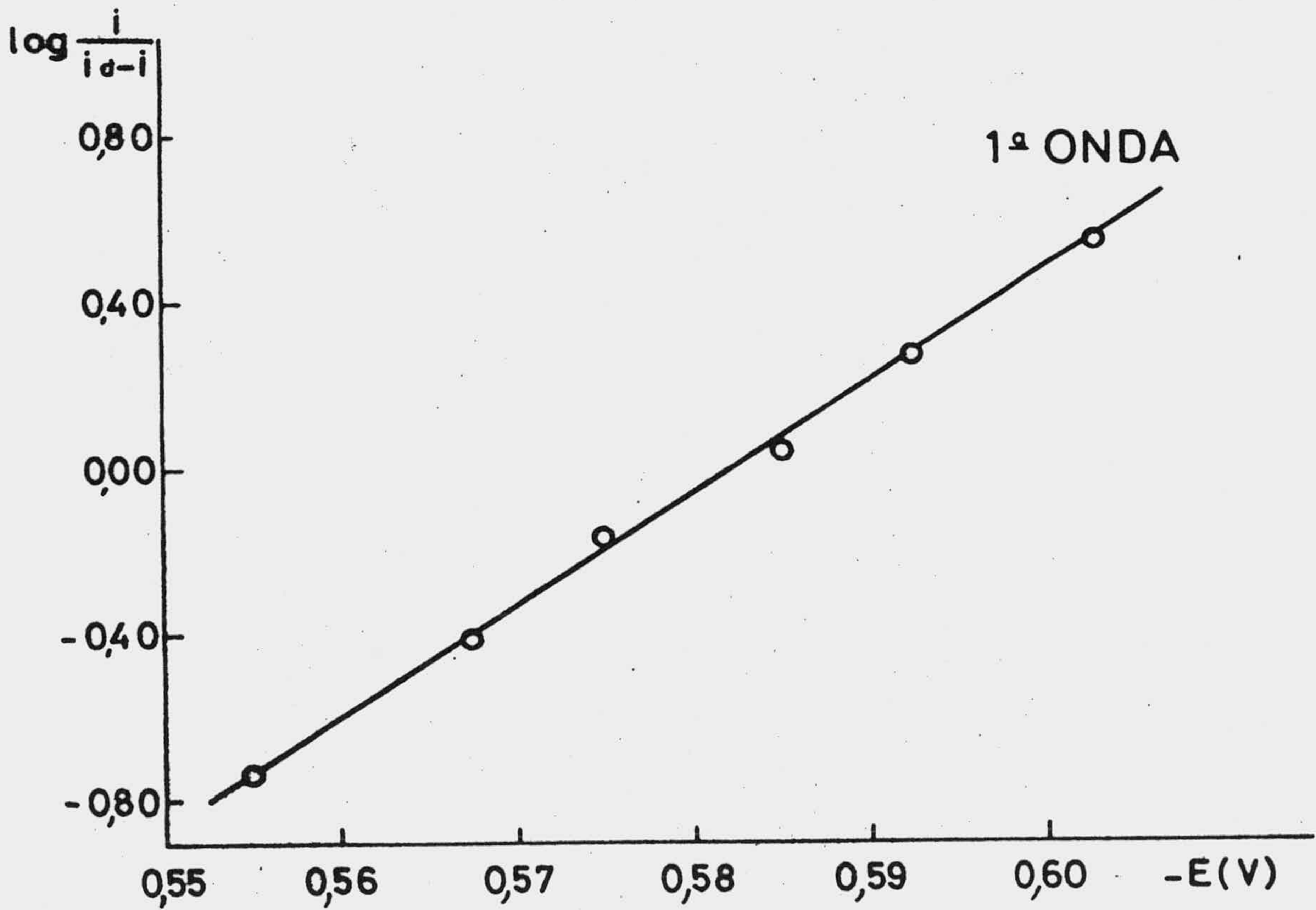
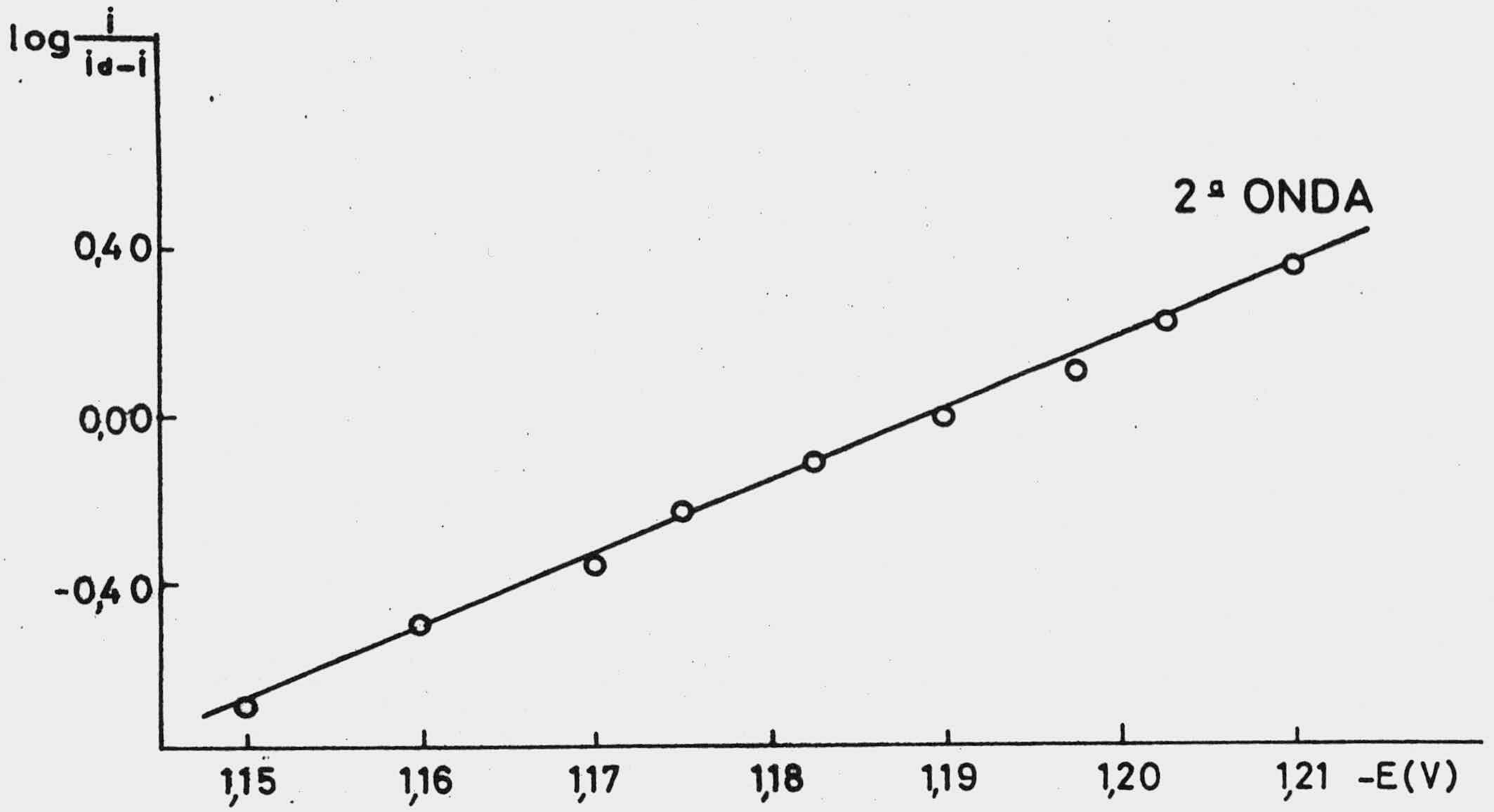


Fig.117.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla L.

TABLA LI

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 3,80. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,255 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,6225	0,052	0,202	0,259	-0,586
0,6325	0,082	0,172	0,478	-0,320
0,6400	0,112	0,142	0,789	-0,102
0,6475	0,142	0,112	1,266	0,102
0,6550	0,172	0,082	2,090	0,320
0,6650	0,202	0,052	3,857	0,586

2ª Onda  $i_d = 0,435 \mu A$

1,2200	0,097	0,337	0,288	-0,539
1,2250	0,127	0,307	0,414	-0,382
1,2350	0,157	0,277	0,567	-0,245
1,2425	0,187	0,247	0,757	-0,120
1,2500	0,217	0,217	1,000	0,000
1,2550	0,247	0,187	1,319	0,120
1,2625	0,277	0,157	1,761	0,245
1,2700	0,307	0,127	2,411	0,382
1,2800	0,337	0,097	3,461	0,539

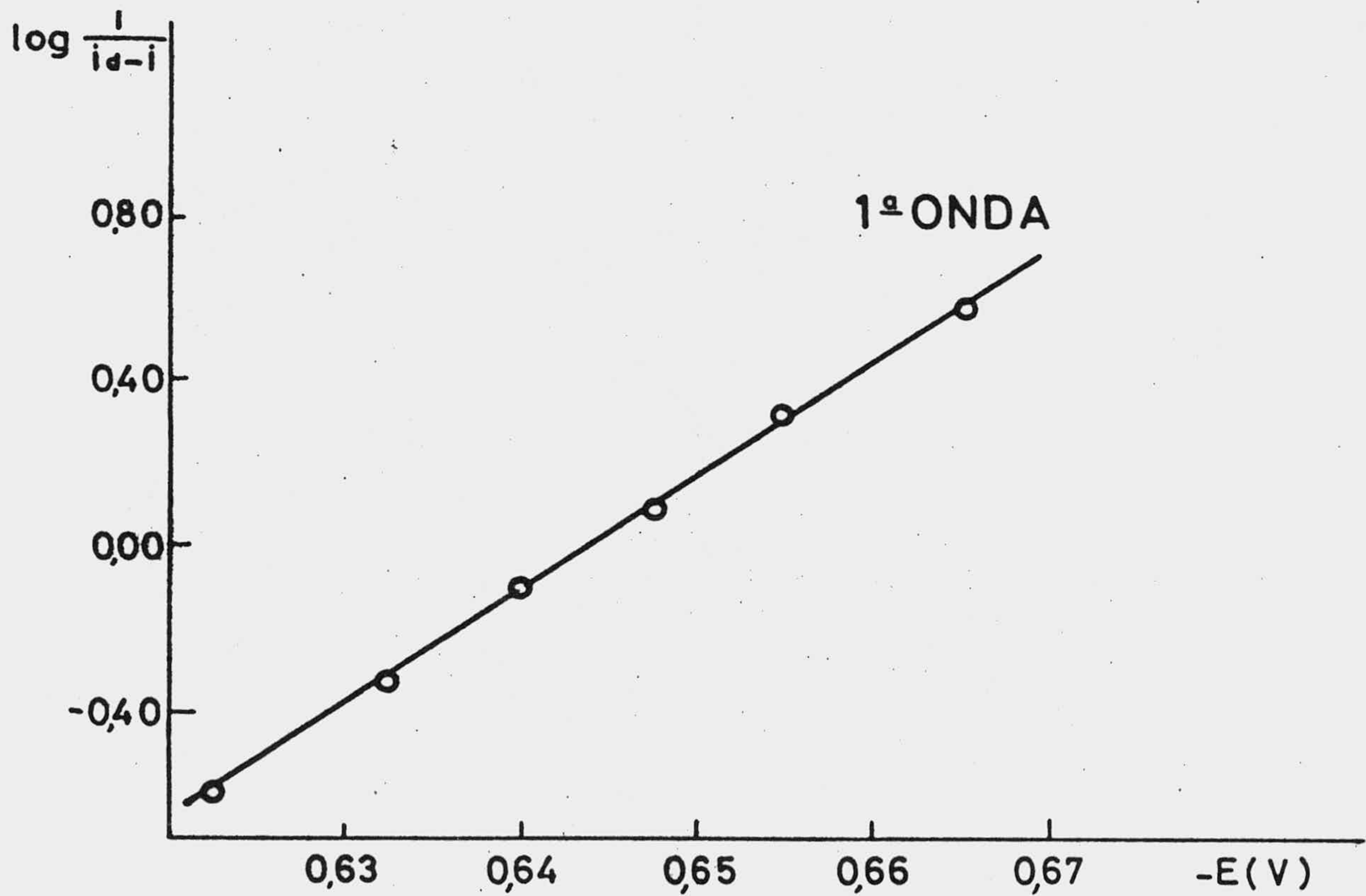
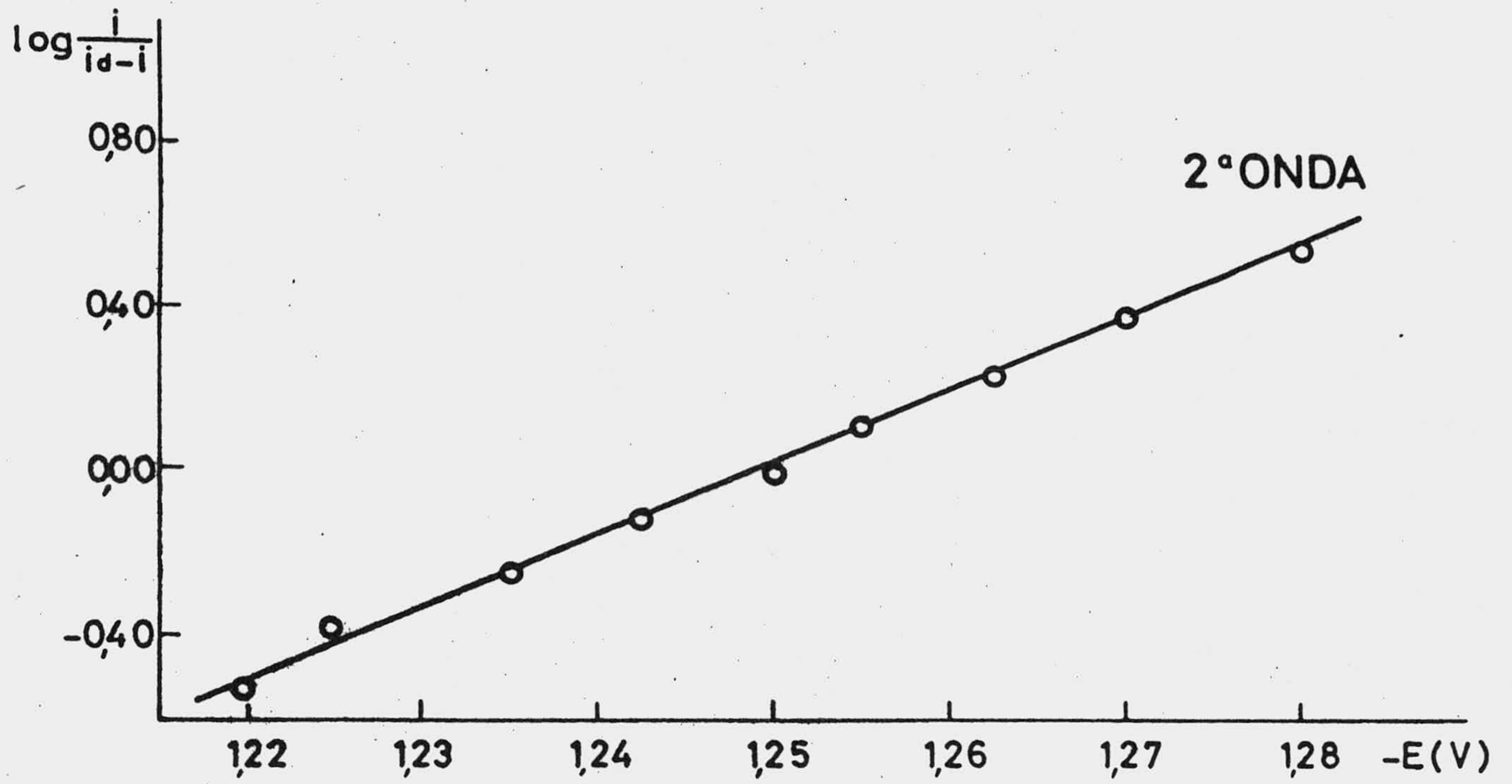


Fig. 118.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LI.

TABLA LII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 4,25. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,255 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math> (<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,6625	0,045	0,210	0,214	-0,669
0,6725	0,075	0,180	0,416	-0,380
0,6800	0,105	0,150	0,699	-0,154
0,6900	0,135	0,120	1,124	0,051
0,6975	0,165	0,090	1,833	0,263
0,7050	0,195	0,060	3,249	0,511

2ª Onda  $i_d = 0,450 \mu A$

1,2500	0,097	0,352	0,276	-0,558
1,2600	0,127	0,322	0,395	-0,403
1,2650	0,157	0,292	0,538	-0,268
1,2750	0,187	0,262	0,714	-0,146
1,2800	0,217	0,232	0,935	-0,028
1,2900	0,247	0,202	1,222	0,087
1,2950	0,277	0,172	1,608	0,206
1,3025	0,307	0,142	2,157	0,334

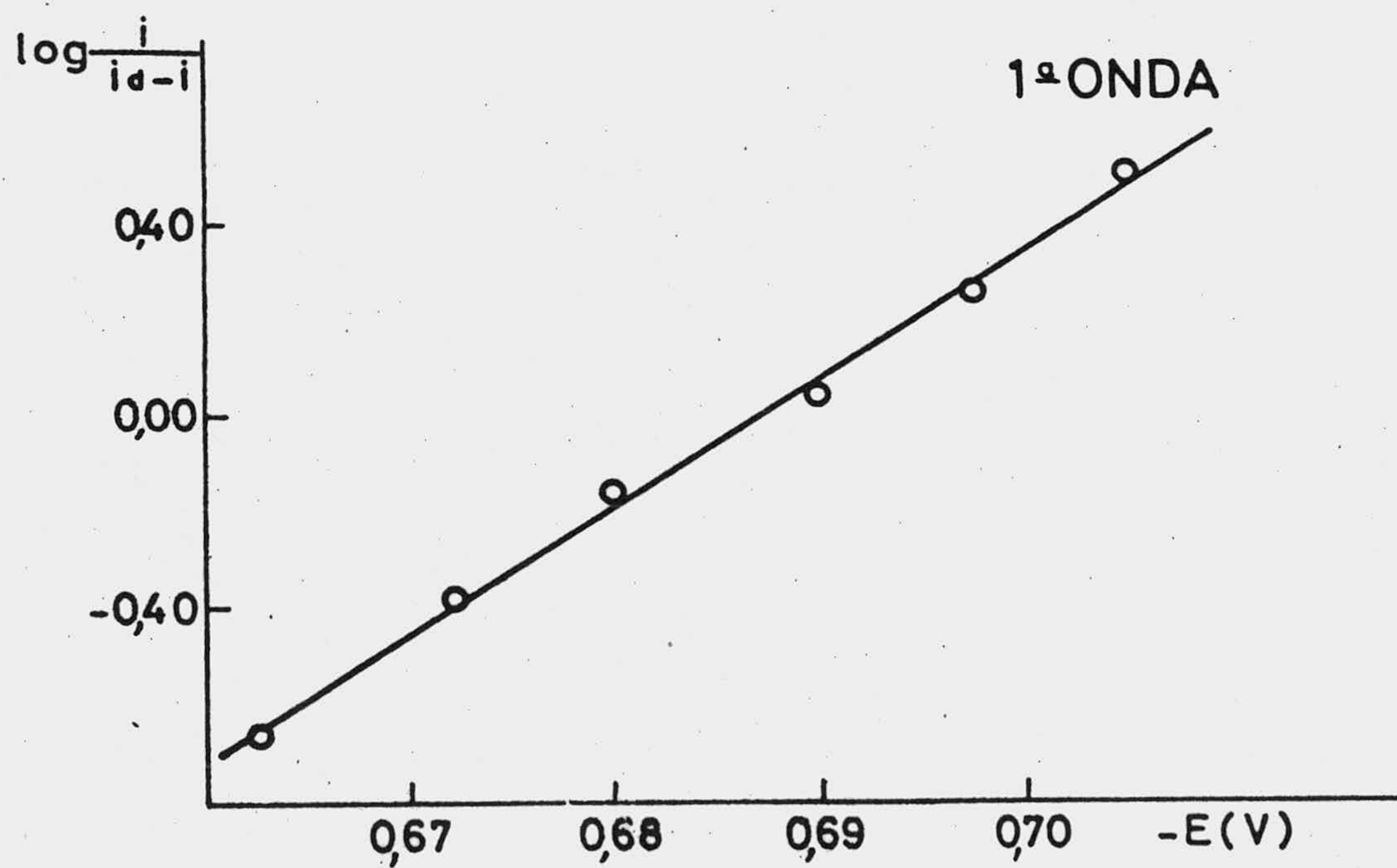
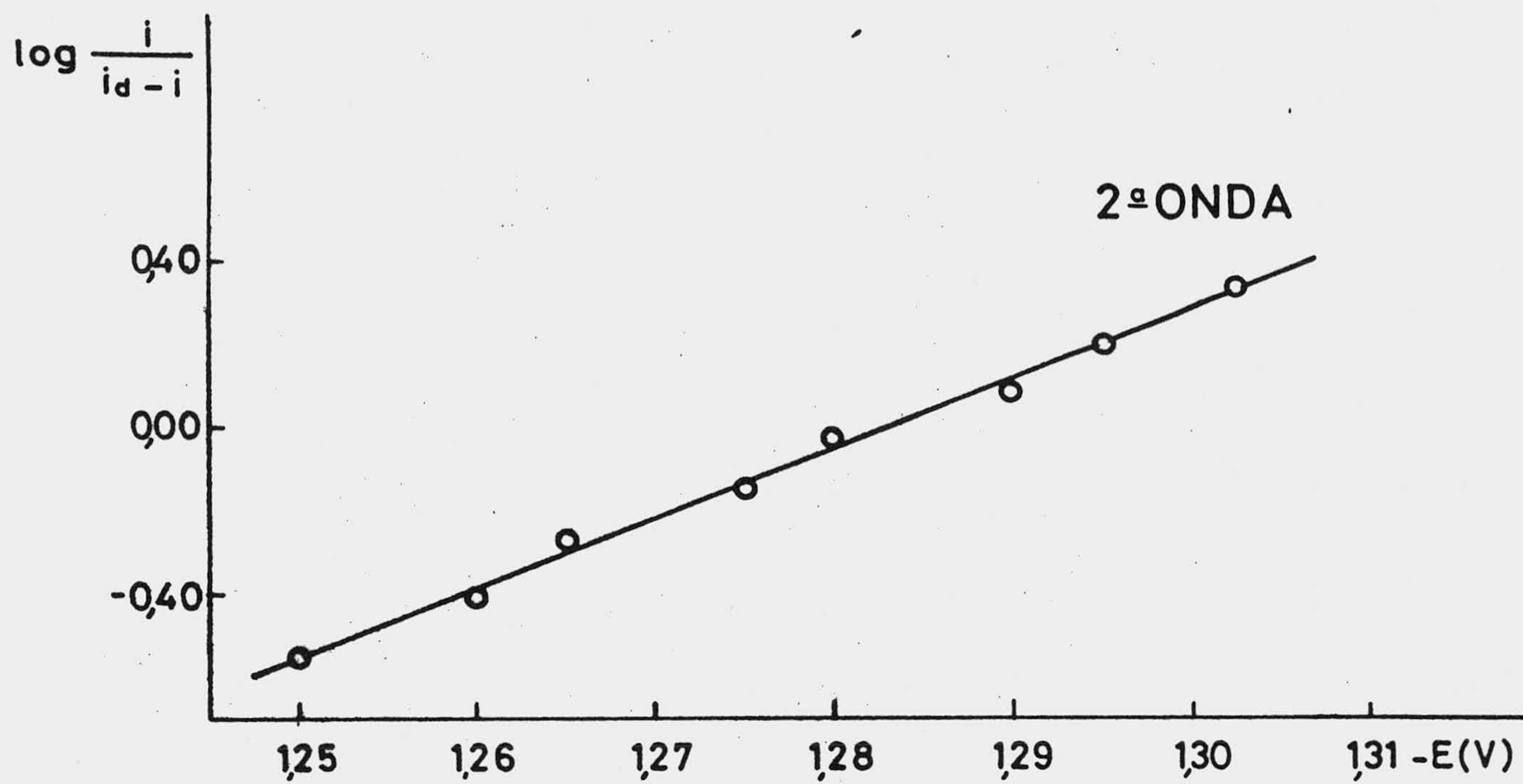


Fig.119 .- Representación de Tomes obtenidas con los datos de la tabla LII.

TABLA LIII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 5,4. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,255 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(μA)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,7325	0,037	0,217	0,172	-0,763
0,7475	0,067	0,187	0,359	-0,443
0,7575	0,097	0,157	0,619	-0,208
0,7650	0,127	0,127	1,000	0,000
0,7725	0,157	0,097	1,615	0,208
0,7825	0,187	0,067	2,777	0,443

2ª Onda  $i_d = 1,620 \mu A$

1,3325	0,150	1,470	0,102	-0,991
1,3425	0,180	1,440	0,124	-0,903
1,3475	0,210	1,410	0,148	-0,827
1,3500	0,240	1,380	0,173	-0,759
1,3575	0,270	1,350	0,200	-0,698
1,3600	0,300	1,320	0,227	-0,643
1,3625	0,330	1,290	0,255	-0,592
1,3700	0,360	1,260	0,285	-0,544
1,3725	0,390	1,230	0,317	-0,498
1,3750	0,420	1,200	0,349	-0,455
1,3775	0,450	1,170	0,384	-0,414
1,3825	0,480	1,140	0,421	-0,375

2ª Onda  $i_d = 1,620 \mu\text{A}$  (continuación)

1,3850	0,510	1,110	0,459	-0,337
1,3875	0,540	1,080	0,500	-0,301
1,3925	0,570	1,050	0,542	-0,265
1,3950	0,600	1,020	0,588	-0,230
1,4000	0,630	0,990	0,636	-0,196
1,4025	0,660	0,960	0,687	-0,162
1,4050	0,690	0,930	0,741	-0,129
1,4075	0,720	0,900	0,800	-0,096
1,4100	0,750	0,870	0,862	-0,064
1,4125	0,780	0,840	0,928	-0,032
1,4175	0,810	0,810	1,000	0,000
1,4200	0,840	0,780	1,076	0,032
1,4225	0,870	0,750	1,160	0,064
1,4250	0,900	0,720	1,250	0,096
1,4275	0,930	0,690	1,347	0,129
1,4300	0,960	0,660	1,454	0,162
1,4325	0,990	0,630	1,571	0,196
1,4350	1,020	0,600	1,700	0,230
1,4375	1,050	0,570	1,842	0,265
1,4400	1,080	0,540	2,000	0,301
1,4425	1,110	0,510	2,176	0,337
1,4450	1,140	0,480	2,375	0,375
1,4475	1,170	0,450	2,600	0,414
1,4500	1,200	0,420	2,857	0,455

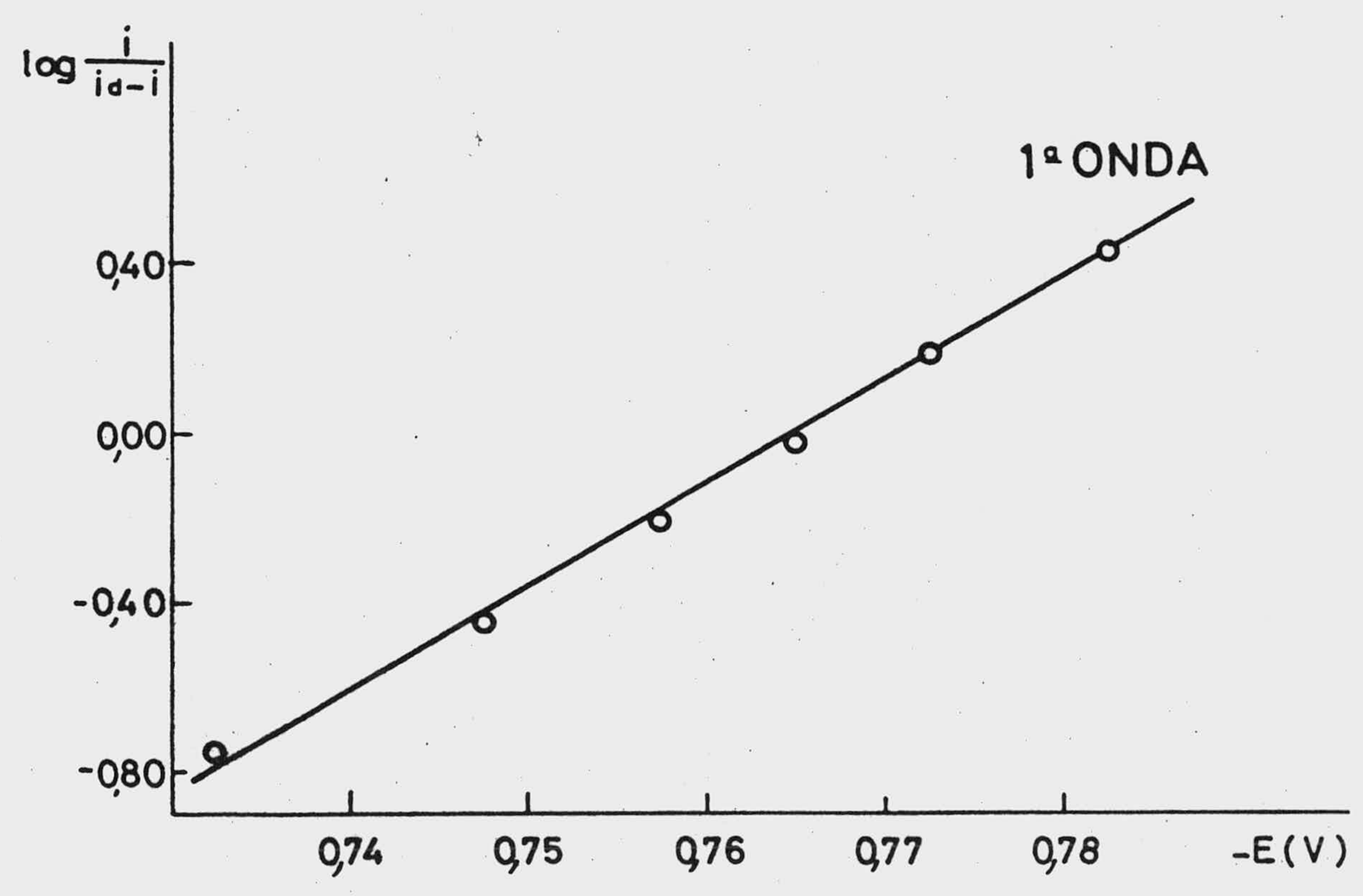
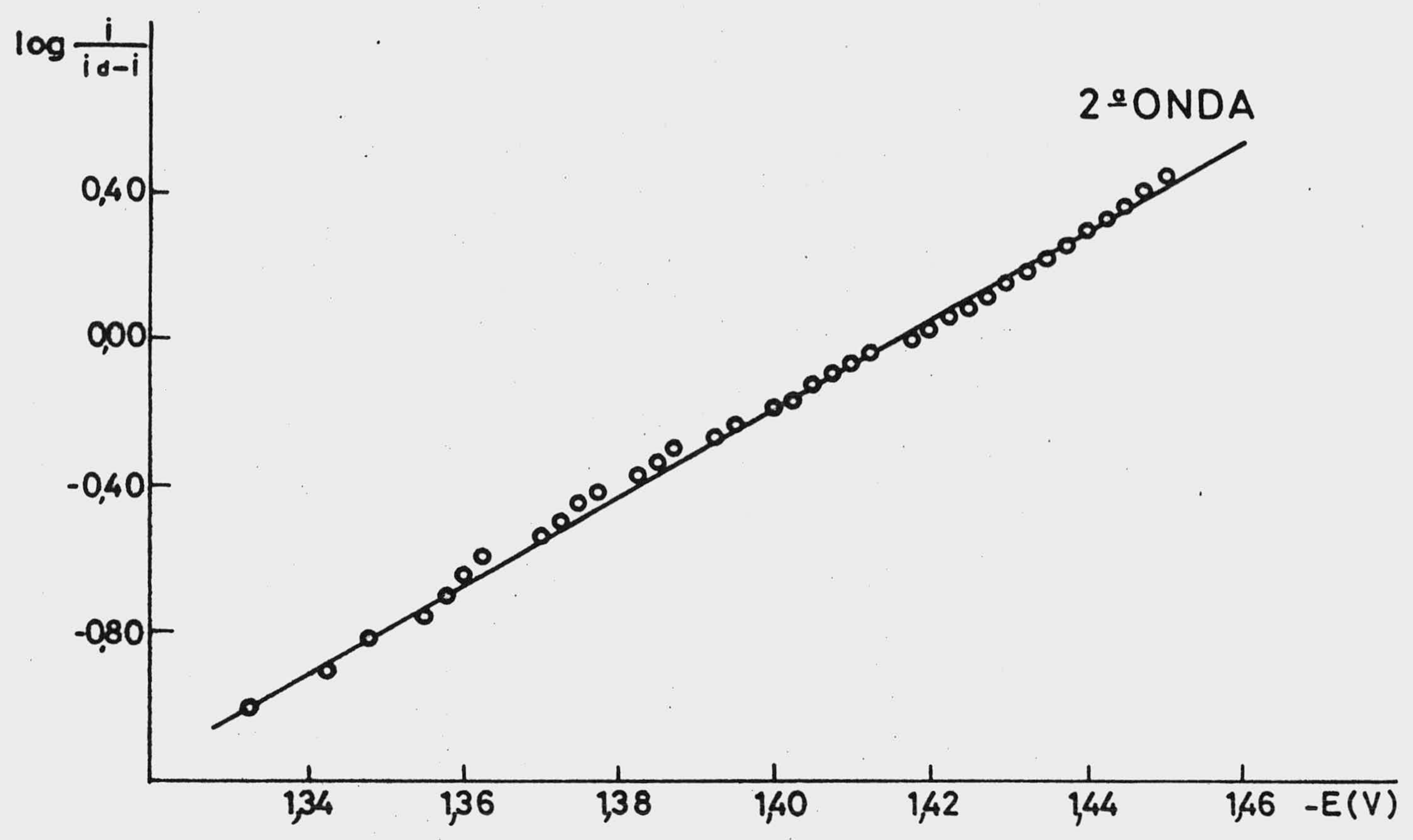


Fig. 120.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LIII.



TABLA LIV

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 6,22. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,270 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,8000	0,030	0,240	0,125	-0,903
0,8125	0,060	0,210	0,285	-0,544
0,8225	0,090	0,180	0,500	-0,301
0,8325	0,120	0,150	0,800	-0,096
0,8425	0,150	0,120	1,250	0,096
0,8475	0,180	0,090	2,000	0,301
0,8575	0,210	0,060	3,450	0,544
0,8725	0,240	0,030	8,000	0,903

2ª Onda  $i_d = 1,350 \mu A$

1,3850	0,180	1,170	0,153	-0,812
1,3925	0,210	1,140	0,184	-0,734
1,4025	0,240	1,110	0,216	-0,665
1,4050	0,300	1,050	0,285	-0,544
1,4175	0,360	0,990	0,363	-0,439
1,4250	0,420	0,930	0,451	-0,345
1,4275	0,480	0,870	0,551	-0,258
1,4375	0,540	0,810	0,666	-0,176
1,4425	0,600	0,750	0,800	-0,096
1,4475	0,660	0,690	0,956	-0,019
1,4500	0,720	0,630	1,142	0,057
1,4550	0,780	0,570	1,368	0,136

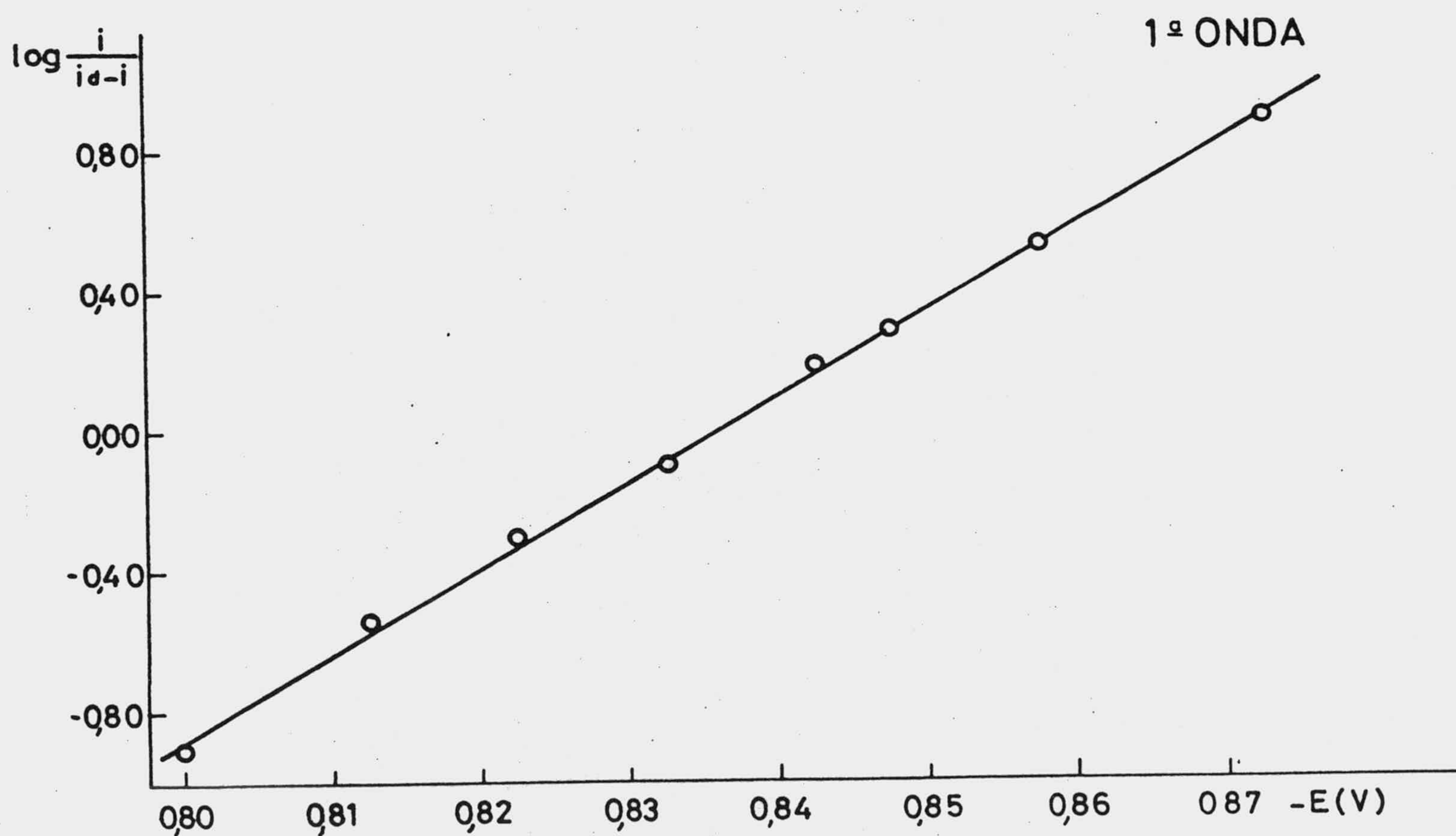
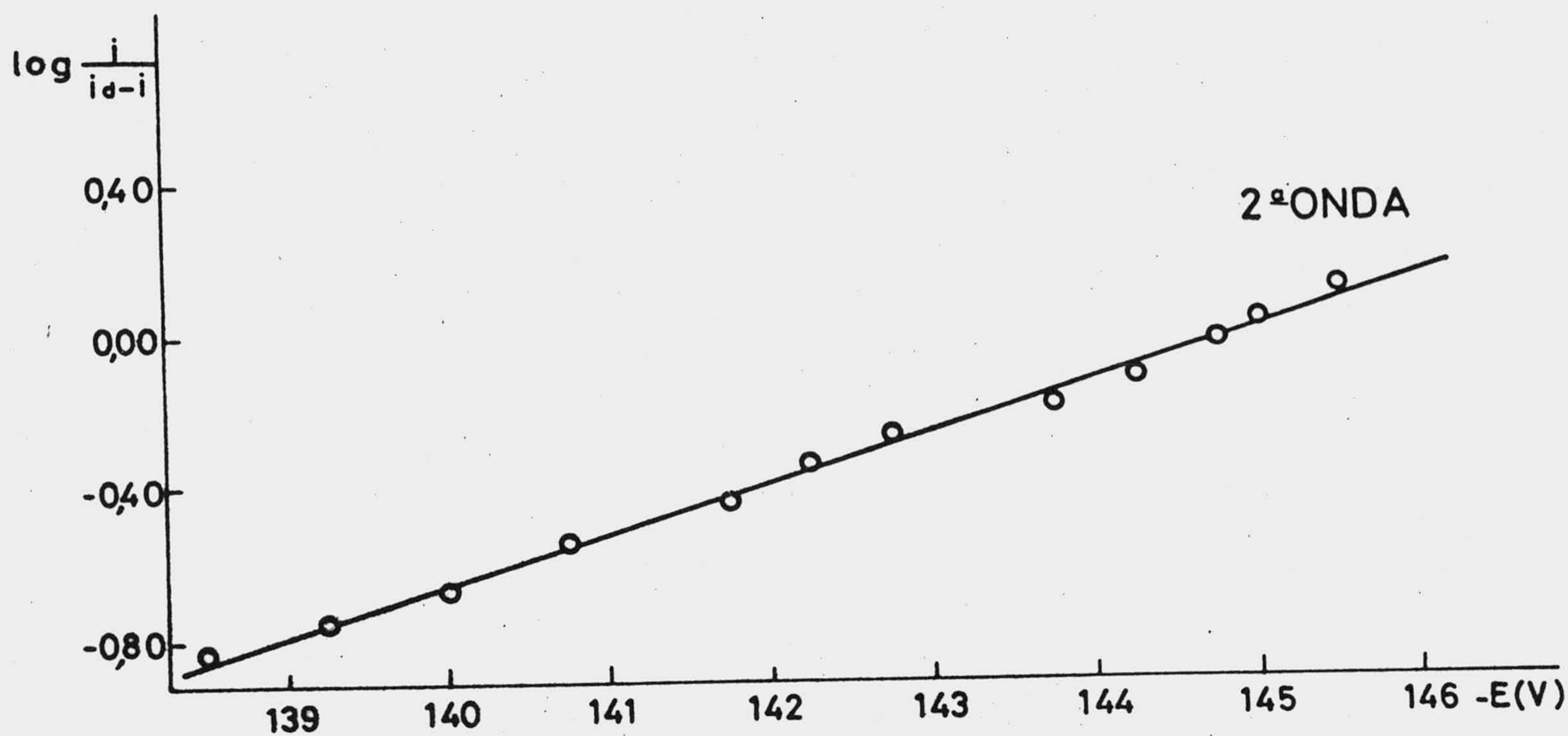


Fig. 121.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LIV.

TABLA LV

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 6,8. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,270 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d=i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d-i</math></u>	<u>log <math>i/i_d-i</math></u>
0,8625	0,060	0,210	0,285	-0,544
0,8750	0,090	0,180	0,500	-0,301
0,8825	0,120	0,150	0,800	-0,096
0,8900	0,150	0,120	1,250	0,096
0,8975	0,180	0,090	2,000	0,301
0,9025	0,210	0,060	3,500	0,544

2ª Onda  $i_d = 1,100 \mu A$

1,4425	0,262	0,837	0,313	-0,503
1,4475	0,322	0,777	0,414	-0,382
1,4550	0,382	0,717	0,533	-0,273
1,4600	0,442	0,657	0,673	-0,171
1,4625	0,502	0,597	0,841	-0,075
1,4700	0,562	0,537	1,046	0,019
1,4750	0,622	0,477	1,303	0,115
1,4775	0,682	0,417	1,634	0,213
1,4825	0,742	0,357	2,076	0,317
1,4875	0,802	0,297	2,697	0,430

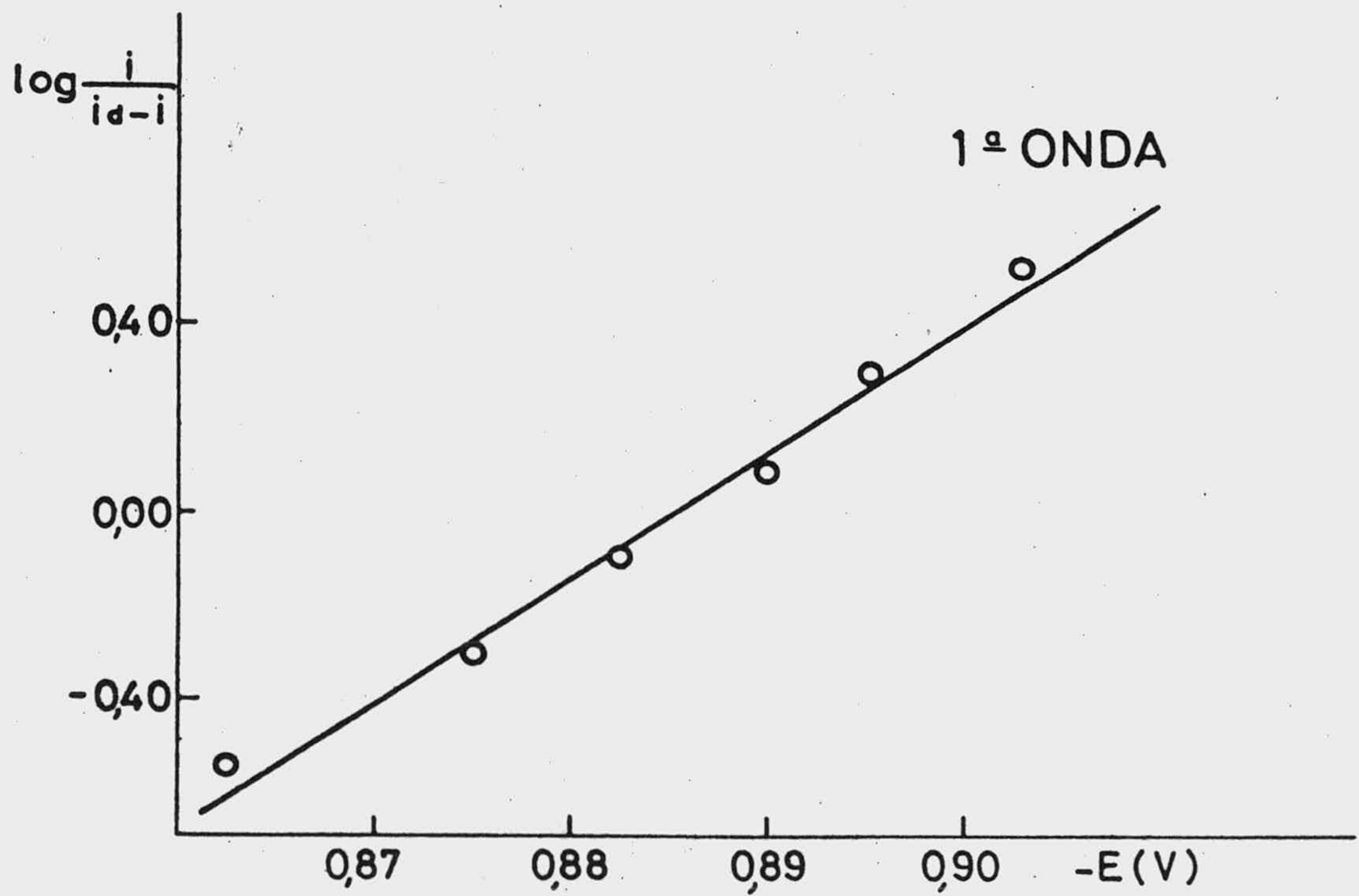
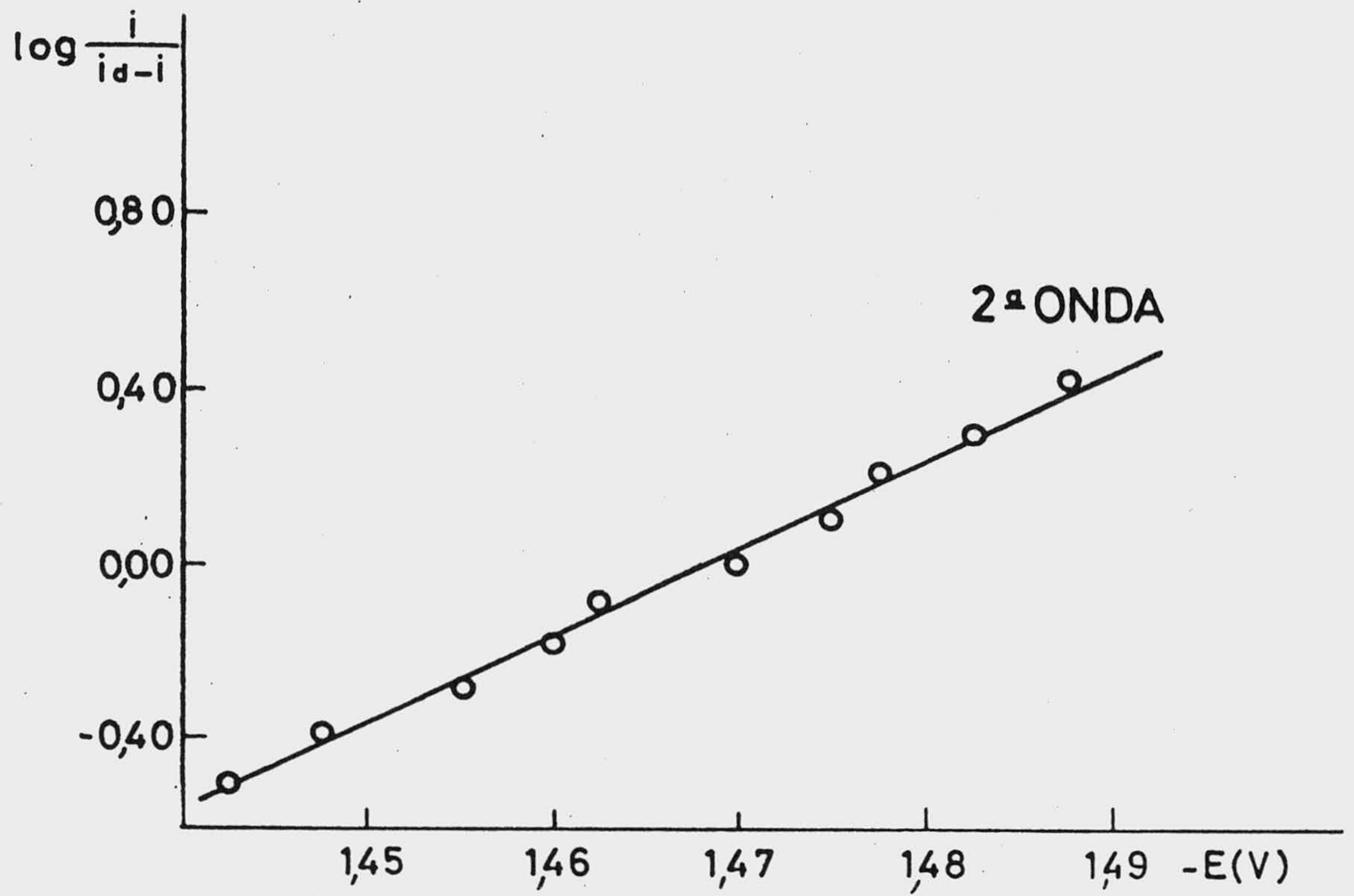


Fig. 122 - Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LV.

TABLA LVI

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R pH = 7,55. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,240 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,9200	0,037	0,202	0,185	-0,732
0,9300	0,067	0,172	0,391	-0,407
0,9375	0,097	0,142	0,684	-0,164
0,9425	0,127	0,112	1,133	0,054
0,9525	0,157	0,082	1,909	0,280
0,9625	0,187	0,052	3,571	0,552

2ª Onda  $i_d = 0,750 \mu A$

1,4900	0,165	0,585	0,282	-0,549
1,4950	0,195	0,555	0,351	-0,454
1,5000	0,225	0,525	0,428	-0,367
1,5025	0,255	0,495	0,515	-0,288
1,5050	0,285	0,465	0,612	-0,212
1,5100	0,315	0,435	0,724	-0,140
1,5150	0,345	0,405	0,851	-0,069
1,5175	0,375	0,375	1,000	0,000
1,5200	0,405	0,345	1,173	0,069
1,5225	0,435	0,315	1,380	0,140
1,5275	0,465	0,285	1,631	0,212
1,5300	0,495	0,255	1,941	0,288
1,5325	0,525	0,225	2,333	0,367
1,5375	0,555	0,195	2,846	0,454

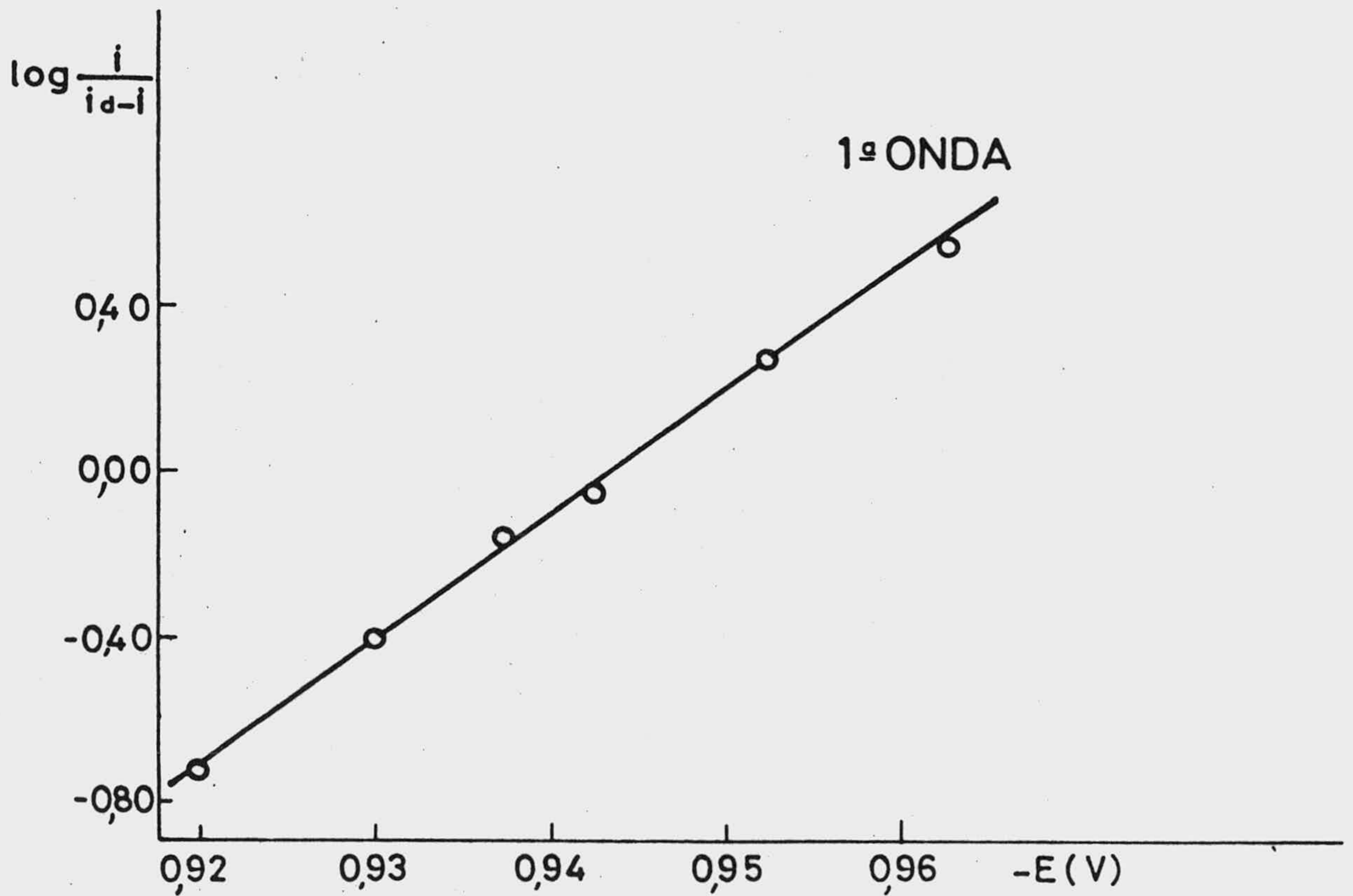
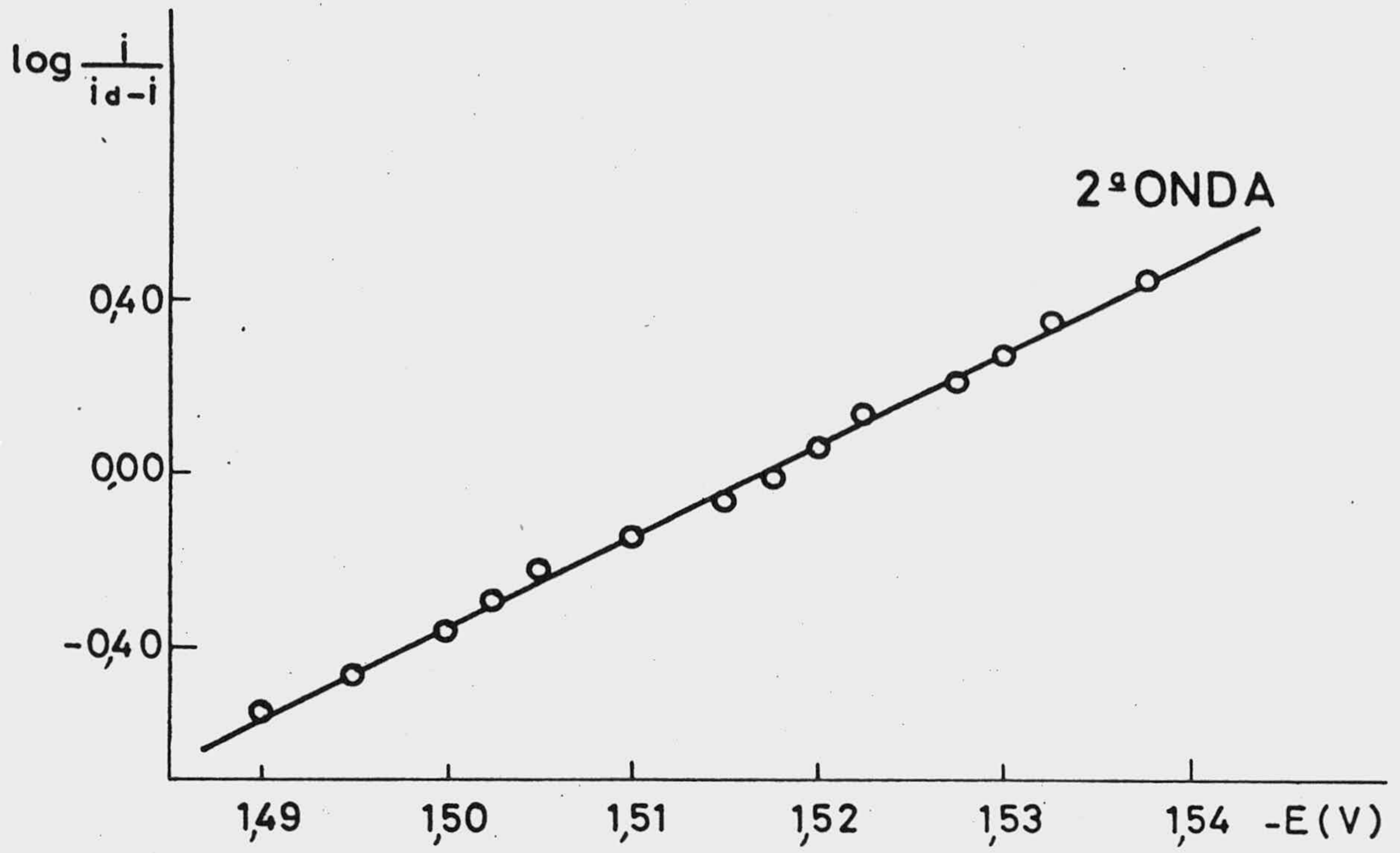


Fig.123 .- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LVI.

TABLA LVII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 8,10. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,360 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,9600	0,045	0,315	0,142	-0,845
0,9700	0,075	0,285	0,263	-0,579
0,9750	0,105	0,255	0,411	-0,385
0,9825	0,135	0,225	0,600	-0,221
0,9875	0,165	0,195	0,846	-0,072
0,9925	0,195	0,165	1,181	0,072
0,9975	0,225	0,135	1,666	0,221
1,0025	0,255	0,105	2,428	0,385
1,0100	0,285	0,075	3,800	0,579

2ª Onda  $i_d = 0,690 \mu A$

1,5275	0,187	0,502	0,373	-0,428
1,5325	0,217	0,472	0,460	-0,336
1,5400	0,247	0,442	0,559	-0,252
1,5425	0,277	0,412	0,672	-0,172
1,5500	0,307	0,382	0,803	-0,094
1,5525	0,337	0,352	0,957	-0,018
1,5575	0,367	0,322	1,139	0,056
1,5625	0,397	0,292	1,358	0,133

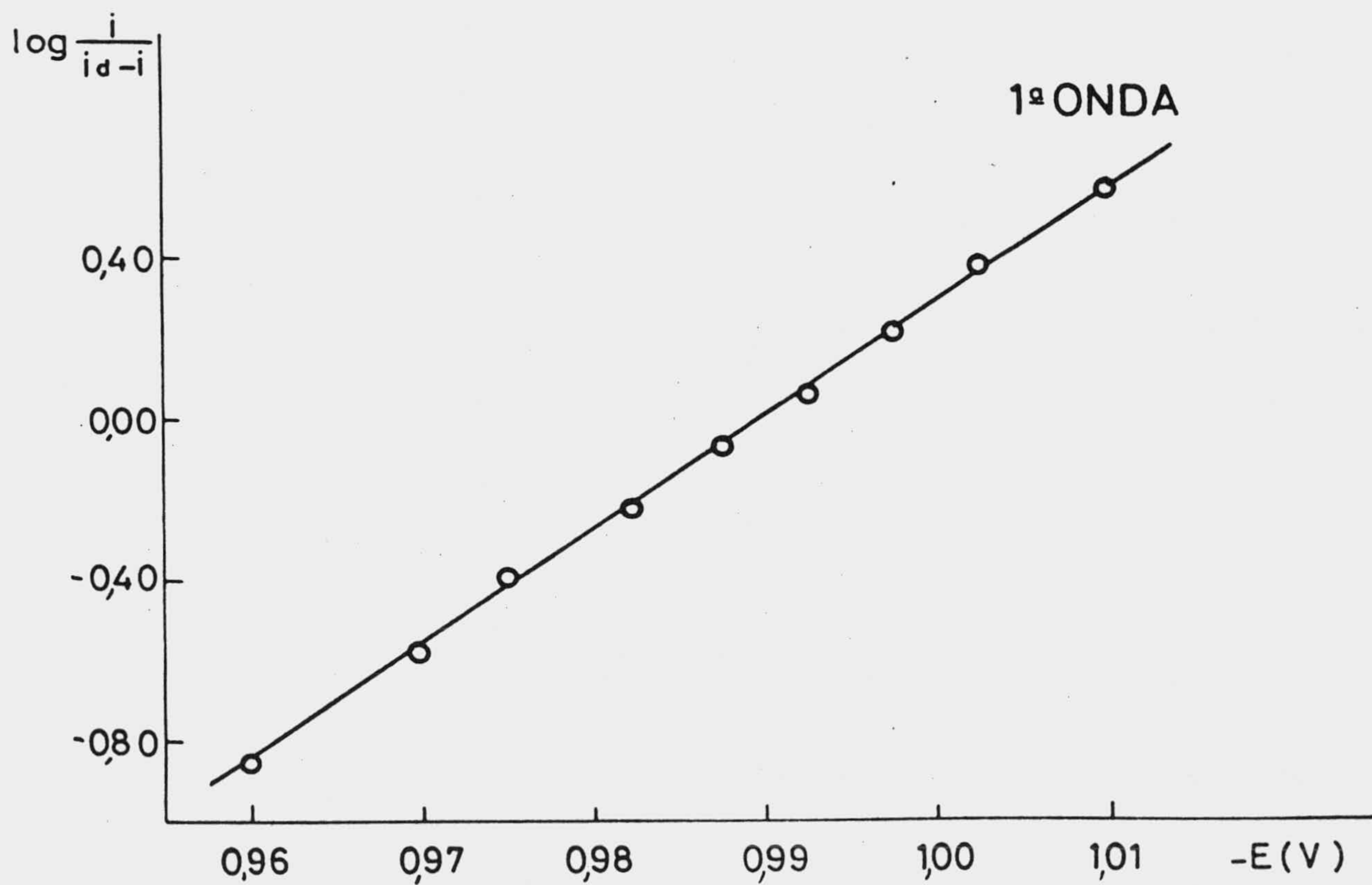
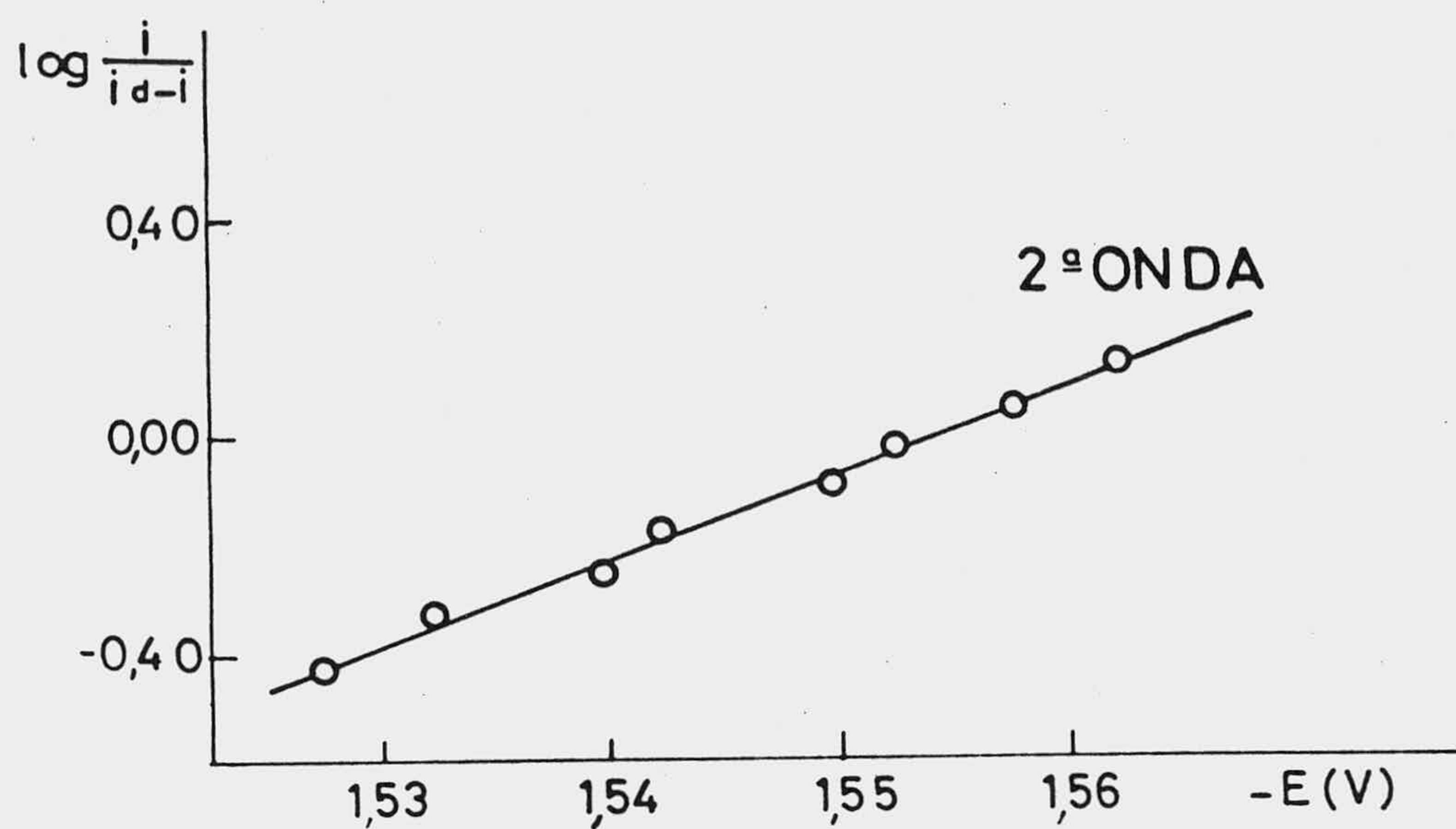


Fig. 124.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LVII.



TABLA LVIII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de  $(I)4 \cdot 10^{-5} M$  en B-R, pH = 8,65. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,330 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(μA)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u><math>\log i/i_d - i</math></u>
1,0025	0,060	0,270	0,222	-0,653
1,0100	0,090	0,240	0,375	-0,425
1,0175	0,120	0,210	0,571	-0,243
1,0225	0,150	0,180	0,833	-0,079
1,0300	0,180	0,150	1,200	0,079
1,0350	0,210	0,120	1,750	0,243
1,0425	0,240	0,090	2,666	0,425

2ª Onda  $i_d = 0,510 \mu A$

1,5225	0,120	0,390	0,307	-0,511
1,5575	0,150	0,360	0,416	-0,380
1,5625	0,180	0,330	0,545	-0,263
1,5675	0,210	0,300	0,700	-0,154
1,5725	0,240	0,270	0,888	-0,051
1,5775	0,270	0,240	1,125	0,051
1,5825	0,300	0,210	1,428	0,154

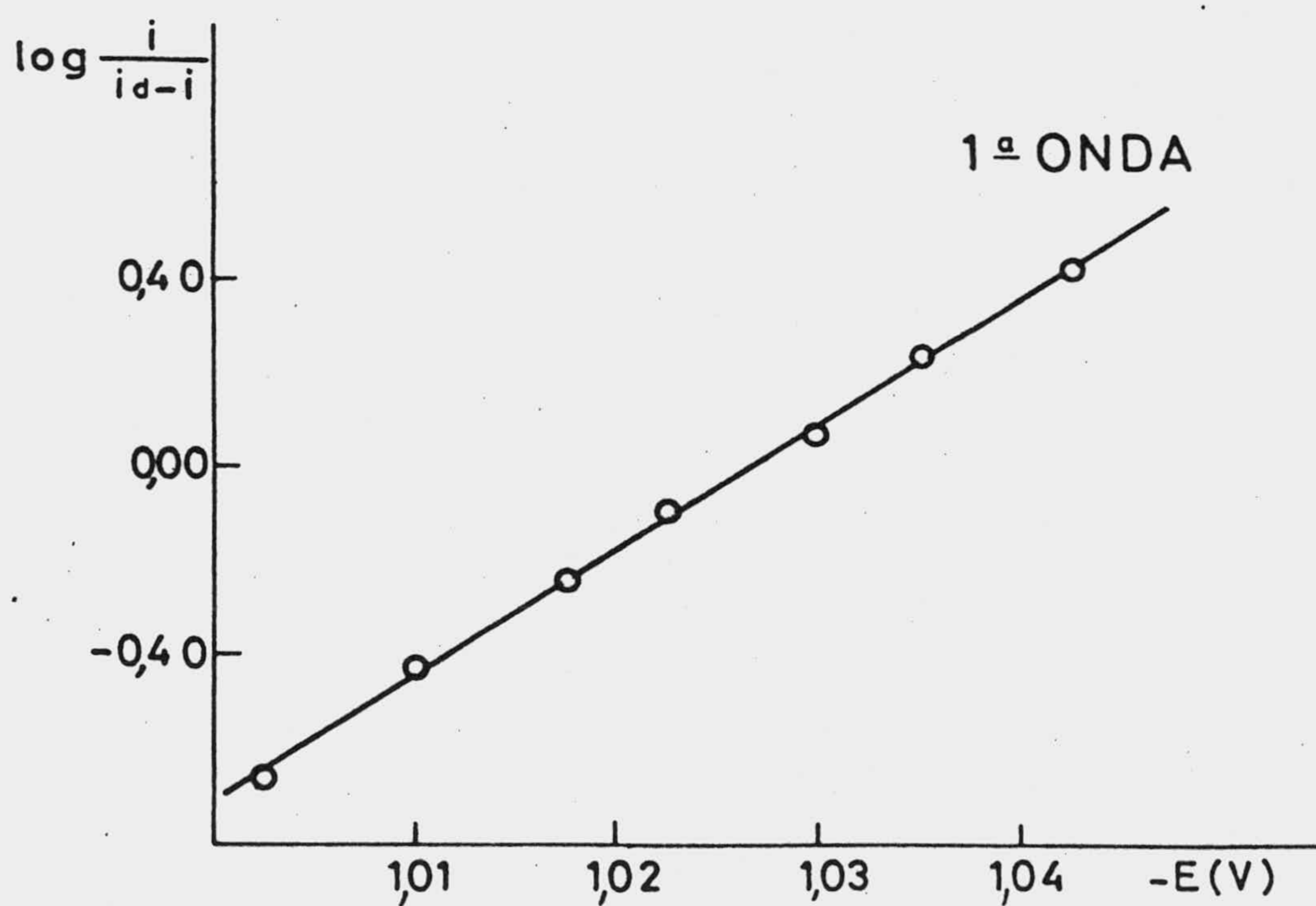
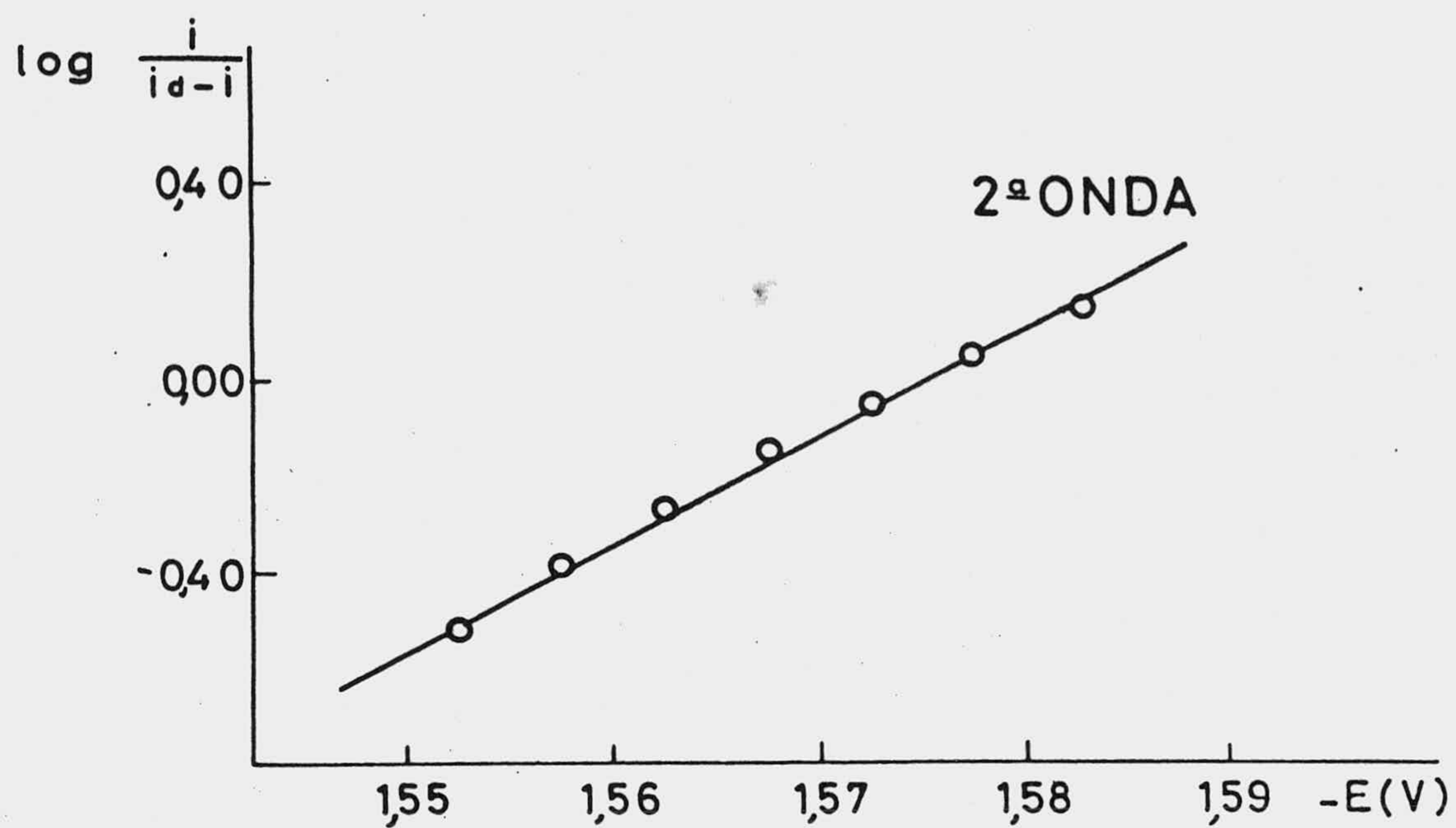


Fig.125 .- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LVIII.

TABLA LIX

Ecuaciones de las rectas correspondientes a las representaciones de Tomes, valores de  $n\alpha$  y coeficiente de determinación de disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, a diferentes valores de pH.

## 1ª Onda

<u>pH</u>	<u>ecuación de la recta</u>	<u><math>n\alpha</math></u>	<u><math>r^2</math></u>
1,85	$\log i/i_d - i = -18,46 + 38,02 (-E)$	2,26	0,996
2,00	$\log i/i_d - i = -16,01 + 31,68 (-E)$	1,88	0,999
2,20	$\log i/i_d - i = -15,38 + 29,49 (-E)$	1,76	0,996
2,60	$\log i/i_d - i = -13,12 + 29,94 (-E)$	1,78	0,994
3,00	$\log i/i_d - i = -15,70 + 26,98 (-E)$	1,61	0,998
3,80	$\log i/i_d - i = -17,87 + 27,77 (-E)$	1,65	0,999
4,25	$\log i/i_d - i = -18,53 + 26,98 (-E)$	1,60	0,996
5,40	$\log i/i_d - i = -18,73 + 24,50 (-E)$	1,46	0,997
6,22	$\log i/i_d - i = -20,51 + 24,54 (-E)$	1,46	0,997
6,80	$\log i/i_d - i = -23,54 + 26,60 (-E)$	1,58	0,983
7,55	$\log i/i_d - i = -28,64 + 30,37 (-E)$	1,81	0,992
8,10	$\log i/i_d - i = -28,32 + 28,61 (-E)$	1,68	0,998
8,65	$\log i/i_d - i = -27,52 + 26,81 (-E)$	1,59	0,998

TABLA LX

Ecuaciones de las rectas correspondientes a las representaciones de Tomes, valores de  $n\alpha$  y coeficiente de determinación de disoluciones de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, a diferentes valores de pH.

## 2ª Onda

<u>pH</u>	<u>ecuación de la recta</u>	<u><math>n\alpha</math></u>	<u><math>r^2</math></u>
1,85	$\log i/i_d - i = -24,06 + 21,83 (-E)$	1,30	0,999
2,00	$\log i/i_d - i = -24,23 + 21,58 (-E)$	1,28	0,995
2,20	$\log i/i_d - i = -20,32 + 17,84 (-E)$	1,06	0,998
2,60	$\log i/i_d - i = -24,94 + 21,56 (-E)$	1,28	0,996
3,00	$\log i/i_d - i = -20,99 + 17,65 (-E)$	1,05	0,998
3,80	$\log i/i_d - i = -22,04 + 17,65 (-E)$	1,05	0,996
4,25	$\log i/i_d - i = -21,51 + 16,76 (-E)$	0,99	0,995
5,40	$\log i/i_d - i = -16,87 + 11,92 (-E)$	0,71	0,997
6,22	$\log i/i_d - i = -19,45 + 13,43 (-E)$	0,80	0,989
6,80	$\log i/i_d - i = -29,88 + 20,36 (-E)$	1,21	0,993
7,55	$\log i/i_d - i = -32,16 + 21,21 (-E)$	1,26	0,996
8,10	$\log i/i_d - i = -24,82 + 15,96 (-E)$	0,95	0,993
8,65	$\log i/i_d - i = -34,59 + 21,96 (-E)$	1,30	0,998

TABLA LXI

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 2,135. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,285 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,4450	0,030	0,255	0,117	-0,929
0,4525	0,060	0,225	0,266	-0,574
0,4600	0,090	0,195	0,461	-0,335
0,4675	0,120	0,165	0,727	-0,138
0,4725	0,150	0,135	1,111	0,045
0,4775	0,180	0,105	1,744	0,234
0,4850	0,210	0,075	2,800	0,447
0,4925	0,240	0,045	5,333	0,726

2ª Onda  $i_d = 0,570 \mu A$

1,0000	0,150	0,420	0,357	-0,447
1,0100	0,180	0,390	0,461	-0,335
1,0200	0,210	0,360	0,583	-0,234
1,0250	0,240	0,330	0,727	-0,138
1,0350	0,270	0,300	0,899	-0,045
1,0400	0,300	0,270	1,111	0,045
1,0450	0,330	0,240	1,374	0,138
1,0550	0,360	0,210	1,714	0,234
1,0600	0,390	0,180	2,166	0,335
1,0725	0,420	0,150	2,800	0,447
1,0800	0,450	0,120	3,750	0,574
1,0900	0,480	0,090	5,333	0,726

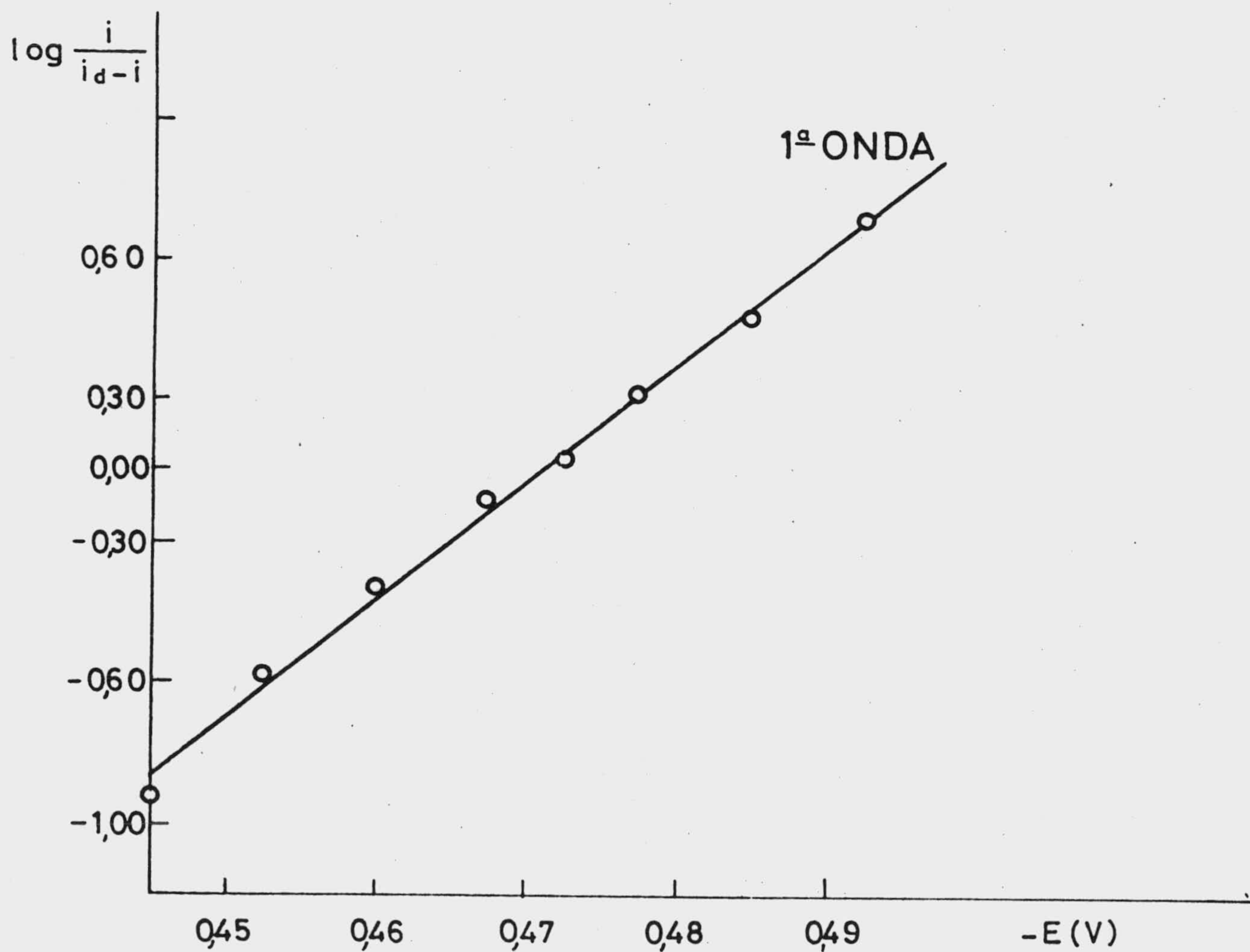
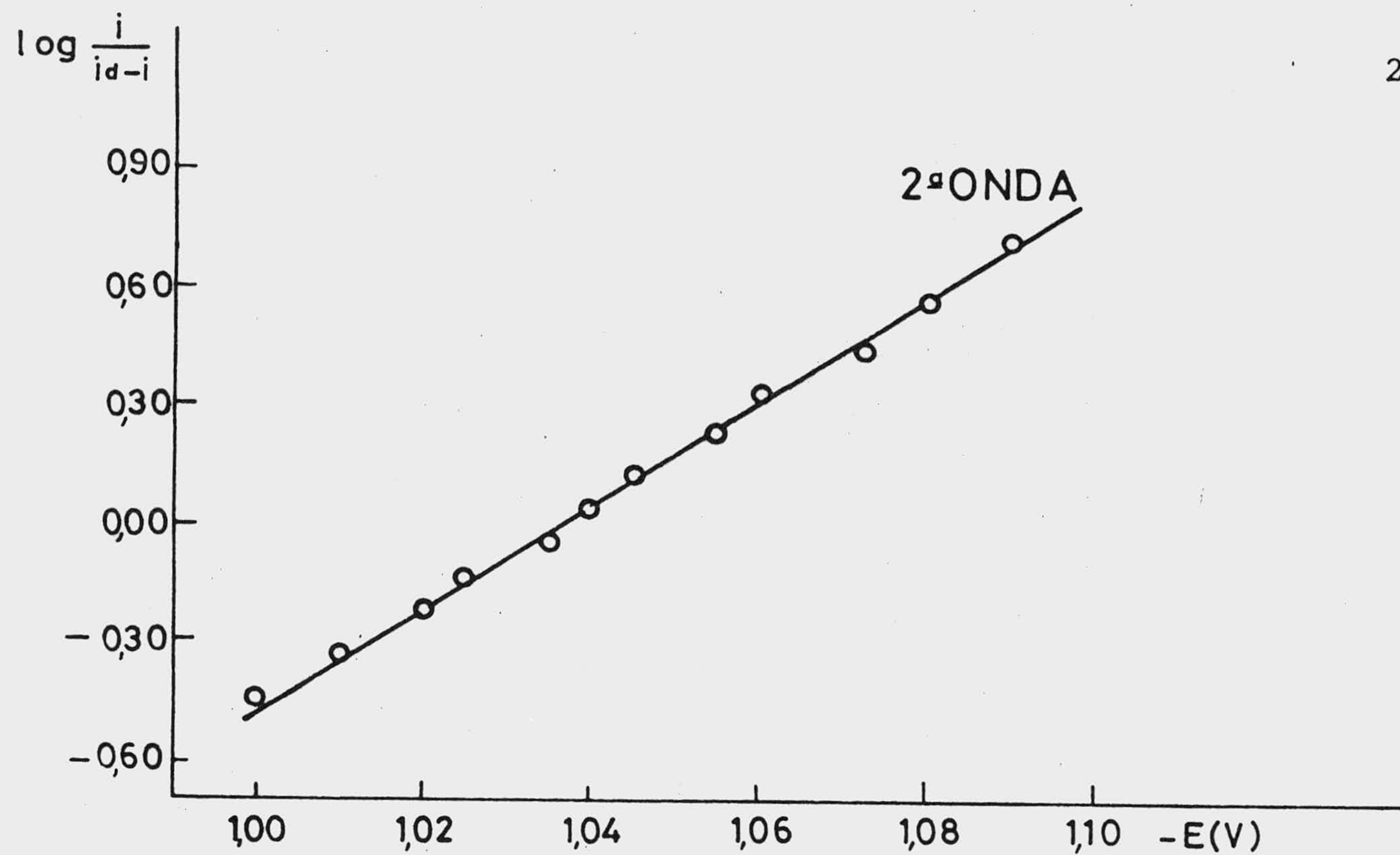


Fig.126.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXI.

TABLA LXII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 2,379. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,300 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i(\mu A)</math></u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,4650	0,060	0,240	0,250	-0,602
0,4750	0,090	0,210	0,428	-0,367
0,4825	0,120	0,180	0,666	-0,176
0,4875	0,150	0,150	1,000	0,000
0,4925	0,180	0,120	1,500	0,176
0,5000	0,210	0,090	2,333	0,367

2ª Onda  $i_d = 0,600 \mu A$

0,9950	0,090	0,510	0,176	-0,753
1,0100	0,120	0,480	0,250	-0,602
1,0150	0,150	0,450	0,333	-0,477
1,0250	0,180	0,420	0,428	-0,367
1,0300	0,210	0,390	0,538	-0,268
1,0425	0,240	0,360	0,666	-0,176
1,0475	0,270	0,330	0,818	-0,087
1,0575	0,300	0,300	1,000	0,000
1,0650	0,330	0,270	1,222	0,087
1,0675	0,360	0,240	1,500	0,176
1,0775	0,390	0,210	1,857	0,268
1,0850	0,420	0,180	2,333	0,367
1,0900	0,450	0,150	3,000	0,477

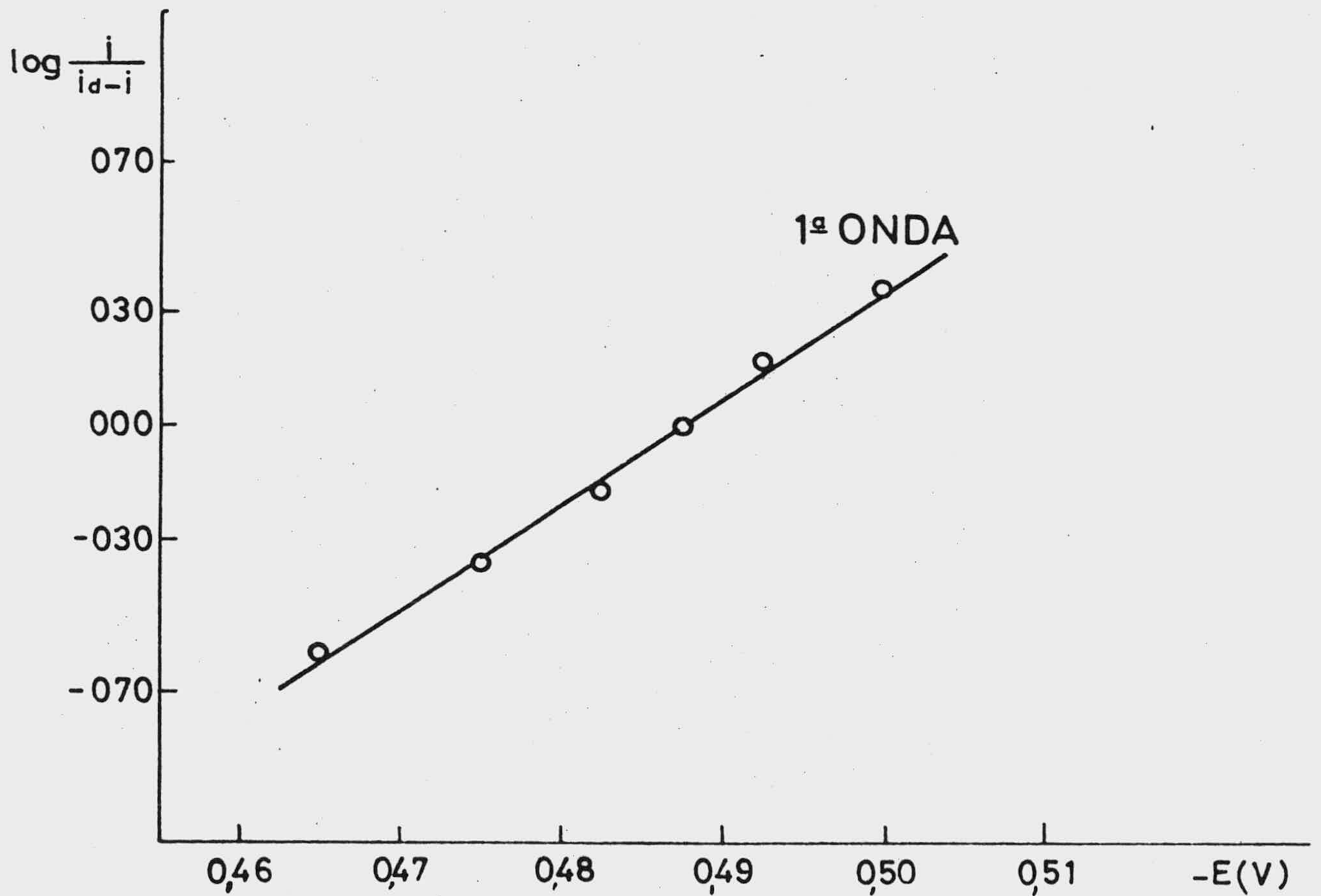
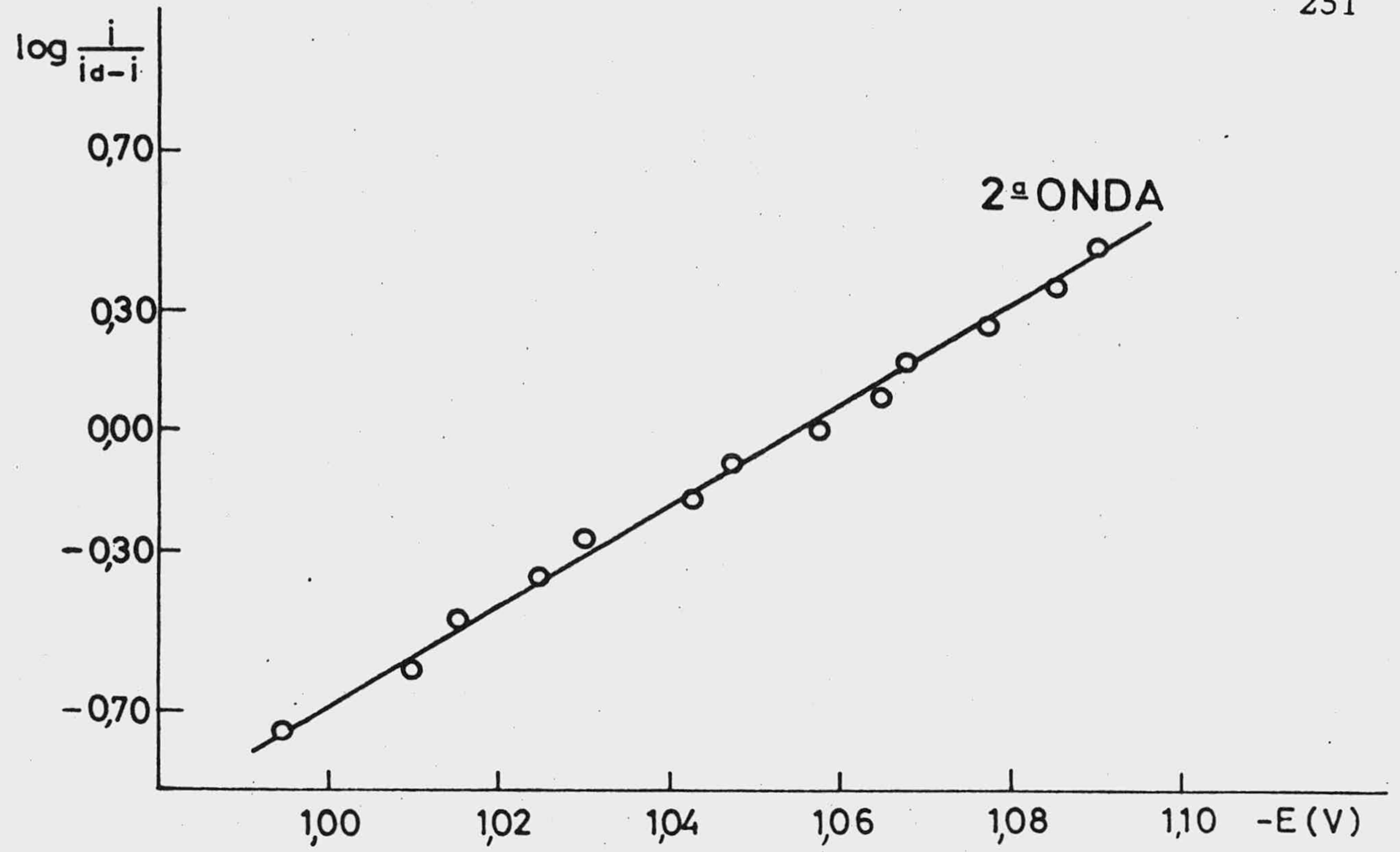


Fig.127.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXII.



TABLA LXIII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 2,988. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,315 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math> (<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,5150	0,060	0,255	0,235	-0,628
0,5200	0,090	0,225	0,400	-0,397
0,5300	0,120	0,195	0,615	-0,210
0,5350	0,150	0,165	0,909	-0,041
0,5400	0,180	0,135	1,333	0,124
0,5475	0,210	0,105	2,000	0,301
0,5550	0,240	0,075	3,200	0,505
0,5625	0,270	0,045	6,000	0,778

2ª Onda  $i_d = 0,660 \mu A$

1,1000	0,210	0,450	0,466	-0,330
1,1100	0,240	0,420	0,571	-0,243
1,1150	0,270	0,390	0,692	-0,159
1,1200	0,300	0,360	0,833	-0,079
1,1300	0,330	0,330	1,000	0,000
1,1350	0,360	0,300	1,200	0,079
1,1400	0,390	0,270	1,444	0,159
1,1500	0,420	0,240	1,749	0,243
1,1525	0,450	0,210	2,142	0,330
1,1600	0,480	0,180	2,666	0,425
1,1700	0,510	0,150	3,400	0,531

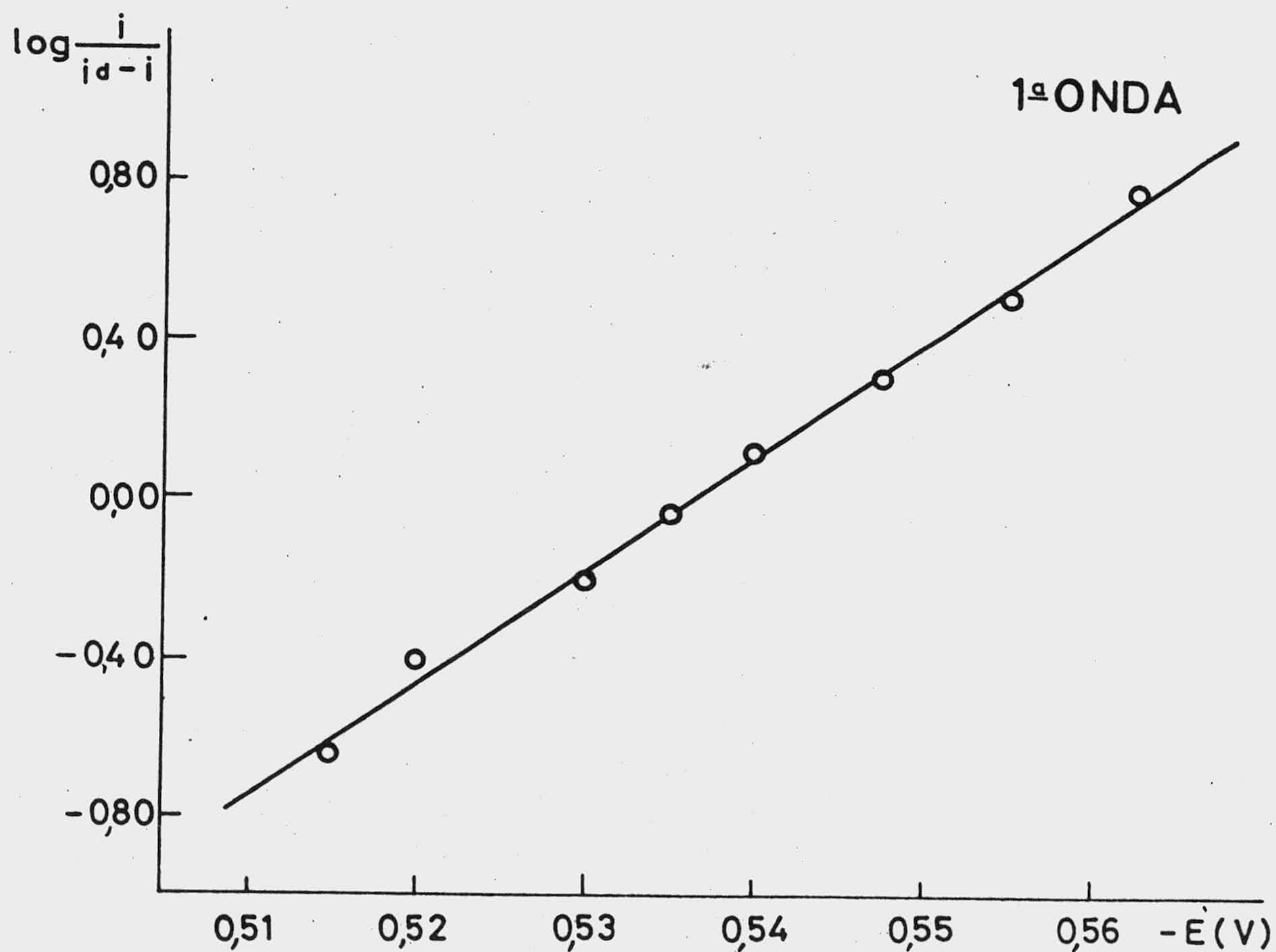
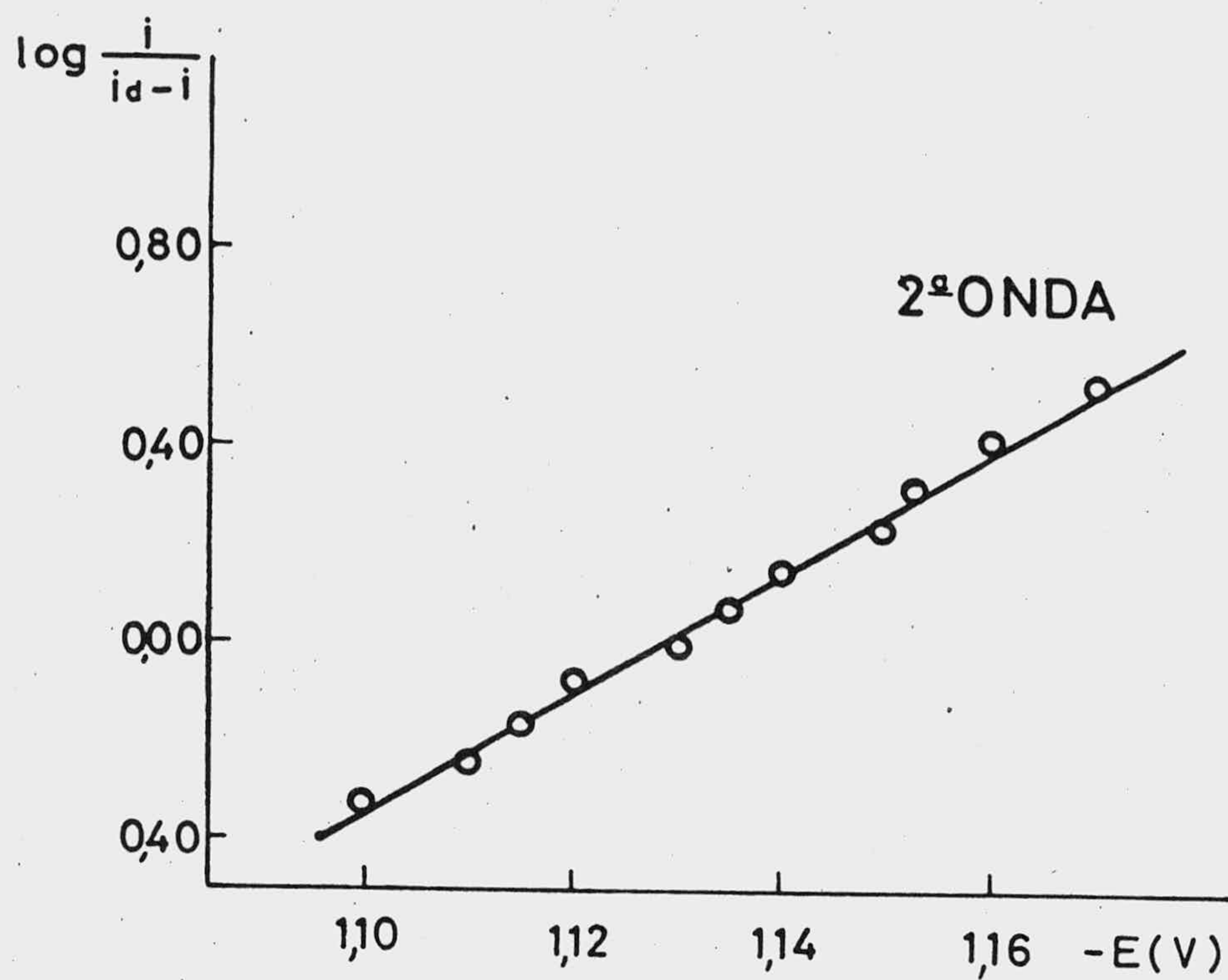


Fig.128.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXIII.

TABLA LXIV

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 4,223. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,315 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math> (<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,6025	0,060	0,255	0,235	-0,628
0,6075	0,090	0,225	0,400	-0,397
0,6150	0,120	0,195	0,615	-0,210
0,6200	0,150	0,165	0,909	-0,041
0,6250	0,180	0,135	1,333	0,124
0,6300	0,210	0,105	2,000	0,301
0,6400	0,240	0,075	3,200	0,505
0,6475	0,270	0,045	6,000	0,778

2ª Onda  $i_d = 0,690 \mu A$

1,2075	0,225	0,465	0,483	-0,315
1,2100	0,255	0,435	0,586	-0,231
1,2150	0,285	0,405	0,703	-0,152
1,2225	0,315	0,375	0,839	-0,075
1,2275	0,345	0,345	1,000	0,000
1,2300	0,375	0,315	1,190	0,075
1,2375	0,405	0,285	1,421	0,152
1,2400	0,435	0,255	1,705	0,231
1,2450	0,465	0,225	2,066	0,315
1,2475	0,495	0,195	2,538	0,404
1,2550	0,525	0,165	3,181	0,502
1,2600	0,555	0,135	4,111	0,613

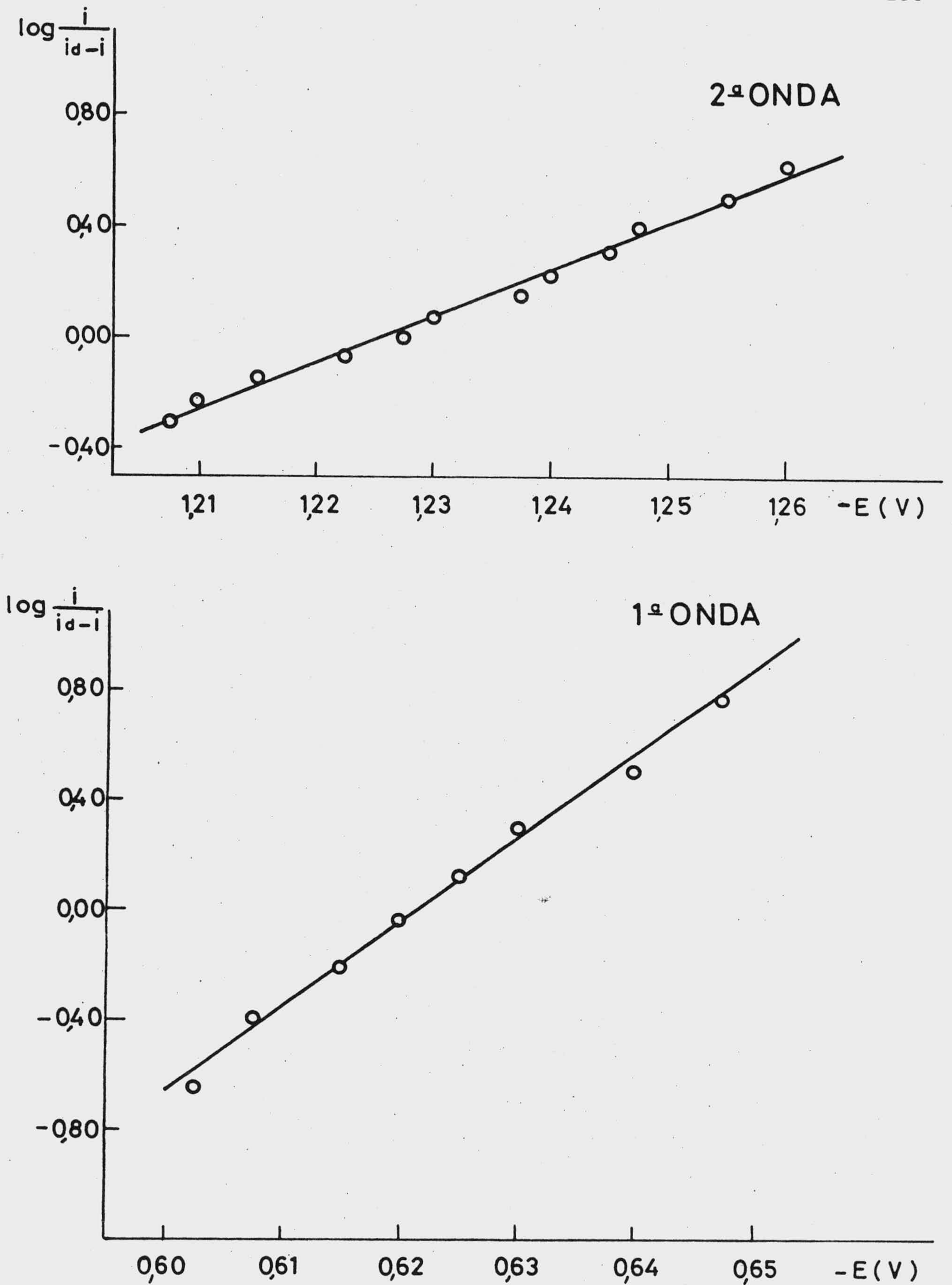


Fig.129.-. Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXIV.

TABLA LXV

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 5,072. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,3225 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,6650	0,067	0,255	0,264	-0,577
0,6700	0,097	0,225	0,433	-0,363
0,6750	0,127	0,195	0,653	-0,184
0,6825	0,157	0,165	0,954	-0,020
0,6875	0,187	0,135	1,388	0,142
0,6925	0,217	0,105	2,071	0,316
0,7000	0,247	0,075	3,299	0,518
0,7100	0,277	0,045	6,166	0,790

2ª Onda  $i_d = 0,720 \mu A$

1,2600	0,180	0,540	0,333	-0,477
1,2625	0,210	0,510	0,411	-0,385
1,2675	0,240	0,480	0,500	-0,301
1,2725	0,270	0,450	0,600	-0,221
1,2775	0,300	0,420	0,714	-0,146
1,2800	0,330	0,390	0,846	-0,072
1,2825	0,360	0,360	1,000	0,000
1,2875	0,390	0,330	1,181	0,072
1,2925	0,420	0,300	1,400	0,146
1,2950	0,450	0,270	1,666	0,221
1,2975	0,480	0,240	2,000	0,301
1,3000	0,510	0,210	2,428	0,385
1,3050	0,540	0,180	3,000	0,477
1,3100	0,570	0,150	3,799	0,579

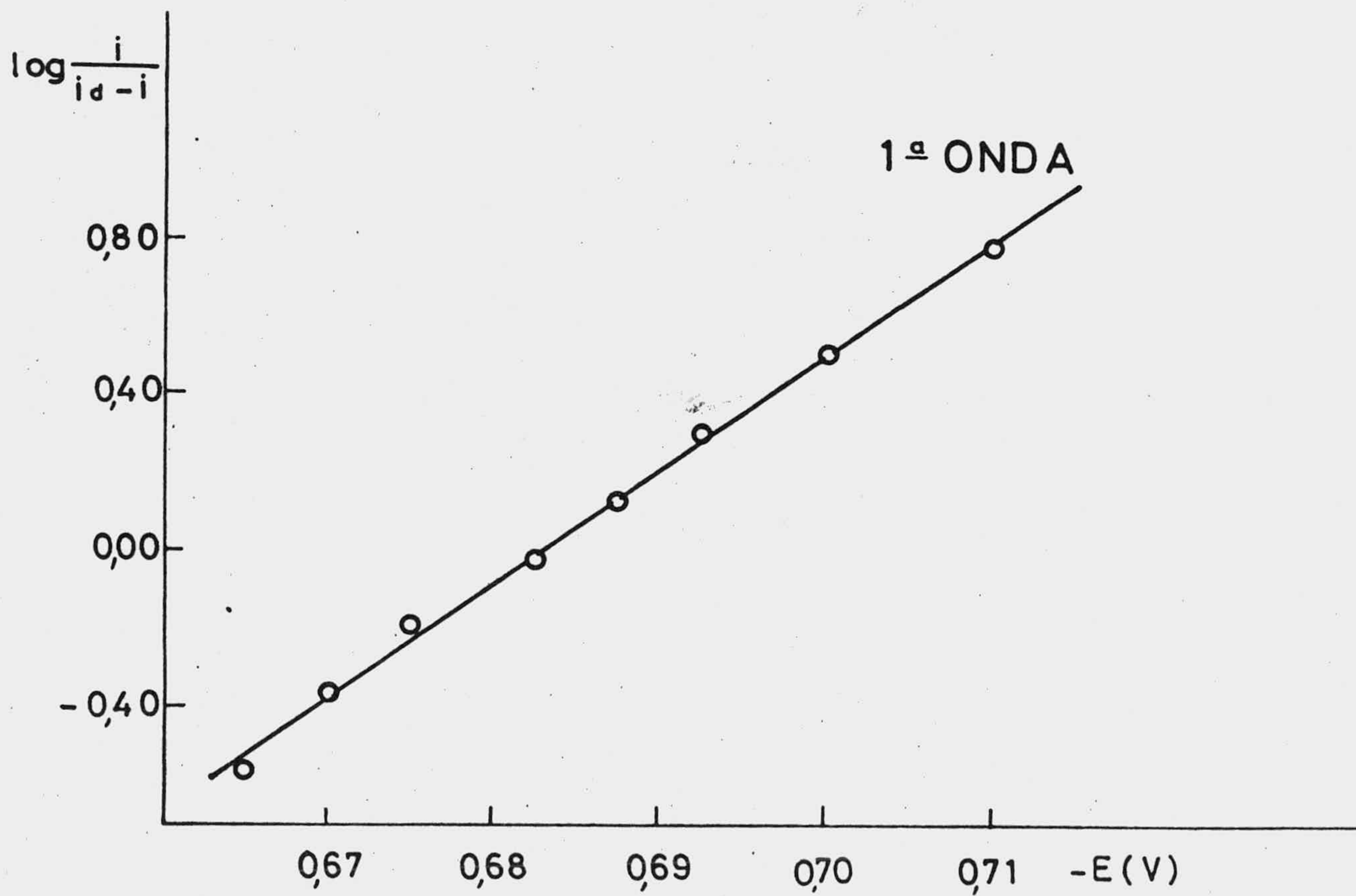
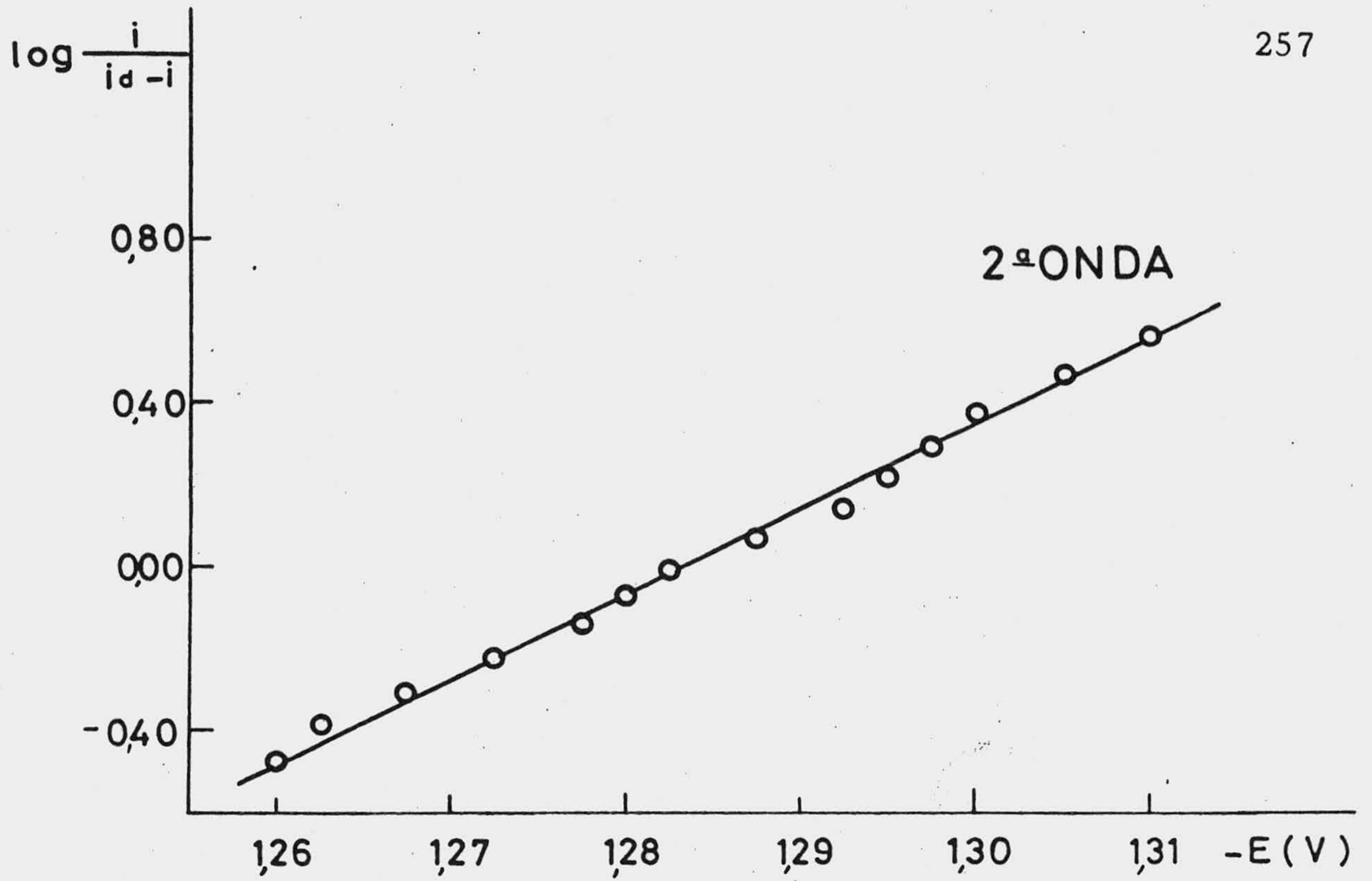


Fig. 130.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXV.

TABLA LXVI

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 5,828. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,330 \mu A$

$-E(V)$	$i(\mu A)$	$i_d - i(\mu A)$	$i/i_d - i$	$\log i/i_d - i$
0,7300	0,075	0,255	0,294	-0,531
0,7350	0,105	0,225	0,466	-0,330
0,7425	0,135	0,195	0,692	-0,159
0,7475	0,165	0,165	1,000	0,000
0,7525	0,195	0,135	1,444	0,159
0,7575	0,225	0,105	2,142	0,330
0,7625	0,255	0,075	3,333	0,522

2ª Onda  $i_d = 0,735 \mu A$

1,3200	0,210	0,525	0,400	-0,397
1,3225	0,240	0,495	0,484	-0,314
1,3250	0,270	0,465	0,580	-0,236
1,3325	0,300	0,435	0,689	-0,161
1,3350	0,330	0,405	0,814	-0,088
1,3375	0,360	0,375	0,959	-0,017
1,3400	0,390	0,345	1,130	0,053
1,3425	0,420	0,315	1,333	0,124
1,3475	0,450	0,285	1,578	0,198
1,3525	0,480	0,255	1,882	0,274
1,3550	0,510	0,225	2,266	0,355
1,3575	0,540	0,195	2,769	0,442
1,3600	0,570	0,165	3,454	0,538

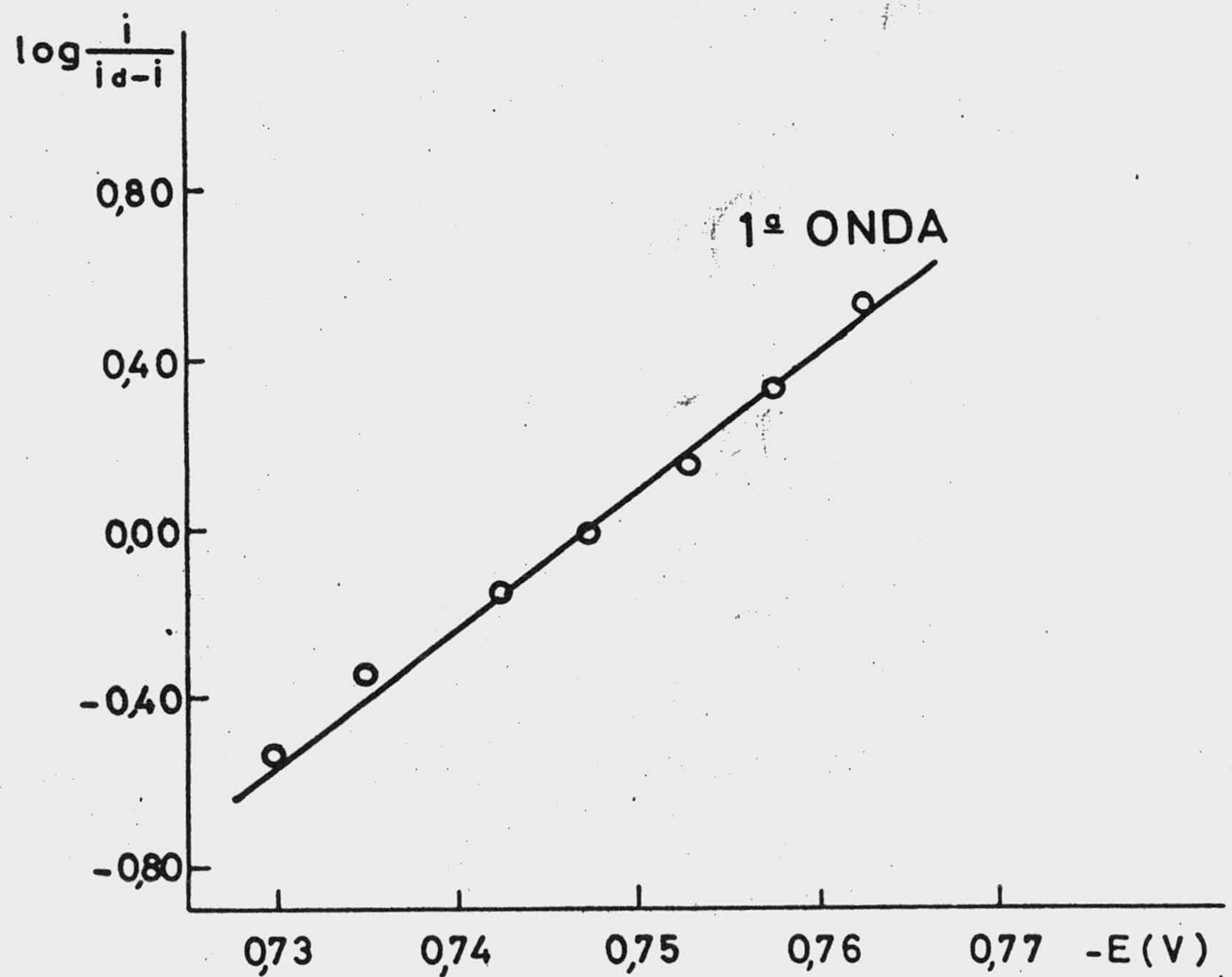
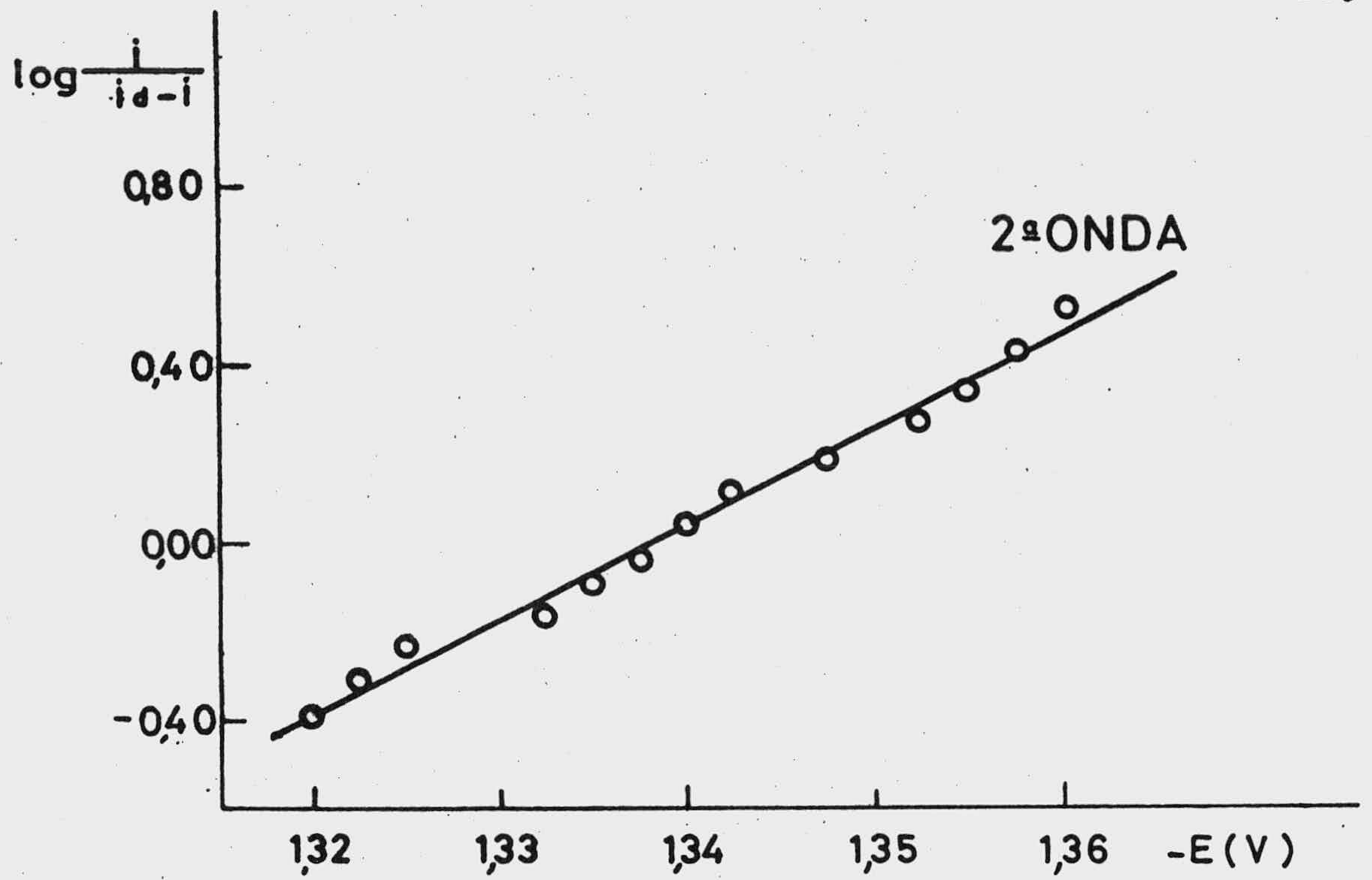


Fig.131.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXVI.



TABLA LXVII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 6,992. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,345 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u><math>\log i/i_d - i</math></u>
0,8125	0,060	0,285	0,210	-0,676
0,8200	0,090	0,255	0,352	-0,452
0,8225	0,120	0,225	0,533	-0,273
0,8325	0,150	0,195	0,769	-0,113
0,8375	0,180	0,165	1,090	0,037
0,8400	0,210	0,135	1,555	0,191
0,8475	0,240	0,105	2,285	0,359
0,8550	0,270	0,075	3,600	0,556
0,8625	0,300	0,045	6,666	0,823

2ª Onda  $i_d = 0,630 \mu A$

1,3900	0,157	0,472	0,333	-0,477
1,3925	0,187	0,442	0,423	-0,372
1,3975	0,217	0,412	0,527	-0,277
1,4000	0,247	0,382	0,647	-0,189
1,4050	0,277	0,352	0,787	-0,103
1,4075	0,307	0,322	0,953	-0,020
1,4100	0,337	0,292	1,153	0,062
1,4125	0,367	0,262	1,400	0,146
1,4150	0,397	0,232	1,709	0,232
1,4200	0,427	0,202	2,111	0,324
1,4225	0,457	0,172	2,652	0,423
1,4275	0,487	0,142	3,421	0,534
1,4300	0,517	0,112	4,600	0,662
1,4350	0,547	0,082	6,636	0,821

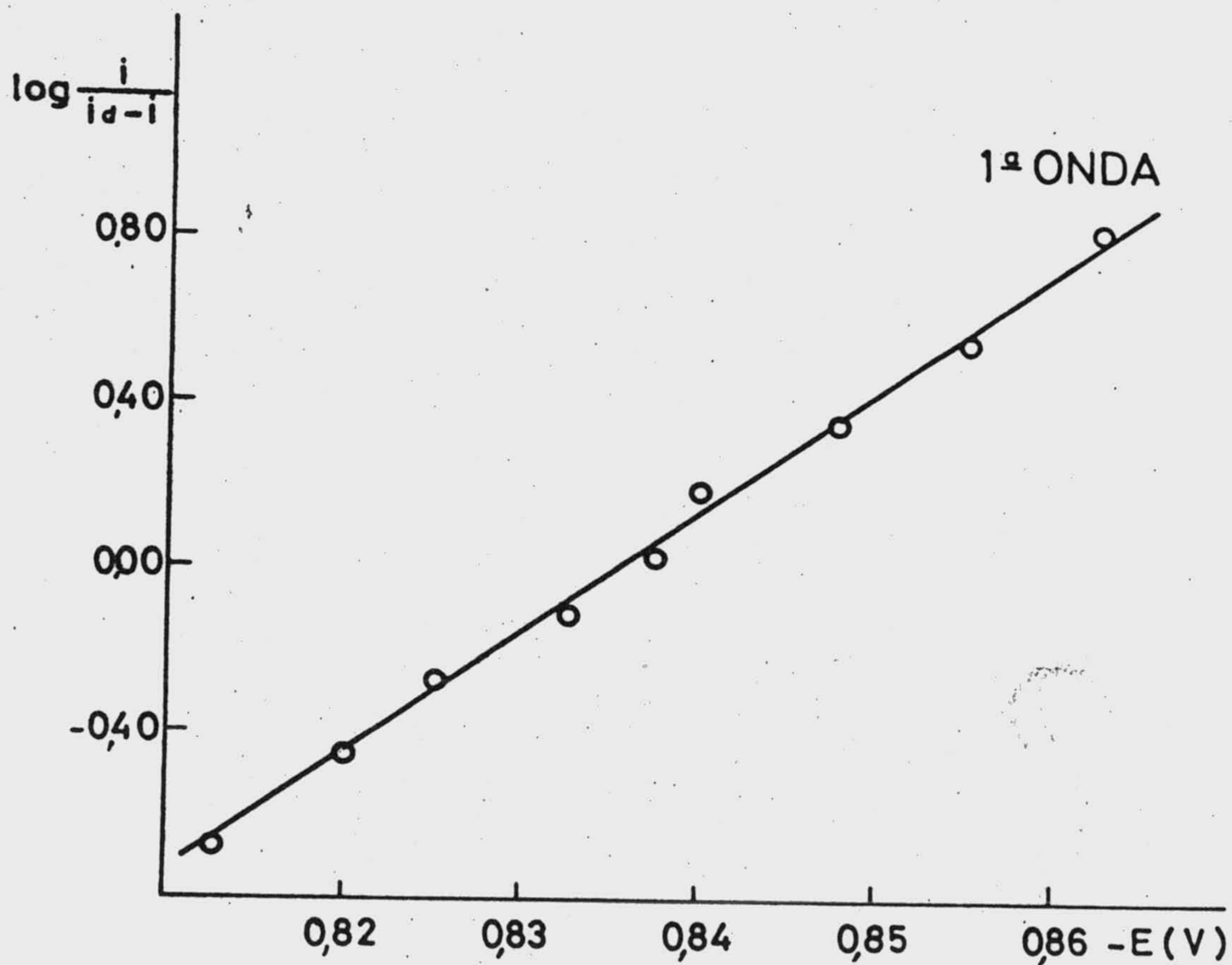
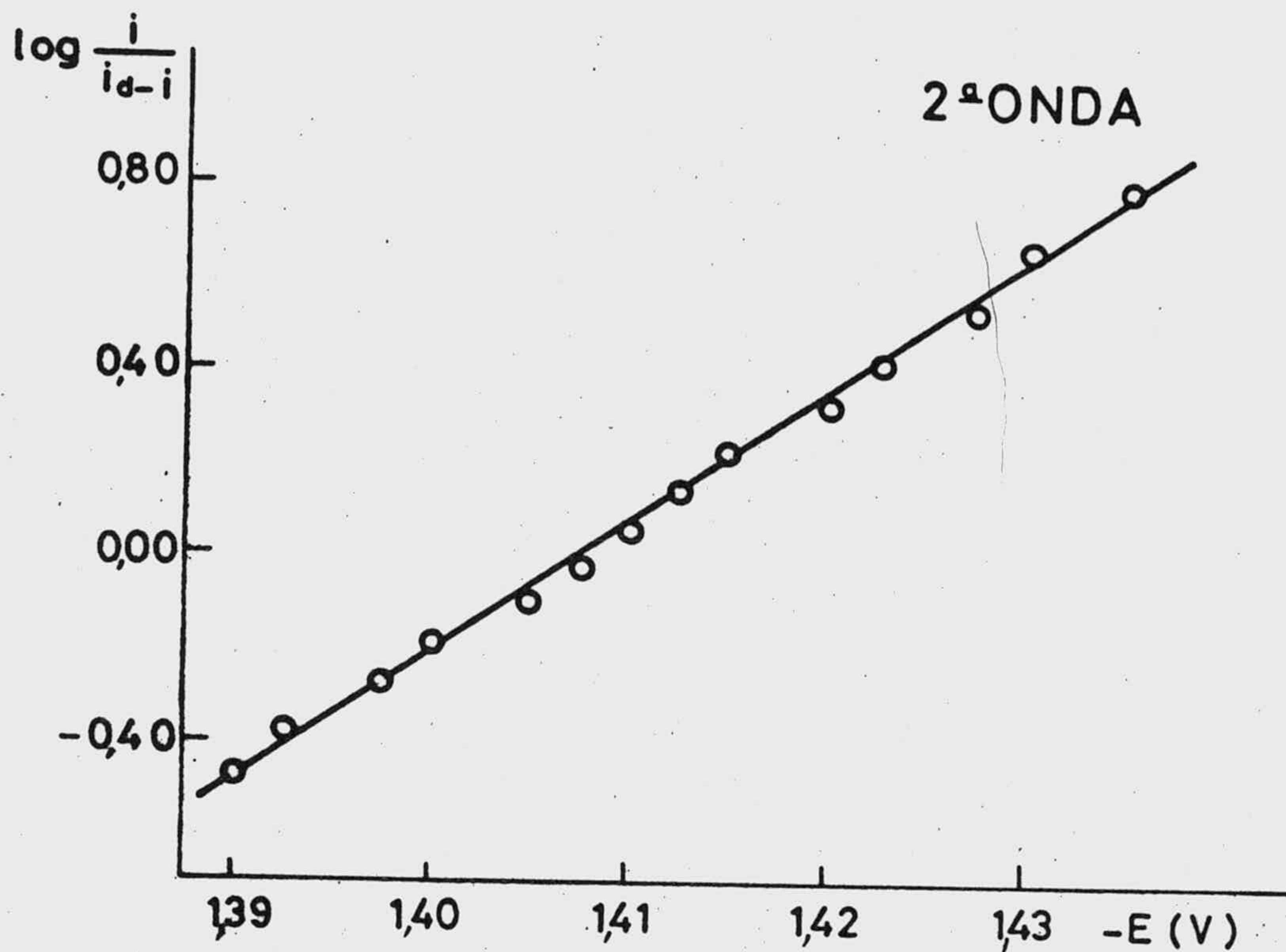


Fig. 132.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXVII.

TABLA LXVIII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 7,49. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,3375 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,8625	0,082	0,255	0,323	-0,490
0,8700	0,112	0,225	0,500	-0,301
0,8775	0,142	0,195	0,730	-0,136
0,8825	0,172	0,165	1,045	0,019
0,8875	0,202	0,135	1,500	0,176
0,8925	0,232	0,105	2,214	0,345
0,9000	0,262	0,075	3,500	0,544
0,9100	0,292	0,045	6,500	0,812

2ª Onda  $i_d = 0,585 \mu A$

1,4225	0,195	0,390	0,500	-0,301
1,4275	0,225	0,360	0,625	-0,204
1,4300	0,255	0,330	0,772	-0,111
1,4325	0,285	0,300	0,950	-0,022
1,4375	0,315	0,270	1,166	0,066
1,4425	0,345	0,240	1,437	0,157
1,4450	0,375	0,210	1,785	0,251
1,4475	0,405	0,180	2,250	0,352
1,4500	0,435	0,150	2,900	0,462
1,4550	0,465	0,120	3,874	0,588

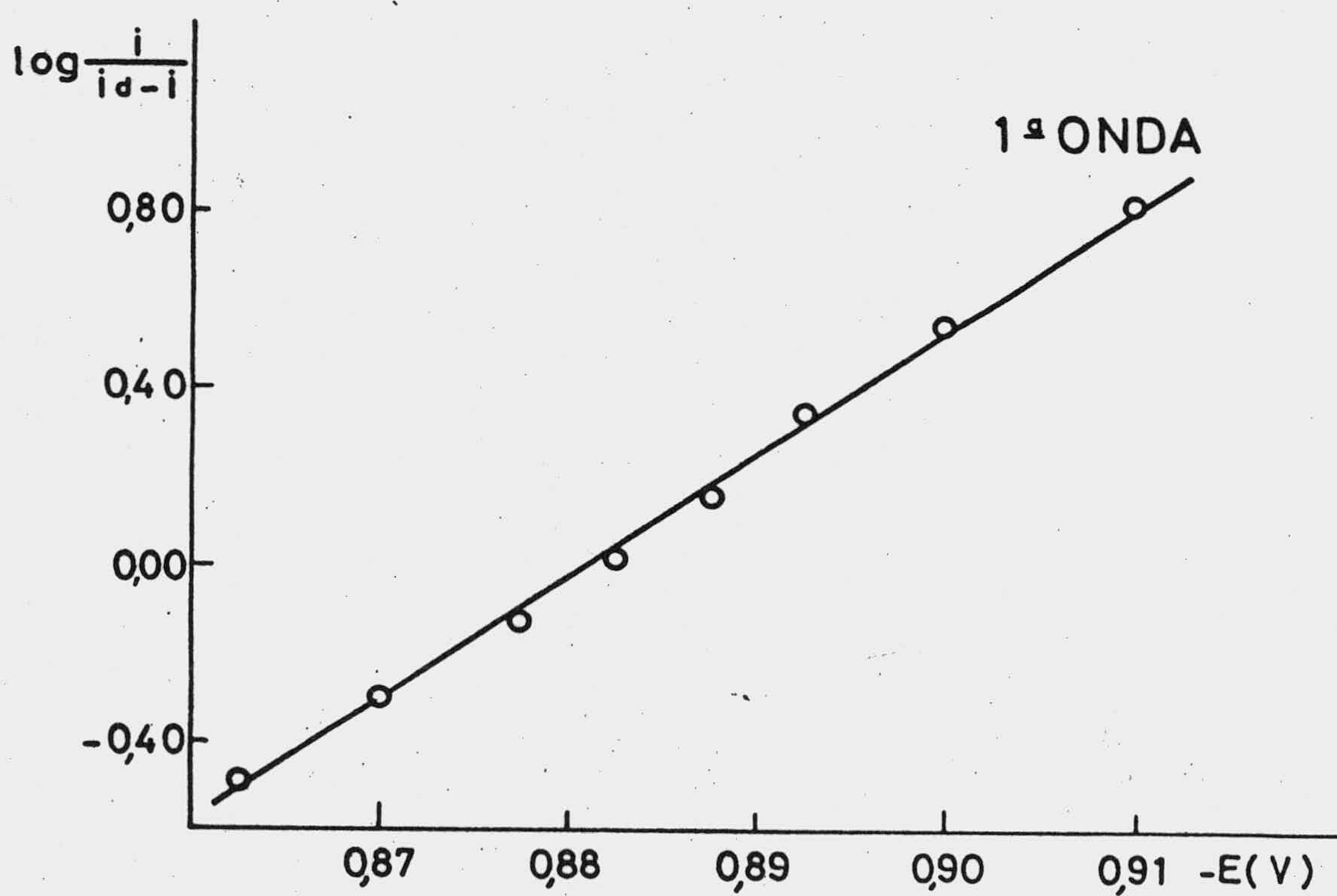
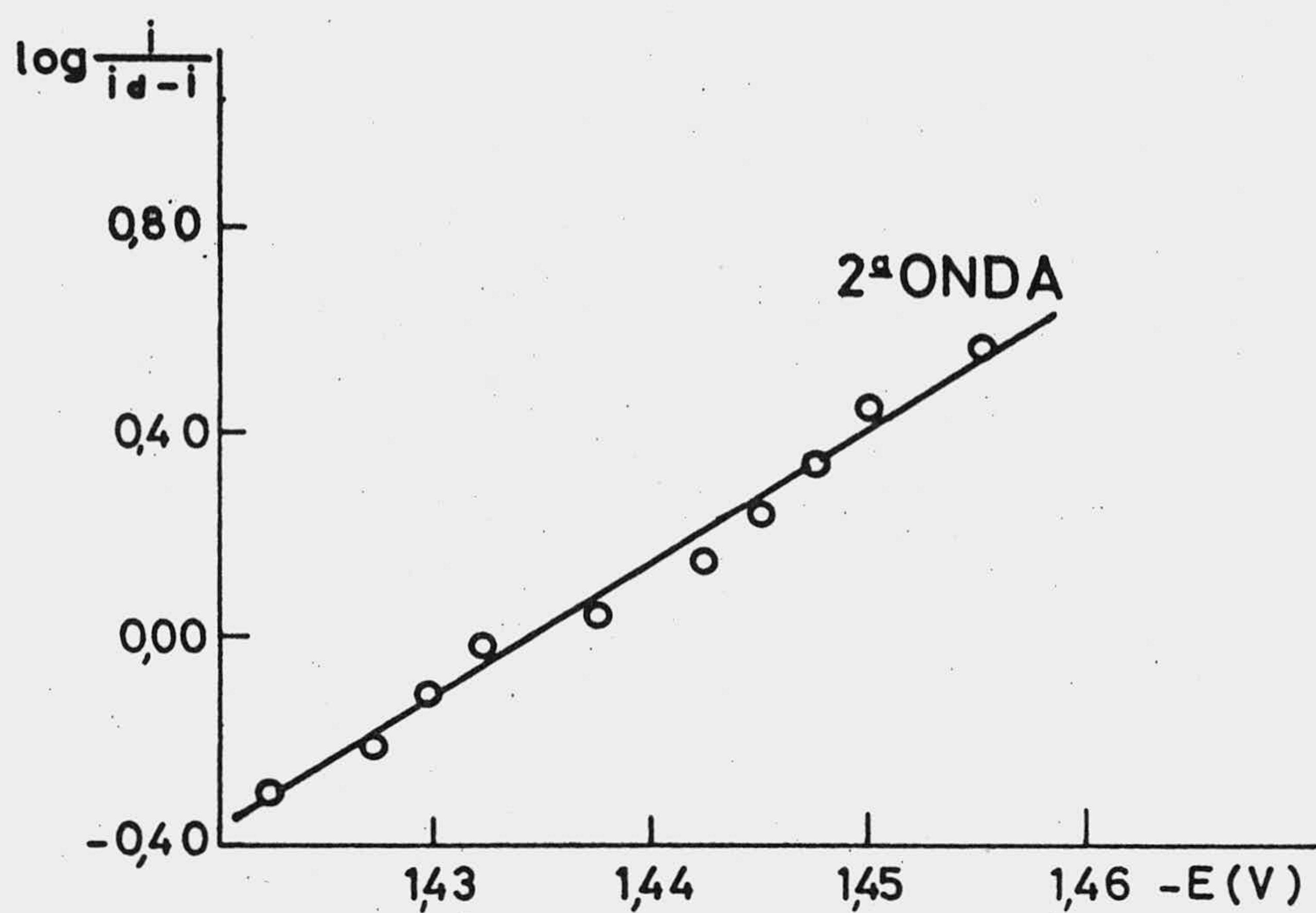


Fig.133.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXVIII.

TABLA LXIX

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 8,445. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,3375 \mu\text{A}$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu\text{A}</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu\text{A}</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,9275	0,045	0,292	0,153	-0,812
0,9375	0,075	0,262	0,285	-0,544
0,9425	0,105	0,232	0,451	-0,345
0,9500	0,135	0,202	0,666	-0,176
0,9525	0,165	0,172	0,956	-0,019
0,9600	0,195	0,142	1,368	0,136
0,9650	0,225	0,112	2,000	0,301
0,9725	0,255	0,082	3,090	0,490
0,9825	0,285	0,052	5,428	0,734

2ª Onda  $i_d = 0,465 \mu\text{A}$

1,4700	0,127	0,337	0,377	-0,422
1,4750	0,157	0,307	0,512	-0,290
1,4775	0,187	0,277	0,675	-0,170
1,4825	0,217	0,247	0,878	-0,056
1,4875	0,247	0,217	1,137	0,056
1,4900	0,277	0,187	1,479	0,170
1,4950	0,307	0,157	1,952	0,290
1,5000	0,337	0,127	2,647	0,422
1,5050	0,367	0,097	3,769	0,576

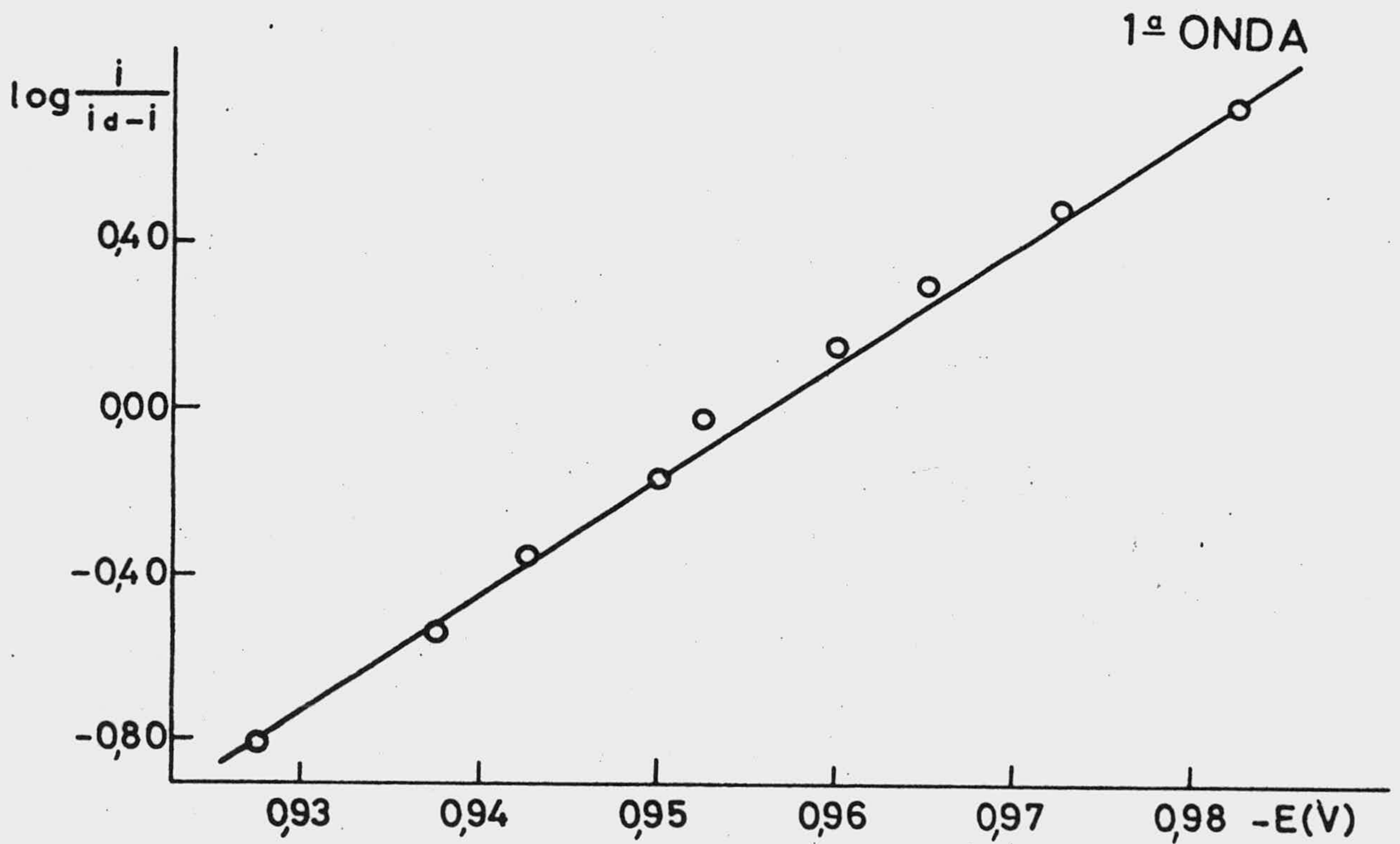
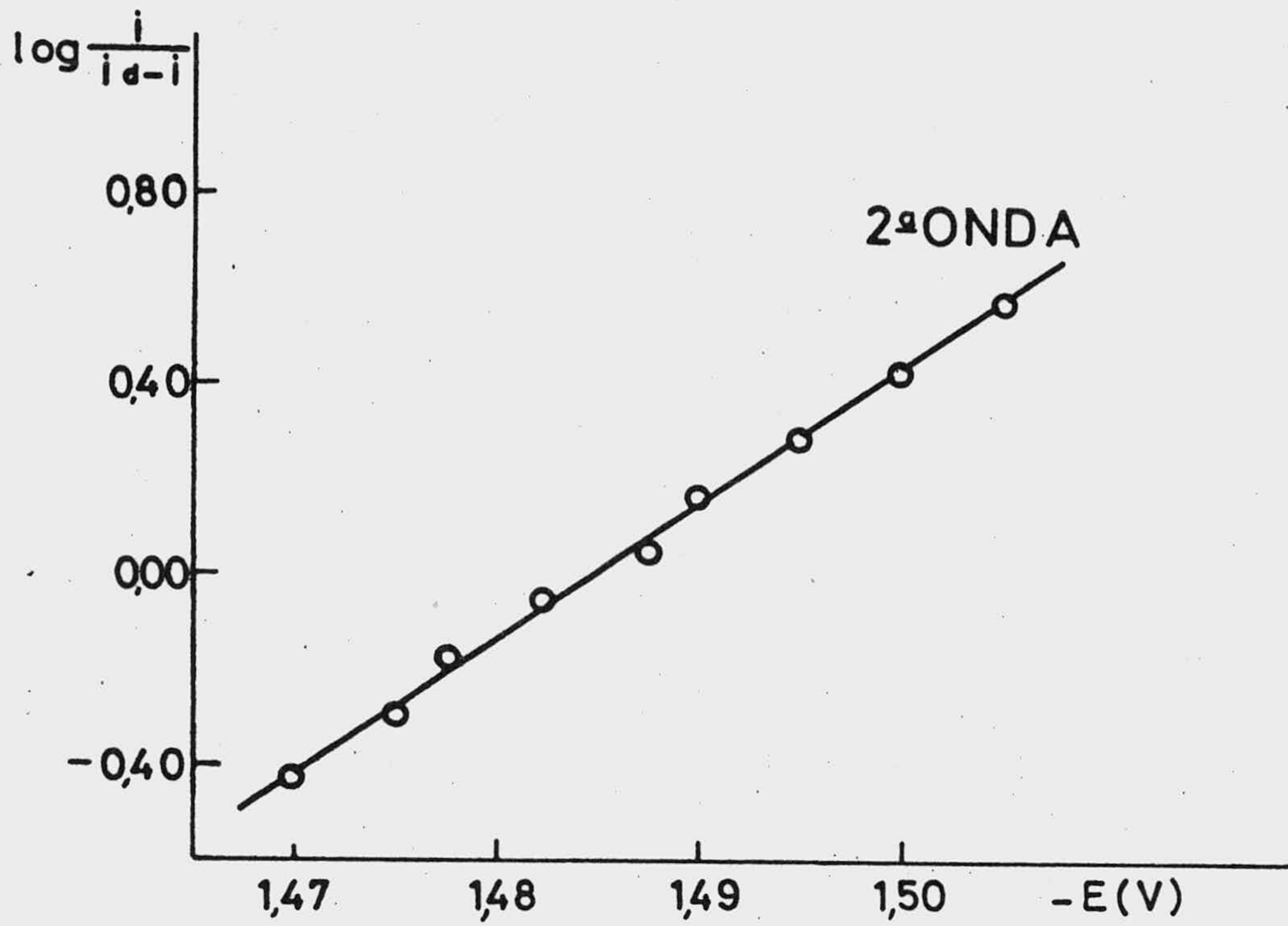


Fig.134.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXIX.

TABLA LXX

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 9,22. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,330 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
0,9850	0,060	0,270	0,222	-0,653
0,9925	0,090	0,240	0,375	-0,425
1,0000	0,120	0,210	0,571	-0,243
1,0025	0,150	0,180	0,833	-0,079
1,0125	0,180	0,150	1,200	0,079
1,0150	0,210	0,120	1,750	0,243
1,0225	0,240	0,090	2,666	0,425

2ª Onda  $i_d = 0,390 \mu A$

1,5050	0,105	0,285	0,368	-0,433
1,5100	0,135	0,255	0,529	-0,276
1,5175	0,165	0,225	0,733	-0,134
1,5225	0,195	0,195	1,000	0,000
1,5250	0,225	0,165	1,363	0,134
1,5350	0,255	0,135	1,888	0,276
1,5400	0,285	0,105	2,714	0,433
1,5450	0,315	0,075	4,200	0,623
1,5525	0,345	0,045	7,666	0,884

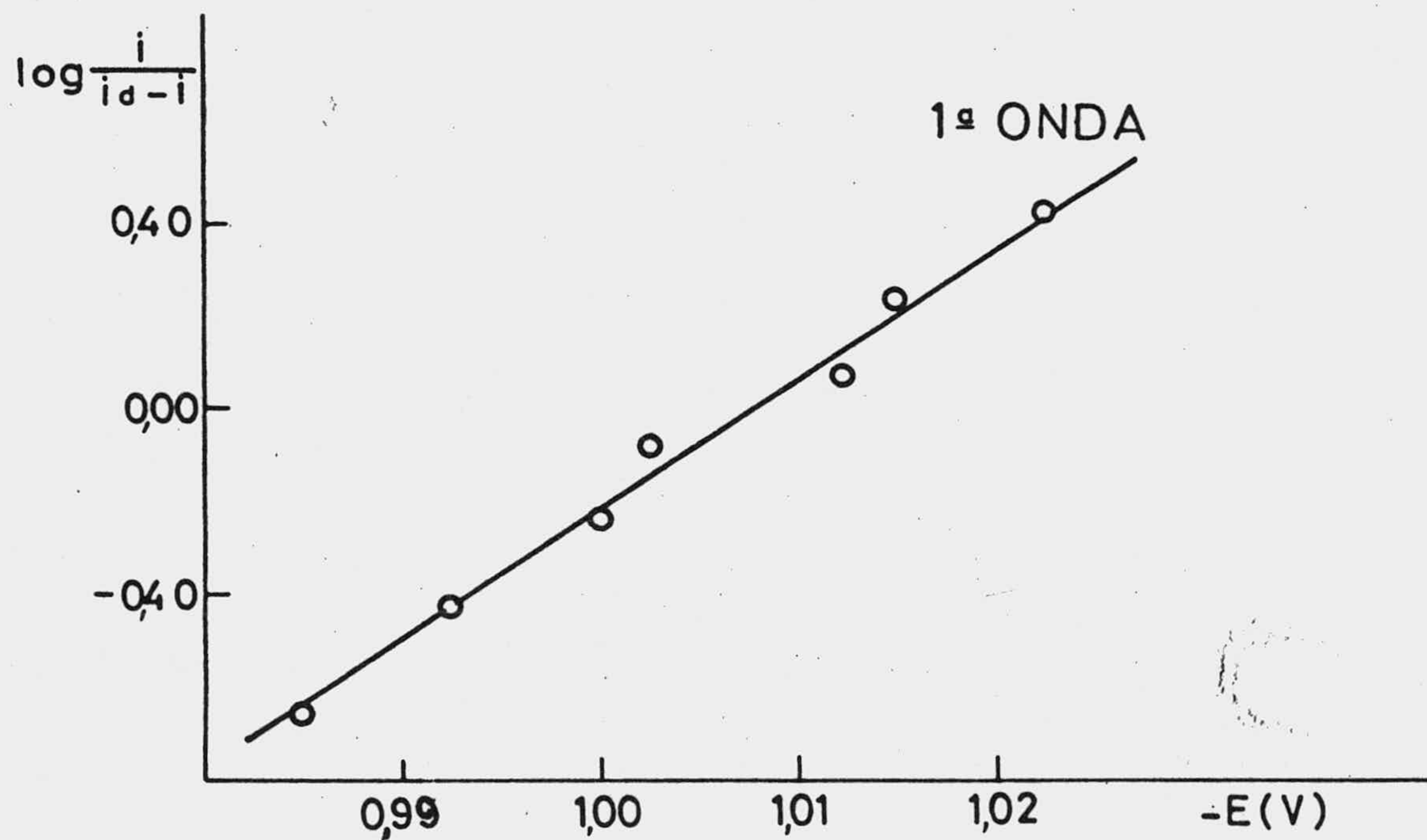
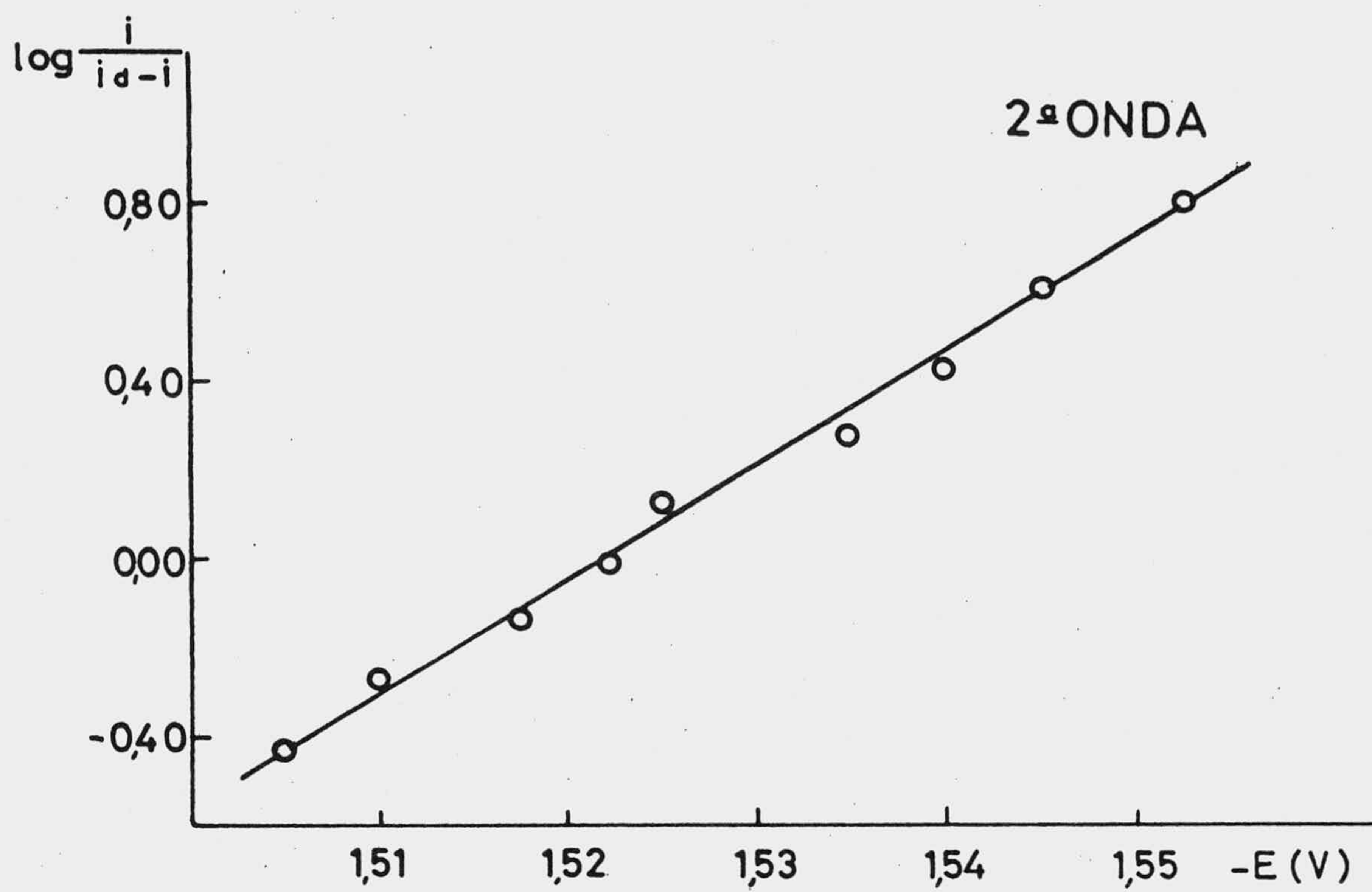


Fig. 135.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXX.



TABLA LXXI

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 9,751. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,330 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math>(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
1,0100	0,052	0,277	0,189	-0,723
1,0200	0,082	0,247	0,333	-0,477
1,0275	0,112	0,217	0,517	-0,286
1,0325	0,142	0,187	0,759	-0,119
1,0375	0,172	0,157	1,095	0,039
1,0450	0,202	0,127	1,588	0,200
1,0525	0,232	0,097	2,410	0,382

2ª Onda  $i_d = 0,2625 \mu A$

1,5150	0,067	0,195	0,346	-0,460
1,5250	0,097	0,165	0,590	-0,228
1,5375	0,127	0,135	0,944	-0,024
1,5425	0,157	0,105	1,500	0,176
1,5550	0,187	0,075	2,500	0,397

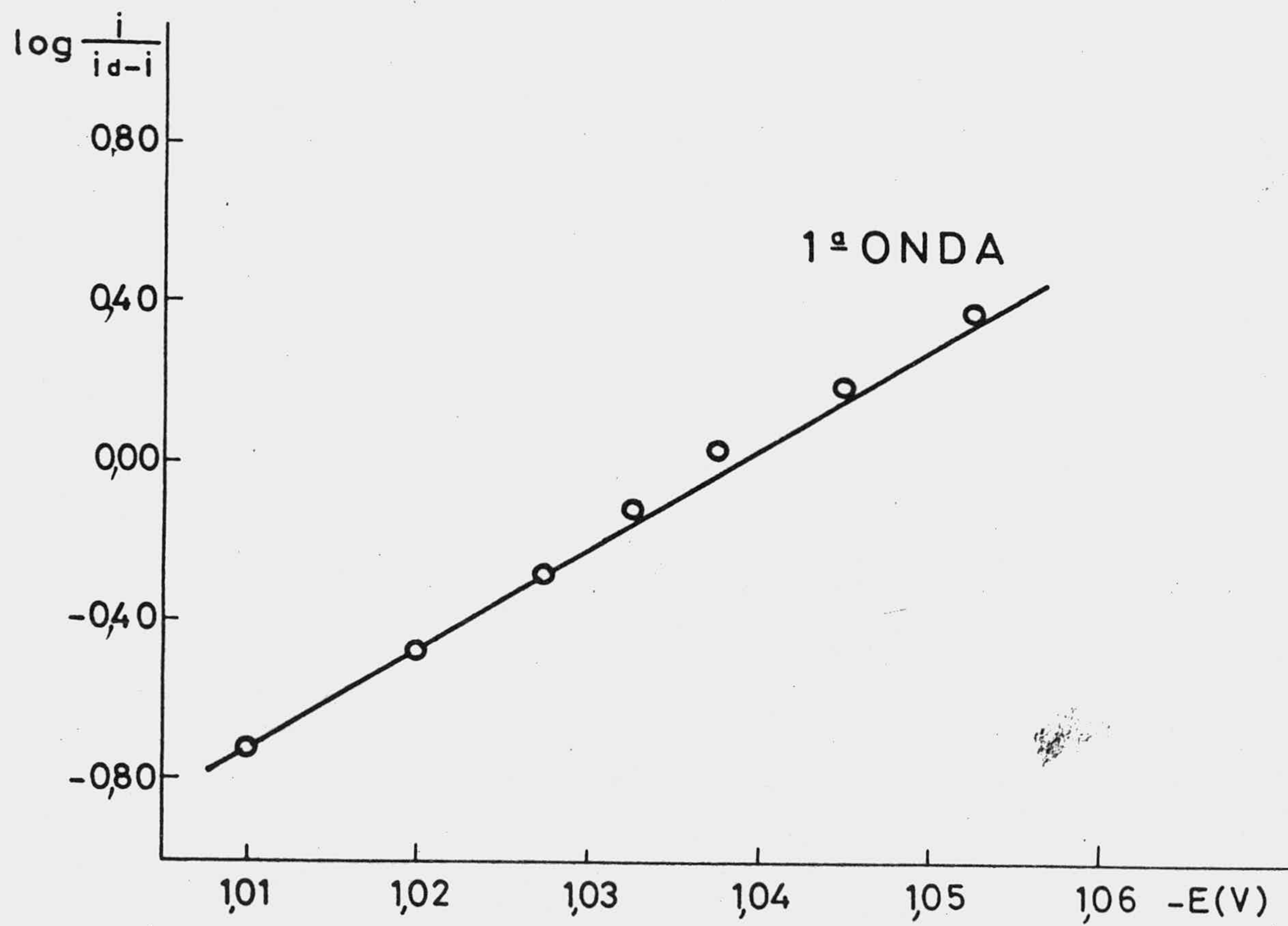
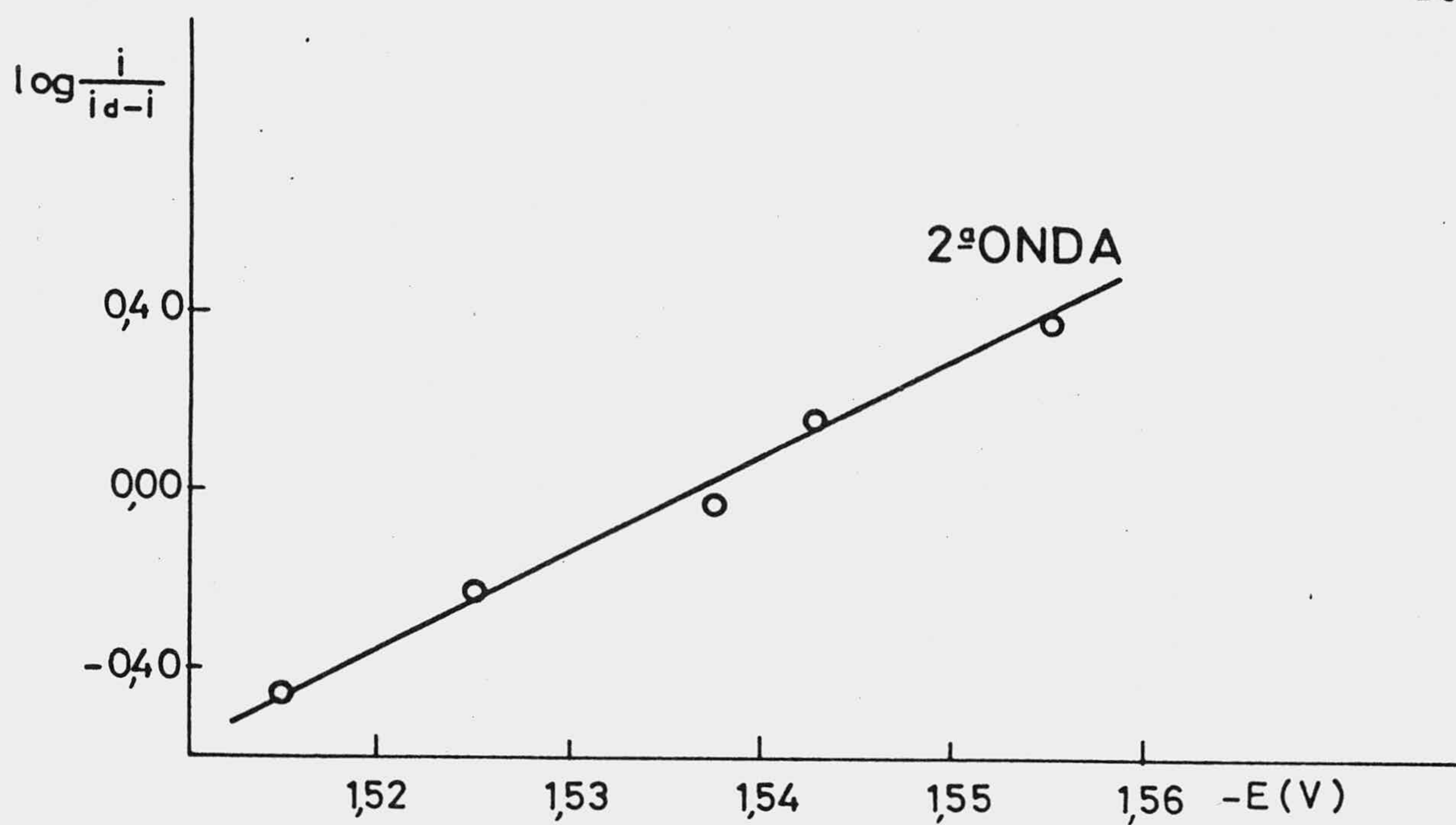


Fig.136.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXXI.

TABLA LXXII

Valores de intensidad a diferentes voltajes en las ondas polarográficas correspondientes a una disolución de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, pH = 10,936. T = 25°C.

1ª Onda  $i_d = 0,3375 \mu A$

<u>-E(V)</u>	<u>i(<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i_d - i</math> (<math>\mu A</math>)</u>	<u><math>i/i_d - i</math></u>	<u>log <math>i/i_d - i</math></u>
1,1000	0,052	0,285	0,184	-0,734
1,1100	0,082	0,255	0,323	-0,490
1,1175	0,112	0,225	0,500	-0,301
1,1225	0,142	0,195	0,730	-0,136
1,1300	0,172	0,165	1,045	0,019
1,1350	0,202	0,135	1,500	0,176
1,1425	0,232	0,105	2,214	0,345
1,1500	0,262	0,075	3,500	0,544
1,1575	0,292	0,045	6,500	0,812

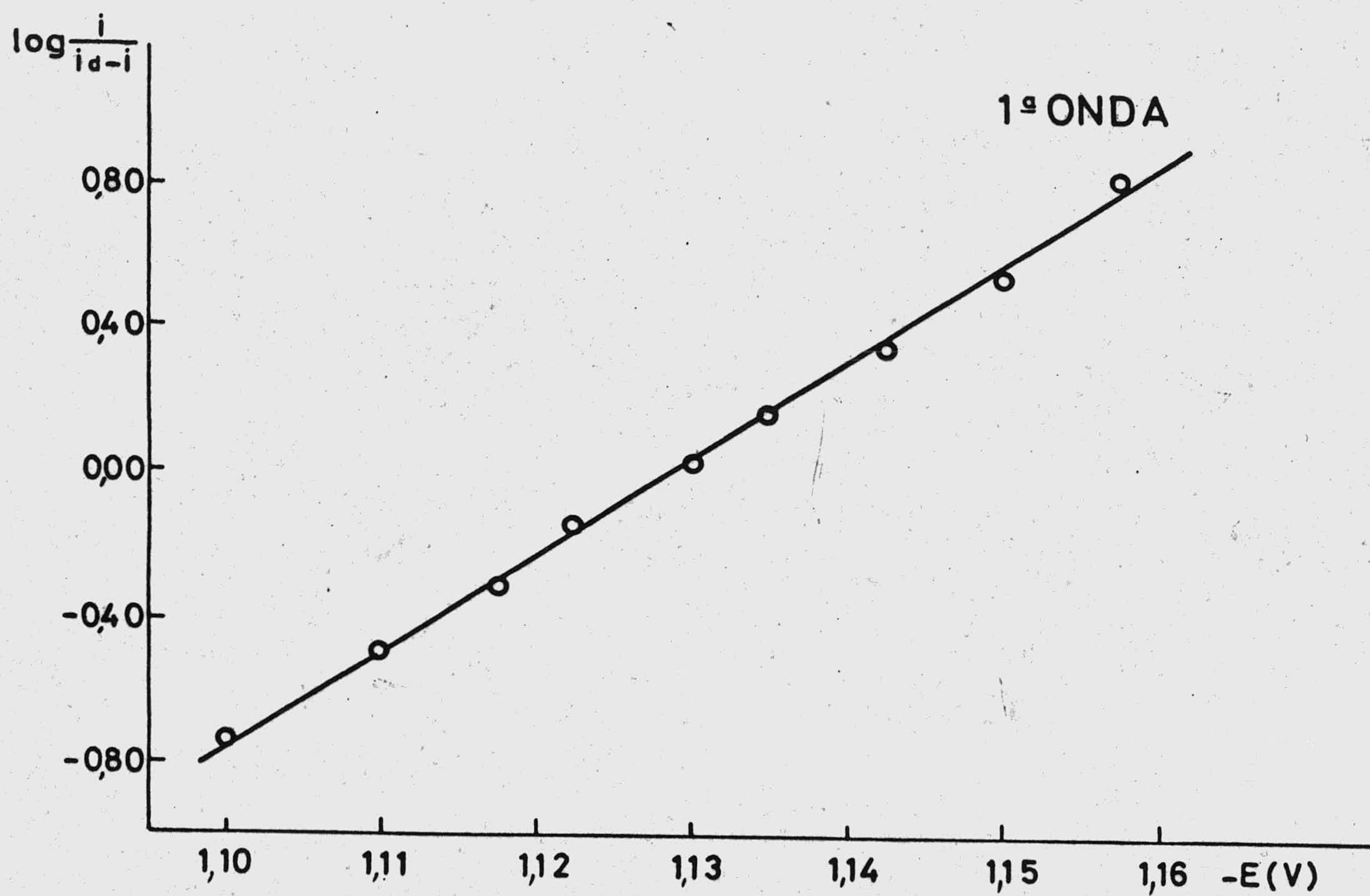


Fig. 137.- Representación de Tomes obtenida con los datos de la tabla LXXII.

TABLA LXXIII

Ecuaciones de las rectas correspondientes a las representaciones de Tomes, valores de  $n\alpha$  y coeficiente de determinación de disoluciones de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R a diferentes valores de pH.

## 1ª Onda

<u>pH</u>	<u>ecuación de la recta</u>	<u><math>n\alpha</math></u>	<u><math>r^2</math></u>
2,13	$\log i/i_d - i = -15,86 + 33,67(-E)$	2,04	0,996
2,37	$\log i/i_d - i = -13,82 + 28,36(-E)$	1,69	0,994
2,98	$\log i/i_d - i = -15,20 + 28,35(-E)$	1,68	0,994
4,22	$\log i/i_d - i = -18,81 + 30,27(-E)$	1,80	0,994
5,07	$\log i/i_d - i = -20,34 + 29,79(-E)$	1,77	0,995
5,82	$\log i/i_d - i = -23,44 + 31,39(-E)$	1,87	0,995
6,99	$\log i/i_d - i = -24,25 + 29,05(-E)$	1,73	0,991
7,49	$\log i/i_d - i = -24,65 + 27,98(-E)$	1,66	0,997
8,44	$\log i/i_d - i = -27,25 + 28,52(-E)$	1,70	0,995
9,22	$\log i/i_d - i = -28,70 + 28,49(-E)$	1,71	0,988
9,75	$\log i/i_d - i = -27,54 + 26,55(-E)$	1,58	0,997
10,93	$\log i/i_d - i = -29,80 + 26,40(-E)$	1,57	0,997

TABLA LXXIV

Ecuaciones de las rectas correspondientes a las representaciones de Tomes, valores de  $n\alpha$  y coeficiente de determinación de disoluciones de (II)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R a diferentes valores de pH.

## 2ª Onda

<u>pH</u>	<u>ecuación de la recta</u>	<u><math>n\alpha</math></u>	<u><math>r^2</math></u>
2,13	$\log i/i_d - i = -13,53 + 13,06(-E)$	0,79	0,996
2,37	$\log i/i_d - i = -13,24 + 12,55(-E)$	0,75	0,994
2,98	$\log i/i_d - i = -14,19 + 12,58(-E)$	0,75	0,994
4,22	$\log i/i_d - i = -20,90 + 17,05(-E)$	1,01	0,991
5,07	$\log i/i_d - i = -26,51 + 20,66(-E)$	1,23	0,993
5,82	$\log i/i_d - i = -29,25 + 21,86(-E)$	1,30	0,988
6,99	$\log i/i_d - i = -39,49 + 28,06(-E)$	1,67	0,995
7,49	$\log i/i_d - i = -38,93 + 27,14(-E)$	1,61	0,774
8,44	$\log i/i_d - i = -41,88 + 28,21(-E)$	1,68	0,997
9,22	$\log i/i_d - i = -40,34 + 26,51(-E)$	1,58	0,988
9,75	$\log i/i_d - i = -33,44 + 21,76(-E)$	1,29	0,989

Los valores medios de  $n\alpha$  calculados para cada paso de reducción y sustancia son los siguientes:

	<u><math>n\alpha</math> (1ª onda)</u>	<u><math>n\alpha</math> (2ª onda)</u>
sustancia (I)	1,70	1,09
sustancia (II)	1,73	1,24

De estos datos parece deducirse para las sustancias (I) y (II), que los electrones implicados en la primera y segunda etapa de reducción son dos y uno respectivamente, ya que los valores medios de  $n\alpha$  en cada caso son muy próximos a estas cifras.

Sin embargo es obvio que las representaciones de Tomes señaladas precedentemente solo son indicativas de momento del valor de  $n\alpha$ . La información complementaria, relativa al número de electrones intercambiados en los procesos electródicos, surgirá a continuación del análisis coulombimétrico que se describe más adelante.

Teniendo en cuenta, (59), la ecuación siguiente:

$$\frac{d E_{\frac{1}{2}}}{d \text{pH}} = - \frac{2,3 \cdot RTm}{n\alpha F}$$

donde  $m$  representa el número de protones que intervienen en el proceso electródico, y considerando para  $n\alpha$  su valor medio deducido de las líneas de Tomes, se han calculado para

cada sustancia y paso de reducción los siguientes valores de m.

	<u>1ª onda</u>	<u>2ª onda</u>	
	<u>m</u>	<u>m (1ª sección)</u>	<u>m (2ª sección)</u>
Sustancia (I)	2,19	1,51	0,99
Sustancia (II)	2,17	1,73	1,06

Según estos datos parece posible que sean dos los protones aceptados del medio por la sustancias (I) y (II) como paso previo de su primera reducción catódica.

Para el segundo paso de reducción el número de protones implicados en los procesos electródicos de las dos sustancias es función del pH, siendo m más próximo a uno para valores de pH superiores al pK.

Malspeis y Hung (60) señalan que el cambio de pendiente en la dependencia  $E_{1/2}$ -pH, sugiere que los mecanismos de reacción cambian en la superficie del electrodo pudiendo la corriente límite modificar su carácter de controlada por difusión al de difusión y cinética. Asimismo como indica Bridcka (61) y Delahay (62), las corrientes límites polarográficas que están controladas por la velocidad de una reacción química y por difusión se refieren generalmente como corrientes catódicas.



#### 4.2.2. Polarogramas a distintas concentraciones

De los polarogramas recogidos en las fig. 22-24 y 39-40, se han obtenido los datos que se presentan en las tablas III-IV y IX-X y, de éstas, las dependencias intensidad-concentración para cada paso de reducción de las sustancias (I) y (II).

Para disoluciones de (I) y (II) de concentraciones comprendidas entre  $2 \cdot 10^{-5}$  y  $2 \cdot 10^{-4}$  M, fig. 25 y 41, la dependencia intensidad polarográfica-concentración para los dos pasos de reducción es lineal.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas son las siguientes:

Para la sustancia (I)

$$i_{d(1)} = 0,0229 + 5066,63C \quad (r^2 = 0,999)$$

$$i_{d(2)} = 0,0009 + 9612,27C \quad (r^2 = 0,999)$$

y para la sustancia (II)

$$i_{d(1)} = 0,0357 + 6710,93C \quad (r^2 = 0,998)$$

$$i_{d(2)} = 0,0742 + 12971,04C \quad (r^2 = 0,997)$$

Los coeficientes de determinación próximos a la unidad indican una buena linealidad. Para disoluciones de (I) y (II) de concentraciones comprendidas entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M,

fig. 26 y 42 , las dependencias  $i_d$ -concentración para el primer paso de reducción es también lineal, respondiendo las rectas obtenidas a las ecuaciones siguientes:

$$(I) \quad i_{d(1)} = 0,0500 + 60068,18c \quad (r^2 = 0,997)$$

$$(II) \quad i_{d(1)} = 0,1397 + 6342,46c \quad (r^2 = 0,999)$$

Asimismo es lineal la dependencia  $i_d$ - $c$  para el segundo paso de reducción de la sustancia (II) y la ecuación de la recta obtenida en este caso es:

$$i_{d(2)} = 0,3102 + 11657,53c \quad (r^2 = 0,995)$$

La dependencia lineal de la corriente límite frente a la concentración vuelve a confirmar que el proceso electrónico es preferentemente difusivo para los pasos de reducción que presentan las dos sustancias excepto en el caso de la segunda etapa de reducción de la sustancia (I), en el margen de concentración  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M, en el que la dependencia intensidad-concentración presenta tres secciones lineales como puede observarse en la fig. 26.

El hecho de que la pendiente de la sección intermedia sea menor que la de las otras dos secciones lineales puede explicarse según la hipótesis de Laviron (63) y que, para la acetil-3 piridina, consiste en suponer que una película de la forma reducida adsorbida en la superficie de la gota provoca una inhibición de la reacción electroquímica

seguida de un estacionamiento de la velocidad de reducción. Al aumentar la concentración el potencial se hace más negativo y el crecimiento de la corriente se acompaña de un aumento de la concentración de la forma reducida inhibidora en la superficie del electrodo y, por consiguiente, hay una limitación de la corriente  $i$ . Para valores más elevados del potencial aplicado, la velocidad de reducción aumenta y la corriente crece de nuevo.

En cualquier caso, de los resultados experimentales obtenidos, se observa que con el aumento de concentración los potenciales de semionda son más electronegativos. Una variación de concentración de diez veces supone que los potenciales de semionda, correspondientes al primer paso de reducción de los dos derivados pirimidopirimidínicos, varían aproximadamente entre 10 y 25 mV.

Las variaciones obtenidas para el segundo paso de reducción de la sustancia (I) oscilan entre 60-70 mV y en el caso de la sustancia (II) entre 75-100 mV.

El hecho de que los potenciales de semionda varíen en sentido creciente negativo, al aumentar la concentración de sustancia, es indicativo de la irreversibilidad del proceso (66).

En este sentido, de nuevo hay que señalar el paralelismo de los resultados obtenidos con los que indican Smith y Elving (22) para la adenina y purina. Estos autores adscriben para estas sustancias un efecto catalítico, en el que están

implicados los iones hidrógeno, al existir un cambio hacia potenciales más negativos cuando se incrementa la concentración de sustancia.

Smith y Elving indican asimismo, que la reducción de la adenina y purina supone una hidrogenación previa seguida de una rotura de la porción pirimidínica del anillo.

### 4.2.3. Carácter de las ondas de (I) y (II) en amortiguador Britton-Robinson y cálculo de parámetros polarográficos.

#### 4.2.3.1. Influencia de la presión de la columna de mercurio.

A partir de los polarogramas correspondientes a una disolución de la sustancia (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, a pH = 1,95 a distintas presiones de mercurio, se obtiene para los dos pasos de reducción que se presenta una dependencia lineal entre las alturas de onda y las raíces cuadradas de las alturas eficaces del depósito de mercurio, lo que es indicativo del carácter fundamentalmente difusivo de tales ondas, fig. 30 y 31. Las ecuaciones de las rectas obtenidas son:

$$i_{d(1)} = -0,0562 + 0,0357 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,995)$$

$$i_{d(2)} = 0,0206 + 0,0513 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,995)$$

El mismo resultado de ondas difusivas se obtiene para una concentración  $10^{-4}$  M fig. 32 y 33. Las ecuaciones de las rectas en este caso han sido:

$$i_{d(1)} = -0,0787 + 0,0740 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,993)$$

$$i_{d(2)} = 0,0096 + 0,1114 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,990)$$

Asimismo el carácter de las ondas que presentan una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M y pH = 1,85 es de tipo difusivo como se deduce de las dependencias  $i_d - \sqrt{h_{ef}}$ , fig. 48.

Las ecuaciones de las rectas correspondientes son:

$$i_{d(1)} = -0,11891 + 0,1822 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,997)$$

$$i_{d(2)} = -0,04851 + 0,3331 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,997)$$

Para una concentración más elevada,  $10^{-3}$  M, el primer paso de reducción sigue estando controlado preferentemente por la difusión de las sustancias hacia el microelectrodo indicador de gotas de mercurio, según se puede apreciar en la fig. 49 y la recta obtenida en este caso responde a la ecuación siguiente:

$$i_{d(1)} = 0,8029 + 0,7321 \sqrt{h_{ef}} \quad (r^2 = 0,996)$$

La dependencia intensidad de corriente- $\sqrt{h_{ef}}$  para el segundo paso de reducción, fig. 50, parece poner de manifiesto que para esta concentración tan elevada existe un proceso de adsorción (64).

#### 4.2.3.2. Cálculo del coeficiente de temperatura de la intensidad de corriente:

A partir de los valores de intensidad polarográfica correspondientes a diferentes temperaturas, que se presentan en las tablas V, XI y XII, se ha calculado el valor del coeficiente de temperatura  $\beta$ , para cada sustancia y paso de reducción, aplicando la expresión  $\beta = (i_2 - i_1 / \theta_2 - \theta_1) / i_1$  (67).

El valor medio de  $\beta$  para el primer y segundo paso de reducción de la sustancia (I) fué 1,98 y 1,70% por grado, respectivamente, y para la sustancia (II) 1,31% para el primero y 1,60% por grado para el segundo.

Este hecho vuelve a confirmar que los procesos electrónicos están regidos por la difusión (65).

Asimismo para cada sustancia y paso de reducción se han calculado los valores logarítmicos de las alturas de onda correspondientes a los valores recíprocos de las temperaturas absolutas, tablas LXXV-LXXVII. La dependencia entre estos parámetros se han representado en las fig. 138-143 resultando en todos los casos líneas rectas a las que se puede aplicar la expresión  $i = k \exp. \frac{-Q}{RT}$ , donde Q es la energía de activación. Del valor de la pendiente de las rectas obtenidas se han calculado para Q los siguientes valores:

<u>Sustancias</u>	<u>pasos de reducción</u>	<u>Q(k.cal/mol)</u>	<u>Q(kJ/mol)</u>
(I)	primero	3,112	13,008
(I)	segundo	2,867	11,984
(II)	primero	2,132	8,911
(II)	segundo	2,544	10,633

TABLA LXXV

Valores logarítmicos de las alturas de onda de una disolución de (I)  $4 \cdot 10^{-5}$  M en B-R, para distintas temperaturas, pH = 1,98.

<u>T°C</u>	<u><math>1/T \cdot 10^3</math> (K<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>-\log i_{d(1)}</math></u>	<u><math>-\log i_{d(2)}</math></u>
13	3,50	0,709	0,462
27	3,33	0,593	0,346
33	3,27	0,569	0,305
38	3,21	0,523	0,280
40	3,19	0,501	0,262
47	3,12	0,443	0,222



TABLA LXXVI

Valores logarítmicos de las alturas de onda de una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, para distintas temperaturas, pH = 1,98.

<u>T°C</u>	<u><math>1/T \cdot 10^3</math> (K<sup>-1</sup>)</u>	<u>log <math>i_{d(1)}</math></u>	<u>log <math>i_{d(2)}</math></u>
9	3,54	0,021	0,296
16	3,46	0,062	0,343
21	3,40	0,088	0,376
26	3,34	0,117	0,401
35	3,24	0,161	0,473

TABLA LXXVII

Valores logarítmicos de las alturas de onda de una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en B-R, para distintas temperaturas, pH = 1,98.

<u>T°C</u>	<u><math>1/T \cdot 10^3</math> (K<sup>-1</sup>)</u>	<u>log <math>i_{d(1)}</math></u>	<u>log <math>i_{d(2)}</math></u>
16	3,46	0,730	1,130
21	3,40	0,769	1,161
26	3,34	0,787	1,183
31	3,29	0,821	1,190
36	3,24	0,837	1,217

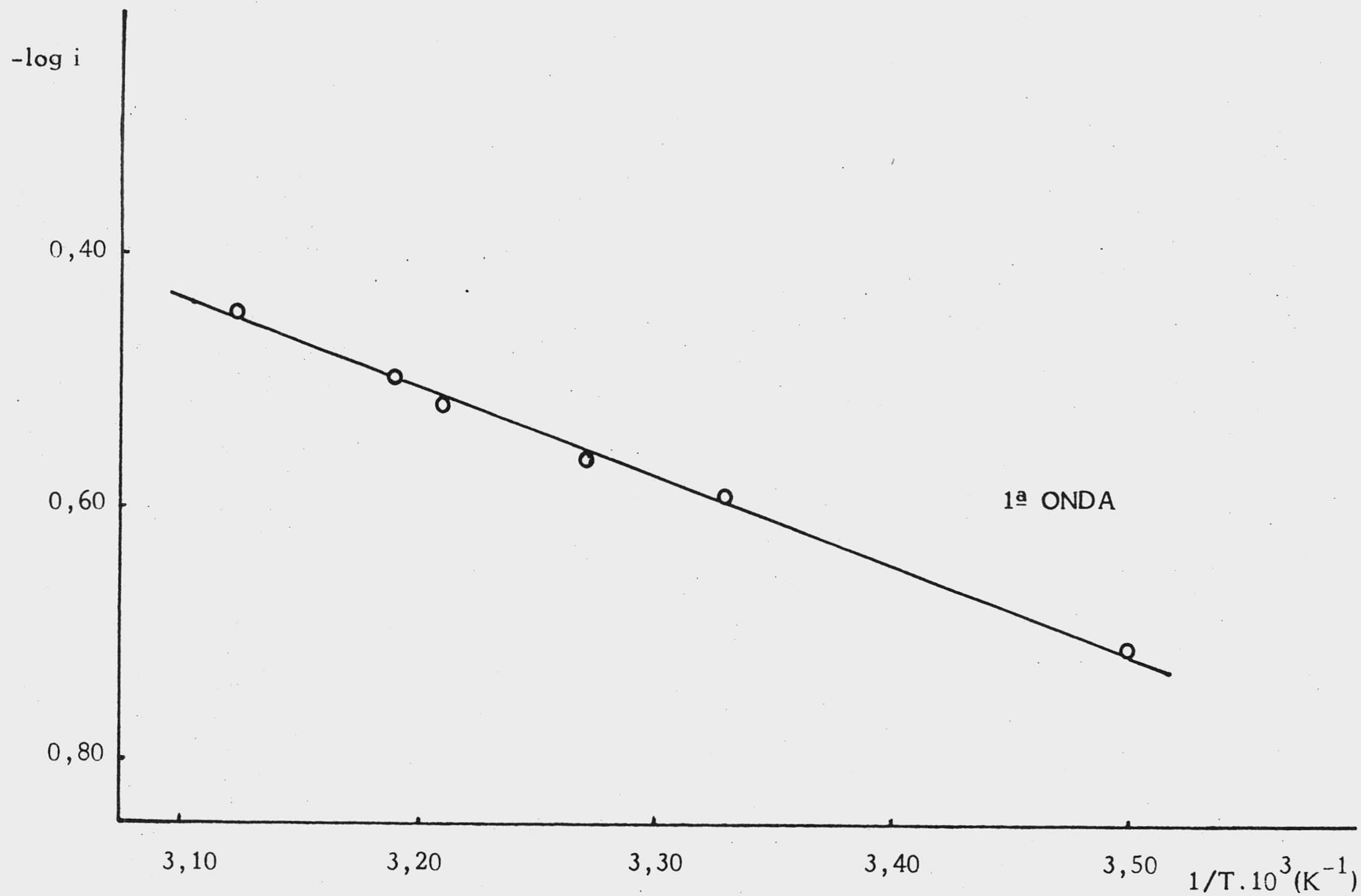


Fig. 138.-  $\log i$  frente al inverso de las temperaturas absolutas en una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH = 1,98.

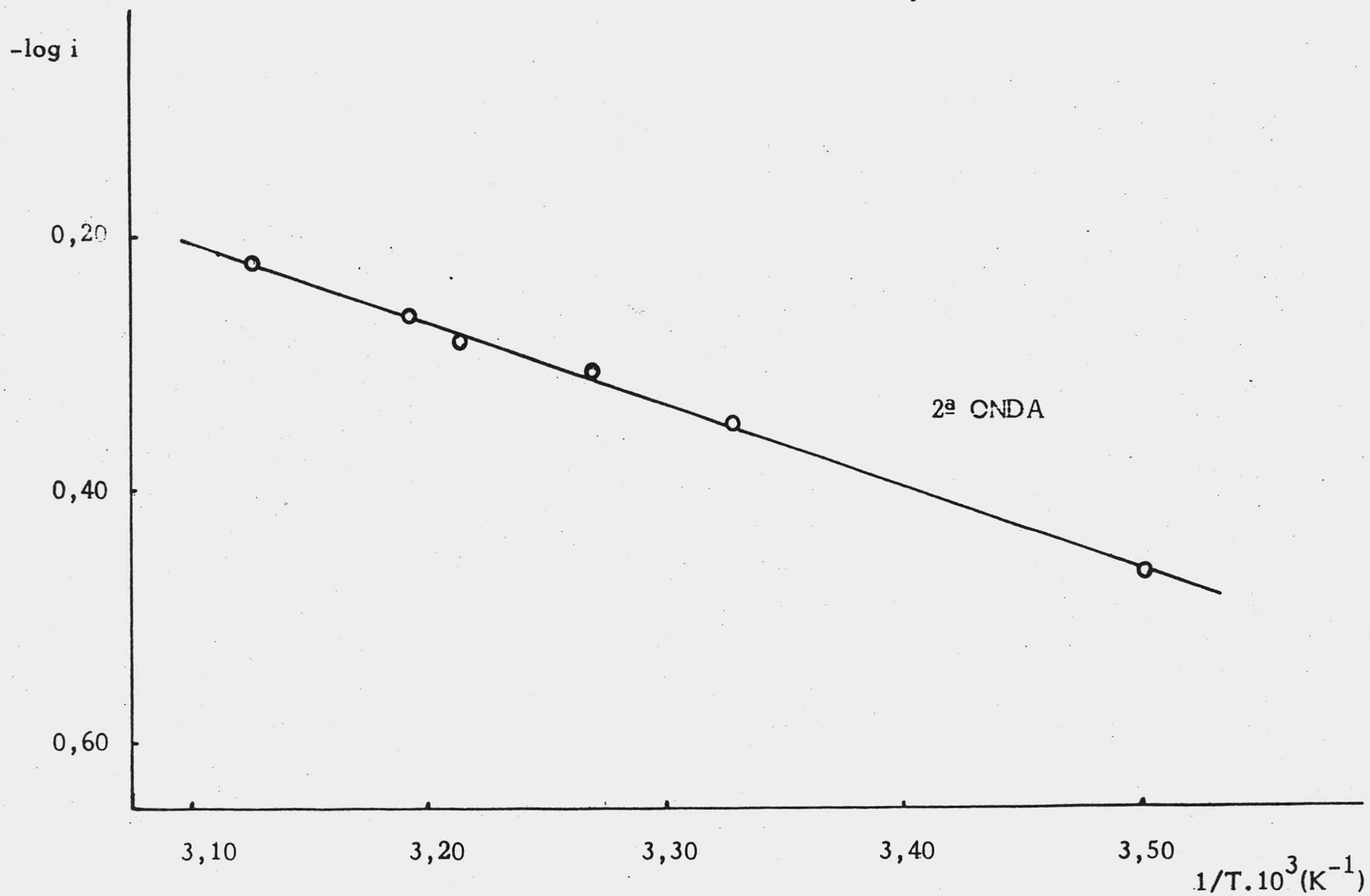


Fig.139.- Log  $i$  frente al inverso de las temperaturas absolutas en una disolución de (I)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH = 1,98.

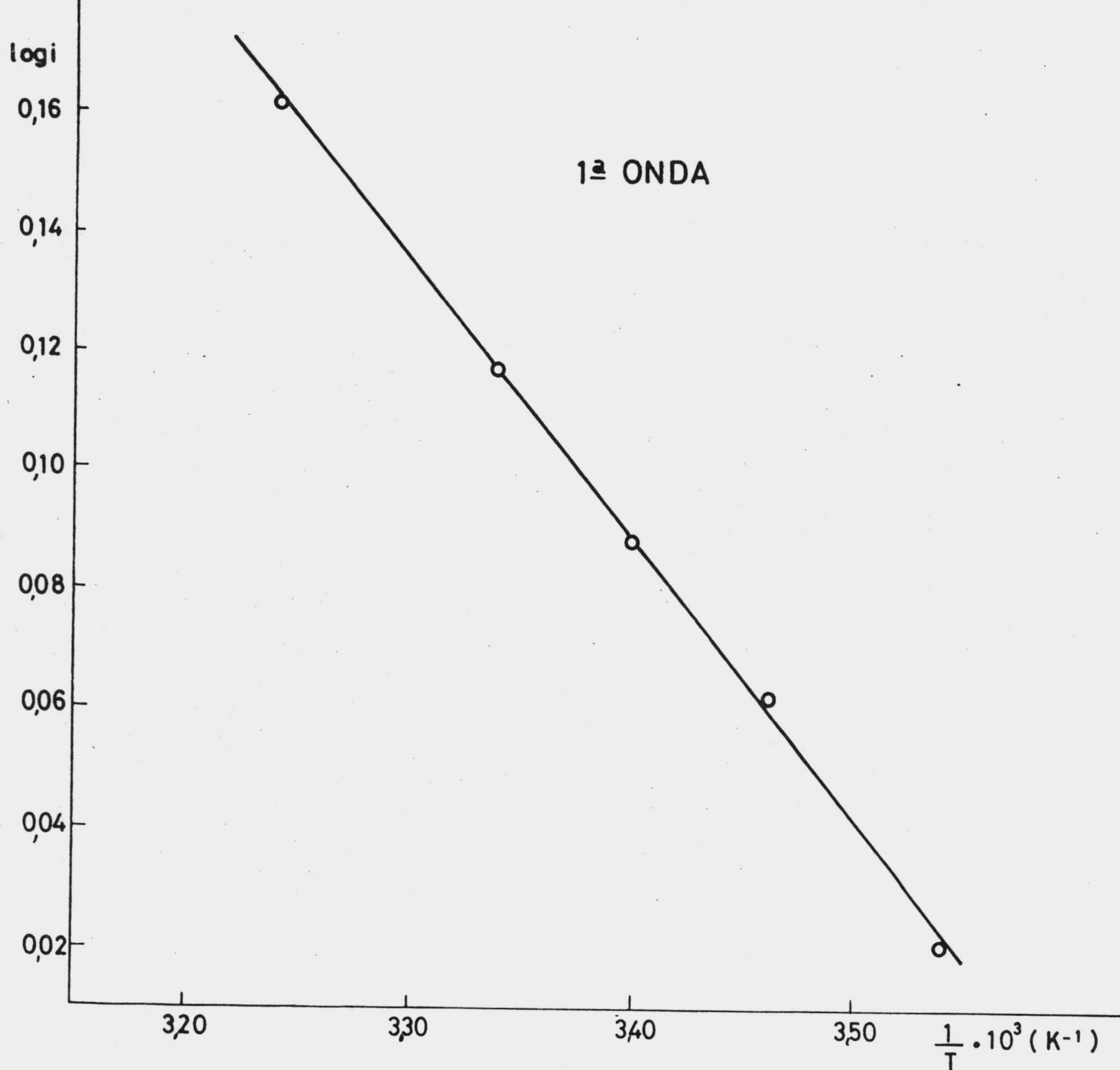


Fig.140 .- Log i frente al inverso de las temperaturas absolutas en una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH = 1,98.

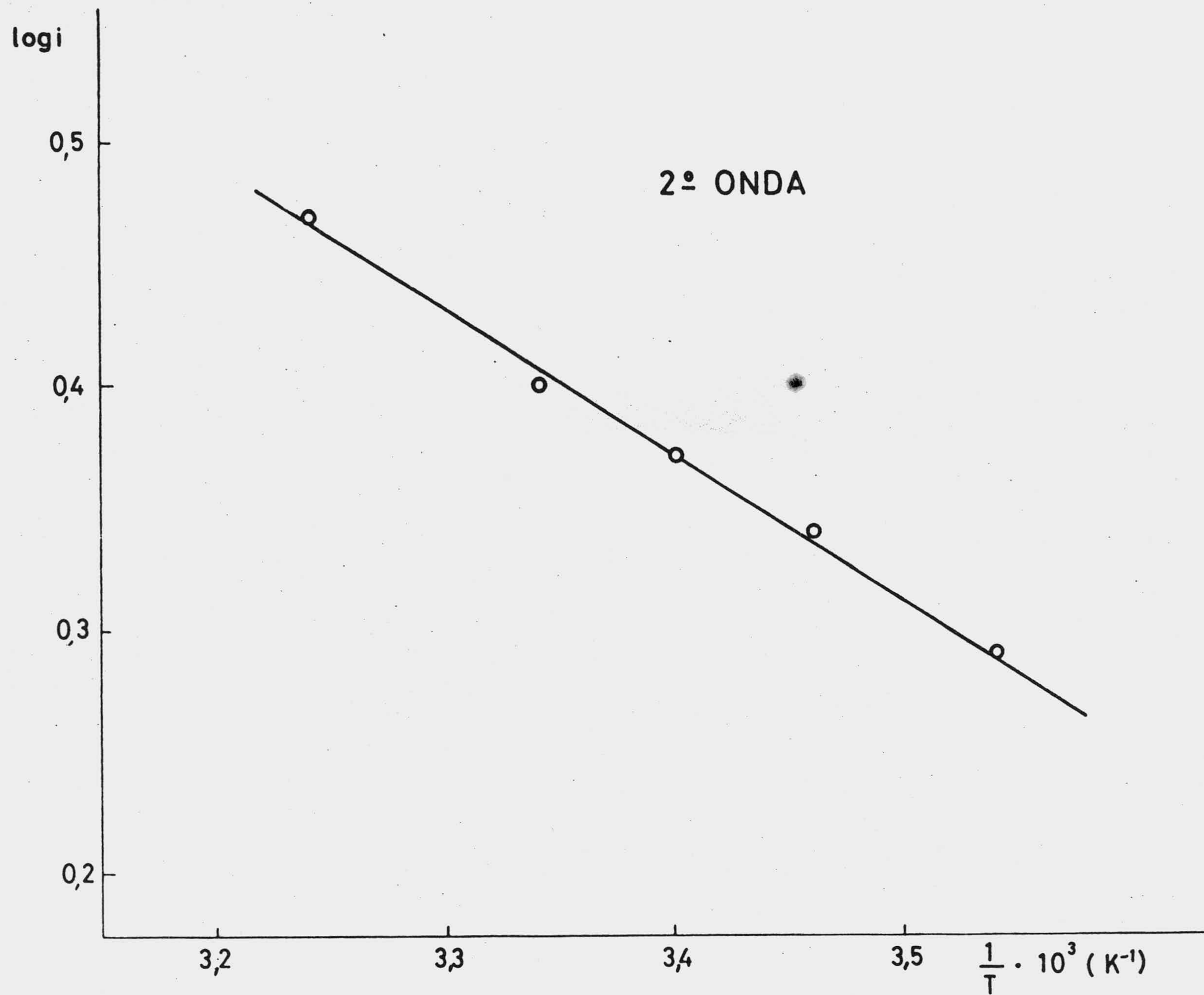


Fig.141 .- Log  $i$  frente al inverso de las temperaturas absolutas en una disolución de (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, pH = 1.98.

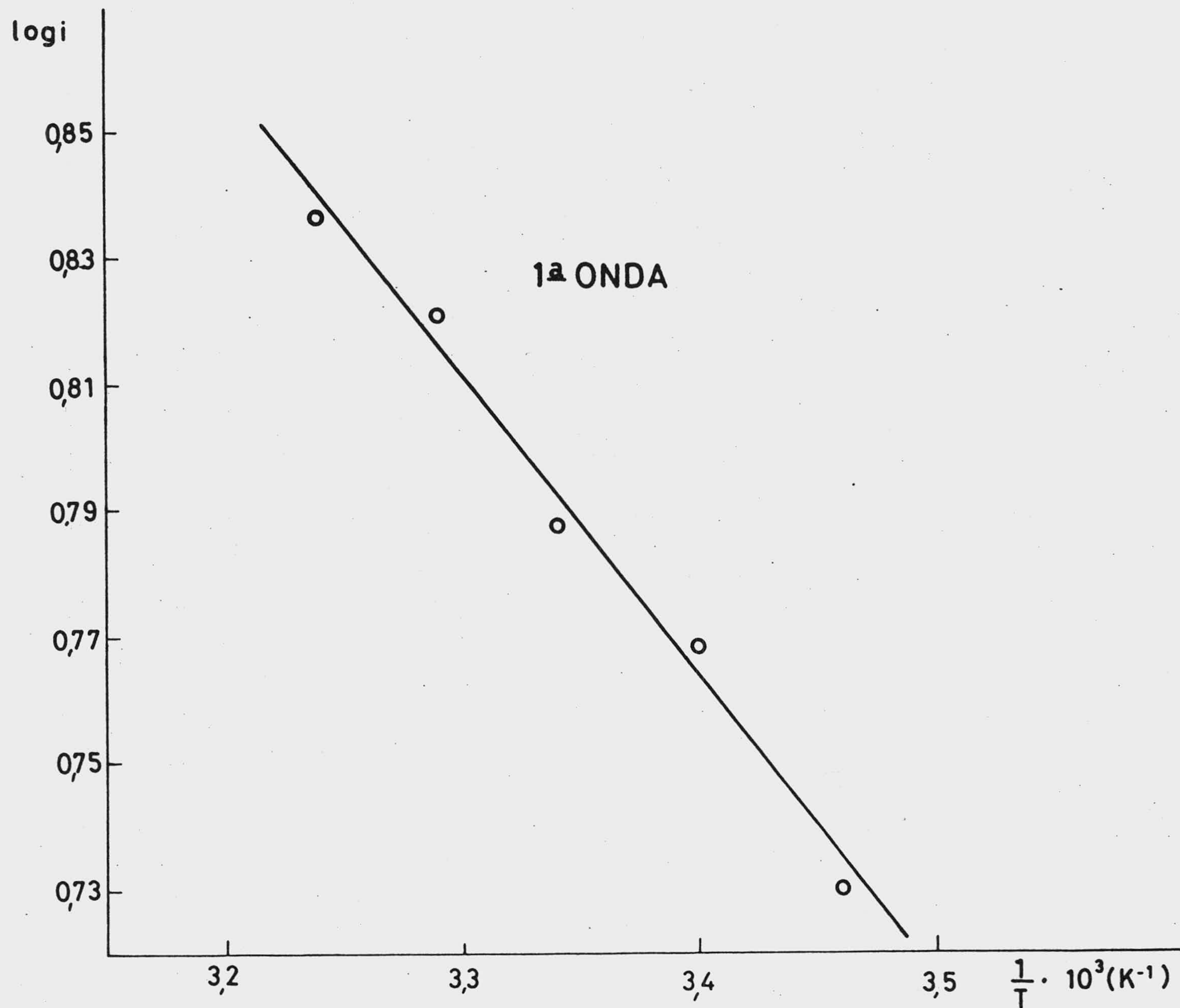


Fig.142.- Log i frente al inverso de las temperaturas absolutas en una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en B-R, pH = 1,98.

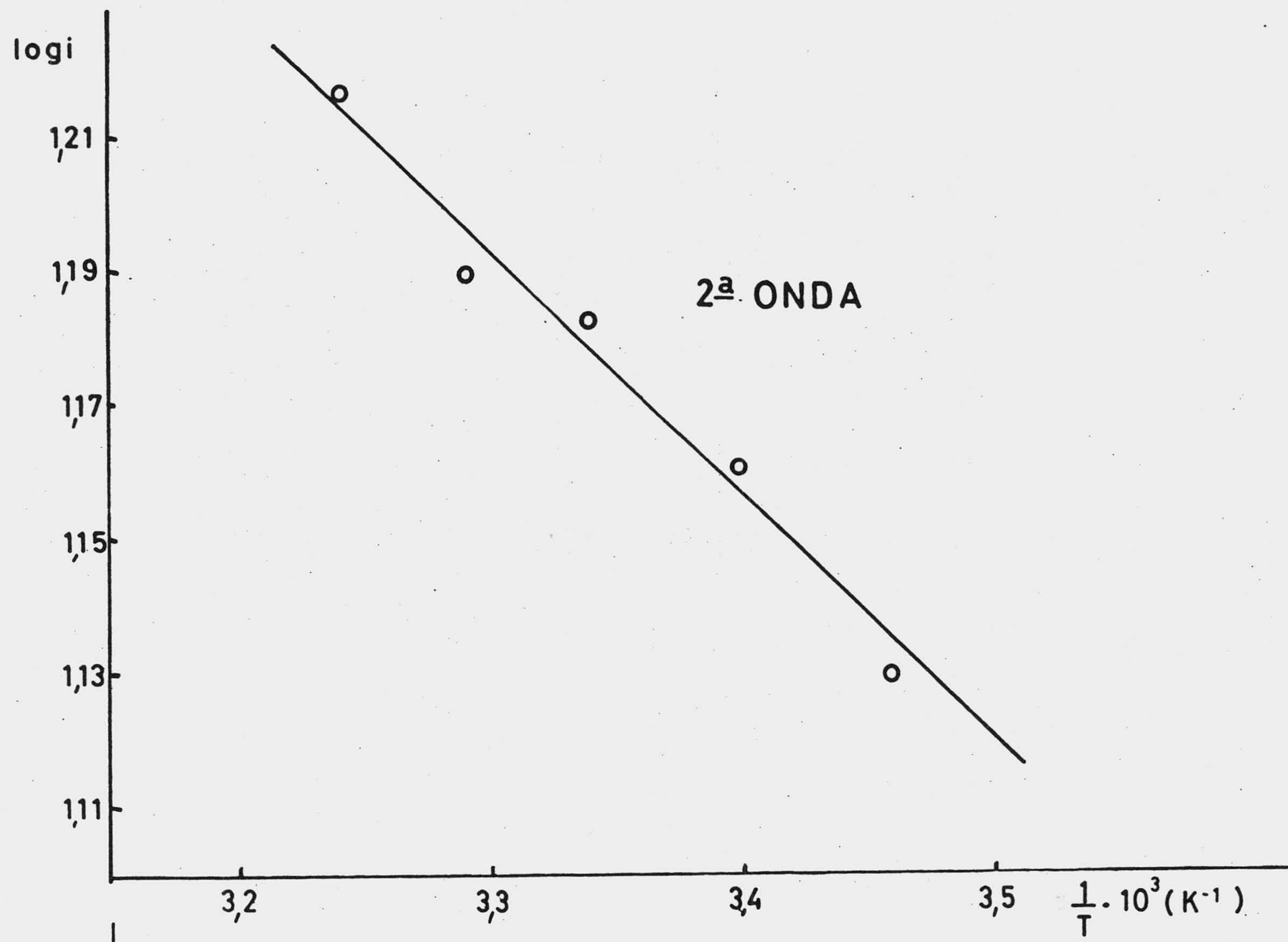


Fig. 143.- Log  $i$  frente a la inversa de las temperaturas absolutas en una disolución de (II)  $10^{-3}$  M en B-R, pH = 1,98.

De la observación de los datos relativos a las fig. 142 y 143 se aprecia que la linealidad no es buena, por lo que los valores polarográficos correspondientes no son indicativos con seguridad de un proceso determinado. Sin embargo, a efectos del cálculo del coeficiente de temperatura, sí se obtienen unos ciertos valores aceptables, a lo que queda restringida la aplicabilidad de las correspondientes figuras.

De los resultados obtenidos para las energías de activación, y de los valores de los coeficientes de temperatura,  $\beta$ , se ha designado como corrientes de difusión las correspondientes a cada paso de reducción y sustancia. Así Mairanovskii (68) indica como corrientes de este tipo aquellas en que las energías de activación no superan a 5kcal/mol y el coeficiente de temperatura está comprendido entre 1,5-2,0% por grado de temperatura.

tura.

#### 4.2.3.3. Cálculo de la constante de la corriente de difusión.

Se ha obtenido el valor medio de la constante de la corriente de difusión,  $I$ , de Ilkovic al aplicar la ecuación  $I = i_d / m^{2/3} t^{1/6} C$  a disoluciones de las sustancias (I) y (II) de diferentes concentraciones.

Para la sustancia (I) los valores medios de  $I$  calculados para la primera y segunda onda fueron 1,18 y 2,079, respectivamente, y en el caso de la sustancia (II) 1,58 para el



primer paso de reducción y 3,09 para el segundo. Estos valores son concordantes con la relación de alturas existentes entre cada paso de reducción y sustancia. Asimismo estos resultados son los esperados para sustancias de tamaños moleculares semejantes (69).

#### 4.2.3.4. Cálculo del coeficiente de difusión.

A partir de la ecuación de Ilkovic

$$i = 607m^{2/3}t^{1/6}D^{1/2}n.c$$

se ha obtenido el valor del coeficiente de difusión  $D$  para  $i_d$  soluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de las sustancias (I) y (II) en amortiguador Britton-Robinson de pH = 1,85;  $n$  se ha tomado como dos electrones, la temperatura fué de 25°C y los valores de  $i_d$  para cada sustancia en estas condiciones experimentales fueron  $0,225 \mu A$ , para la sustancia (I), y  $0,300 \mu A$ , para la (II).

Así se obtuvieron los siguientes valores de  $D$

$$D (I) = 1,015 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$D (II) = 1,805 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

4.3. Tiempos de goteo para disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino]pirimido [5,4d]pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d]pirimidina (II).

El estudio de las curvas electrocapilares se ha realizado a partir de las experiencias reseñadas en el apartado 3.2.4 de la parte experimental. Las representaciones obtenidas para diferentes concentraciones de las sustancias (I) y (II) fig. 51 y 52 ponen de manifiesto una adsorción apreciable.

La medida del tiempo de goteo en disoluciones de (I) y (II) de diferente concentración, a un potencial fijo, fig. 53-55, pone de manifiesto la formación de micelas y permite calcular la sección de la molécula adsorbida mediante la aplicación de la isoterma de adsorción de Gibbs (87).

La tensión mercurio-agua en ausencia de oxígeno es  $427 \text{ dinas.cm}^{-1}$ .

Para disoluciones de (I) de concentraciones comprendidas entre  $2,77 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  a  $23,90 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $E = -0,4 \text{ V}$  y un tiempo de gota del amortiguador Britton-Robinson de 10,98s, se obtuvo que:

$$d\gamma/d \log c = -1,937427/10,98; \text{ y } \Gamma = - \left( \frac{1}{2,3RT} \right) \left( \frac{d\gamma}{d \log c} \right)$$

$$\text{de donde } \Gamma = 13,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ (T = 25}^\circ\text{C)}$$

$$\text{Area} = 1/\Gamma N = 12,6 \text{ \AA}^2$$

Para un potencial fijo de  $-0,8\text{V}$  los valores de  $\Gamma$  y sección de molécula adsorbida fueron:  $\Gamma = 8,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  y  $\text{Area} = 18,8 \text{ \AA}^2$ . Para disoluciones de (II) de concentraciones comprendidas entre  $2,77 \cdot 10^{-6}$  y  $37,50 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $E = -0,4\text{V}$  y un tiempo de gota del amortiguador Britton-Robinson de  $11,76 \text{ s}$ , se calcularon para  $\Gamma$  y sección de molécula adsorbida los valores siguientes:  $\Gamma = 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  y  $\text{Area} = 25,5 \text{ \AA}^2$ , respectivamente.

Los valores obtenidos de sección de molécula adsorbida, en todos los casos, son indicativos de una adsorción perpendicular de acuerdo con los resultados que señalan Blomgren y Bockrif (84) para la adsorción de aminas aromáticas en la interfase mercurio-disolución acuosa a pH ácido.

4.4. Polarografía oscilográfica de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metil-amino]pirimido[5,4d]pirimidina (I) y de 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d]pirimidina (II).

4.4.1. Oscilopolarogramas de (I) y (II) a diferentes valores de pH.

En las páginas 116-127 se describen las experiencias relativas al estudio oscilopolarográfico de disoluciones de (I) y (II)  $10^{-4}$  M en amortiguador Britton-Robinson para diferentes concentraciones protónicas.

En todo el margen de pH estudiado y para las dos sustancias aparecen dos ondas de reducción catódica bien definidas. Aproximadamente para un pH superior a 9,5 la segunda onda tiende a desaparecer confundándose con la descarga del electrolito de fondo.

Las intensidades de las ondas de las sustancias (I) y (II) varían con el pH, tablas XX y XXI. Los valores máximos de  $i_p$  se alcanzan aproximadamente a pH 6 y 10,5, para la primera onda, y 5,5, para la segunda onda (sustancia I); y pH aproximadamente 5,5 y 10,3, para la primera onda, y pH 3,5, para la segunda onda, en el caso de la sustancia (II) fig. 62-64.

De los resultados que se presentan en las tablas XX y XXI se observa la variación de los potenciales de pico con el pH para los dos pasos de reducción que presentan las

sustancias (I) y (II). Esta variación supone un incremento de los  $E_p$  hacia valores más negativos al aumentar la basicidad del medio.

La dependencia  $E_p$ -pH para el primer paso de reducción de (I) y (II) resulta lineal como se aprecia en las fig. 144 y 145. Las ecuaciones de las rectas correspondientes son:

$$\text{Sustancia (I) } -E_{p(1)} = -0,528 - 0,074 \text{ pH} \quad (r^2 = 0,998)$$

$$\text{Sustancia (II) } -E_{p(1)} = -0,502 - 0,0080 \text{ pH} \quad (r^2 = 0,998)$$

Las variaciones de  $E_p$  por unidad de pH para este primer paso de reducción han sido de 74 mV para la sustancia (I) y 80 mV para la (II); valores semejantes a los obtenidos por polarografía convencional. Por la dificultad de medida de los  $E_p$  en el caso de la segunda onda no se ha efectuado la representación  $E_p$ -pH.

La ausencia de picos anódicos, fig. 56-61, indica la irreversibilidad de los procesos de reducción (71).

#### 4.4.2. Oscilopolarogramas de (I) y (II) a distintas velocidades de barrido.

Las experiencias realizadas imponiendo diferentes velocidades de barrido de voltaje, páginas 128-140, ponen de manifiesto un desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores más negativos para las dos sustancias y pasos de reducción correspondientes, tanto a pH = 1,94 como a

pH = 4,68, tablas XXII-XXV y fig. 65-68 y asimismo no se observa pico anódico en ningún caso al polarizar en sentido inverso, todo lo cual coincide con el comportamiento propio de un proceso irreversible (70).

Las dependencias de las intensidades de pico con las raíces cuadradas de las velocidades de barrido son lineales en todos los casos fig. 69-72.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas en cada caso son las siguientes:

<u>Sust.</u>	<u>pH</u>	
		$i_{p(1)} = -3,0576 + 12,27475 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,996)$
	1,94	
(I)		$i_{p(2)} = -0,7779 + 9,12703 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,992)$
	4,62	
		$i_{p(1)} = -1,6006 + 8,92885 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,999)$
		$i_{p(2)} = 2,8920 + 10,63450 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,997)$
	1,94	
(II)		$i_{p(1)} = -4,1900 + 10,99865 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,996)$
		$i_{p(2)} = -4,7729 + 12,16537 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,997)$
	4,68	
		$i_{p(1)} = -3,4338 + 11,72503 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,996)$
		$i_{p(2)} = -4,3094 + 13,91586 v^{\frac{1}{2}} (r^2 = 0,997)$

Los coeficientes de determinación próximos a la unidad ponen de manifiesto que existe una buena linealidad entre los parámetros  $i_p$  y  $v^{\frac{1}{2}}$ . La dependencia lineal entre los parámetros citados confirma que los pasos de reducción son de naturaleza fundamentalmente difusiva. Si bien la existencia de una ordenada en el origen hace suponer, de acuerdo con las observaciones realizadas por Delahay, (85), que existan implicados mecanismos cinéticos.

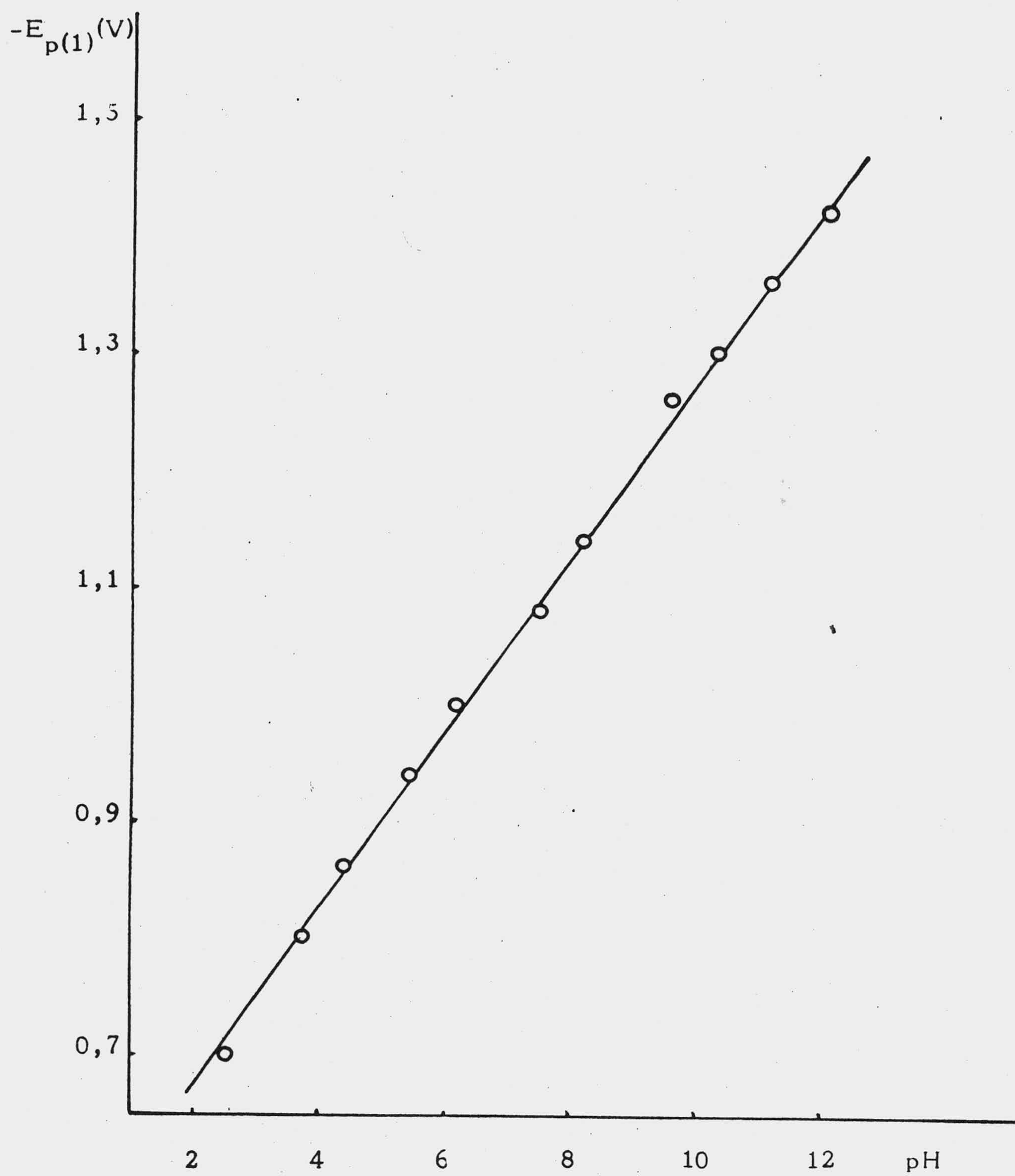


Fig.144 .- Dependencia  $E_p$ -pH para disoluciones de (I)  $10^{-4}$  M en B-R.



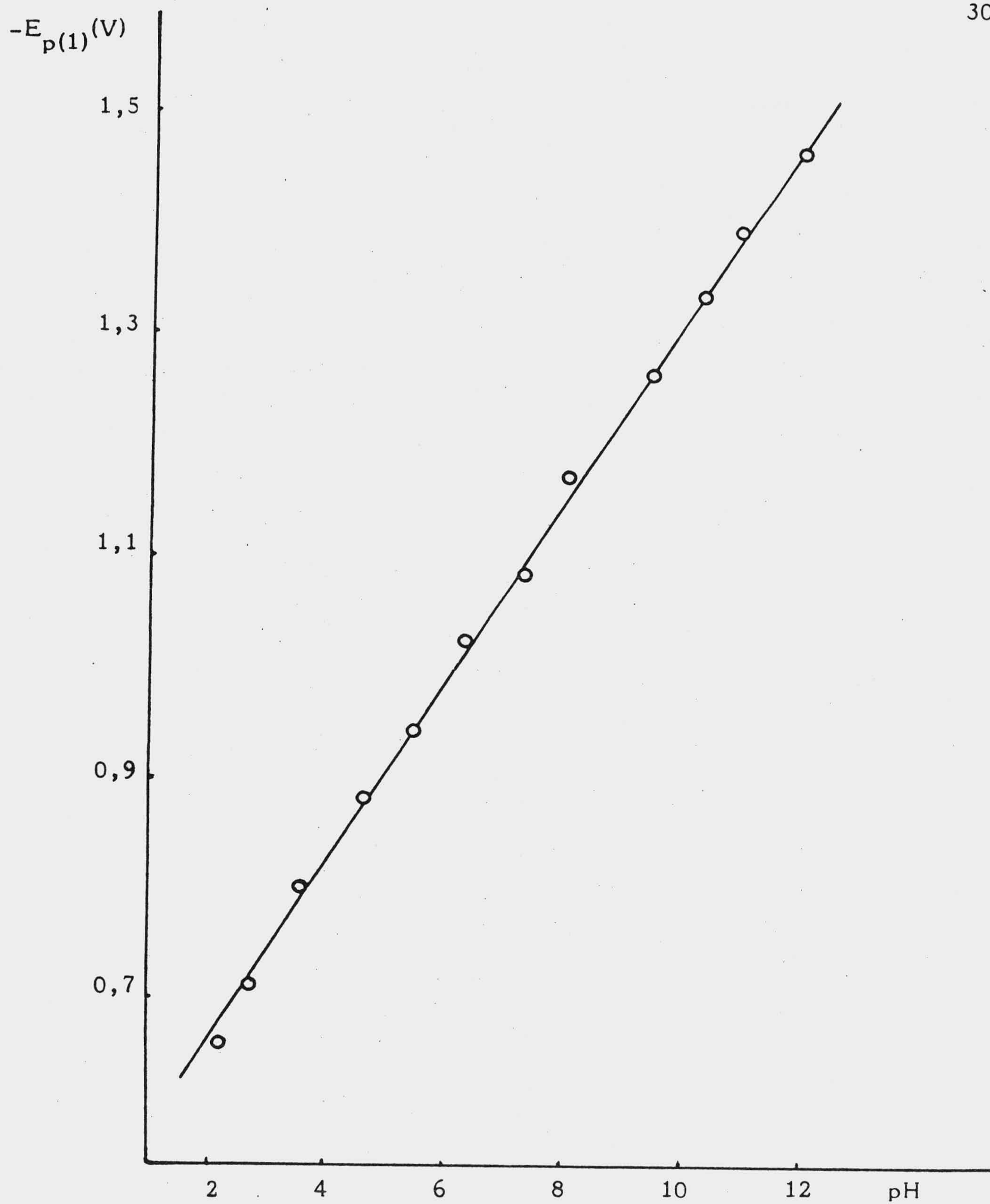


Fig.145 .- Dependencia  $E_p$ -pH para disoluciones de (II)  $10^{-4}$  M en B-R.

4.4.3. Curvas intensidad-tiempo de disoluciones de (I) y (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en Britton-Robinson.

El estudio de las curvas  $i-t$  de disoluciones de (I) y (II)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en B-R, para distintas condiciones experimentales, se presentan en las páginas 141-177.

Los potenciales impuestos corresponden al pié de onda de los pasos de reducción que presenta cada sustancia,  $-0,4V$  ó  $-0,6V$  y  $-1V$ ; y a la cima del segundo paso de reducción  $-1,45V$ .

Las curvas  $i-t$  que se presentan en las fig. 73-76 muestran en primera aproximación una forma intermedia entre las descritas como curvas  $i-t$  típicas, correspondientes a procesos controlados por difusión o cinéticamente (72). Este comportamiento es análogo para las dos sustancias.

Para diferenciar la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos electroquímicos se ha aplicado la ecuación  $i = k \cdot t^{\beta}$  en su forma logarítmica  $\log i = \log k + \beta \log t$ , donde  $\beta$  es el exponente que afecta al tiempo en la ecuación de Ilkovic.

El análisis logarítmico de las curvas  $i-t$  se encuentra recogido en las tablas XXVI-XXXIII y en las fig. 77-84. Existe una buena dependencia lineal entre  $\log i$  y  $\log t$ , al ser los coeficientes de determinación próximos a la unidad.

Las ecuaciones para los potenciales aplicados y valores de pH que se indican son las siguientes:

<u>Sust.</u>	<u>-E(V)</u>	<u>pH</u>	
	0,40		$\log i = -1,221 + 0,687 \log t$ ( $r^2 = 0,991$ )
(I)	1,00	1,94	$\log i = -0,175 + 0,414 \log t$ ( $r^2 = 0,992$ )
	1,45		$\log i = 0,902 + 0,577 \log t$ ( $r^2 = 0,997$ )
	0,40		$\log i = -0,599 + 0,619 \log t$ ( $r^2 = 0,986$ )
(II)	0,60	1,94	$\log i = -0,283 + 0,438 \log t$ ( $r^2 = 0,997$ )
	1,30		$\log i = 0,260 + 0,343 \log t$ ( $r^2 = 0,994$ )
	0,40		$\log i = -0,526 + 0,443 \log t$ ( $r^2 = 0,962$ )
(I)	1,00	4,68	$\log i = -0,040 + 0,376 \log t$ ( $r^2 = 0,995$ )
	1,45		$\log i = 0,409 + 0,448 \log t$ ( $r^2 = 0,992$ )
	0,40		$\log i = -1,220 + 0,530 \log t$ ( $r^2 = 0,973$ )
	0,60		$\log i = -0,910 + 0,647 \log t$ ( $r^2 = 0,995$ )
(II)		4,68	
	1,00		$\log i = -0,743 + 0,431 \log t$ ( $r^2 = 0,992$ )
	1,45		$\log i = 0,310 + 0,596 \log t$ ( $r^2 = 0,987$ )

Los valores de  $\beta$  obtenidos, que corresponden a las pendientes de las ecuaciones de las rectas mencionadas, ponen de manifiesto el carácter irreversible de los procesos electroquímicos referentes a las sustancias (I) y (II), al ser los valores de  $\beta$  del orden 2/3 para potenciales correspon--

dientes al pé de onda. Sin embargo los valores de  $\beta$  para potenciales de la cima de las ondas no son significativos, debido posiblemente, y como indica Zuman (73), a que a menudo las medidas están complicadas por fenómenos de adsorción. En este sentido, y teniendo en cuenta asimismo las consideraciones que se hicieron sobre las posibles dependencias  $E_{\frac{1}{2}}$ -pH en las páginas 215-217, se realizaron las curvas  $i-t$  de disoluciones de (II) pertenecientes a distintas alturas del depósito de mercurio para los potenciales aplicados de pé de onda  $-0,8V$  y cima de onda  $-1,3V$ , a un pH = 1,94, fig. 85-88.

Del análisis logarítmico de estas curvas, tablas XXXIV-XXXIX y fig. 89-94, se ha obtenido en todos los casos una buena dependencia lineal  $\log i - \log t$ , como se deduce de los coeficientes de determinación próximos a la unidad en las ecuaciones siguientes:

<u>Sust. (II)</u>	<u>E = -0,8V</u>	<u>pH = 1,94</u>
<u>h(cm)</u>		
34	$\log i = -0,343 + 0,589 \log t$	$(r^2 = 0,996)$
39	$\log i = -0,256 + 0,470 \log t$	$(r^2 = 0,997)$
44	$\log i = -0,254 + 0,516 \log t$	$(r^2 = 0,989)$
49	$\log i = -0,204 + 0,471 \log t$	$(r^2 = 0,984)$
54	$\log i = -0,163 + 0,459 \log t$	$(r^2 = 0,996)$

Sust. (II)                      E = -1,3V                      pH = 1,94

<u>h(cm)</u>		
34	$\log i = 0,083 + 0,444 \log t$	$(r^2 = 0,996)$
39	$\log i = 0,146 + 0,393 \log t$	$(r^2 = 0,996)$
44	$\log i = 0,175 + 0,438 \log t$	$(r^2 = 0,996)$
49	$\log i = 0,223 + 0,391 \log t$	$(r^2 = 0,993)$
54	$\log i = 0,273 + 0,377 \log t$	$(r^2 = 0,996)$

Las curvas  $i-t$  obtenidas no son análogas a las descritas por Person y Laviron como indicativas de fenómenos de catálisis o correspondientes a fenómenos de aceleración de la reacción electroquímica al adsorberse el producto de la reacción y formar una película en la superficie del electrodo (57).

Los valores de  $\beta$  calculados son determinantes de la irreversibilidad del proceso electródico.

#### 4.4.4. Oscilopolarogramas de disoluciones de (I) y (II) de diferente concentración.

El estudio oscilopolarográfico de disoluciones de (I) y (II) de diferentes concentraciones se ha recogido en las páginas 178-185. Los oscilopolarogramas correspondientes a concentraciones de (I) y (II) comprendidas entre  $0,27 \cdot 10^{-5}$  -  $10^{-3}$  M ponen de manifiesto en todos los casos dos picos catódicos bien definidos, fig. 95-98.

Las dependencias de las intensidades de pico con la concentración de sustancia activa no son lineales, tablas XL y XLI y fig. 99 y 100.

Para la sustancia (I) el valor de la anchura del primer pico ( $\delta$ ), aumenta desde un valor de 73 mV ( $c=0,27 \cdot 10^{-5} M$ ) a 80 mV ( $c = 1,25 \cdot 10^{-4} M$ ) y 100 mV ( $c = 10^{-3} M$ ).

En el caso de la sustancia (II) el valor de la anchura del primer pico a mitad de la intensidad de pico ( $\delta$ ), aumenta desde un valor de 66 mV ( $c = 0,27 \cdot 10^{-5} M$ ) a 72 mV ( $c = 1,25 \cdot 10^{-4}$ ) y 96 mV ( $c = 10^{-3} M$ ).

El valor teórico es 43,9 mV a 16°C (temperatura de la experiencia) y se obtuvo mediante la siguiente expresión (74):

$$n \delta = (2RT/F) \{ \ln [(1 + \beta)/(1 - \beta)] - \nu G \theta_T \beta \}$$

siendo  $\beta = (2 - \nu G \theta_T)^{\frac{1}{2}} / (4 - \nu G \theta_T)^{\frac{1}{2}}$ ; = número de moléculas de agua desplazadas por una de forma oxidada (O) ó de forma reducida (R) al adsorberse;  $G = a_O - a_R - 2a_{OR}$ ;  $a_O$ ,  $a_R$  y  $a_{OR}$  son las constantes de interacción entre las moléculas de forma oxidada, reducida y entre ambas especies respectivamente;  $\theta_T$ , es la fracción de superficie recubierta.

Cuando están compensadas las fuerzas de atracción y repulsión,  $G = 0$ , y el valor de  $\delta$  a 25°C resulta 45,3 mV

(43,9 a 16°C). El aumento del valor de  $\delta$  con la concentración es indicativo de la existencia de una fuerza de repulsión entre las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo.

Este proceso de adsorción confirma el resultado obtenido en el registro de las curvas electrocapilares.

Las fuerzas de repulsión mencionadas anteriormente fueron evidenciadas por Blomgren y Bockris (86) en los estudios realizados con aminas aromáticas.

- 4.5. Culombimetría de disoluciones de 2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino]pirimido[5,4d]pirimidina (I) y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido[5,4d]pirimidina (II).

La electrolisis a potencial controlado de las sustancias electroquímicamente activas es adecuada para la determinación del número de electrones intercambiados en los procesos electródicos.

En la realización de esta técnica, la solución debe ser agitada intensamente de manera que se evite la difusión y así la reducción dependa sólo de la convección del ión. En este caso el proceso depende de la ley de Faraday y la cantidad de sustancia reducida es función de los culombios descargados y del número de electrones que intervienen en la reacción.

La representación de la corriente frente al tiempo resulta una curva similar a una exponencial inversa. De hecho, al principio de la electrolisis la corriente es tan alta como lo es la concentración de la sustancia a reducir. Tan pronto como la concentración decrece, disminuye también la corriente, que tiende a permanecer constante a un valor bajo. Generalmente este valor constante representa la "conducción de fondo" debida al electrolito soporte. Conociendo la cantidad de sustancia reducida y la cantidad de electricidad consumida "Q" se puede determinar el número de electrones "n" que intervienen en la reacción.



Para determinar la cantidad de electricidad "Q" se hace uso de la ecuación:

$$Q = \frac{i_0}{K} \quad (1) \quad \text{donde} \quad K = \frac{S D}{\delta V} \quad (2)$$

$i_0$  es el valor de la intensidad a tiempo cero y K una constante; S es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión,  $\delta$  el espesor de la capa límite y V el volumen. (75)

Ambos parámetros,  $i_0$  y K pueden determinarse haciendo uso de la representación logarítmica de la intensidad en función del tiempo:

$$i = i_0 \cdot e^{-Kt} \quad (3) \quad \ln i = \ln i_0 - Kt \quad (4)$$

Se ha aplicado esta última ecuación a los valores de i y t calculados a partir de las curvas intensidad-tiempo de las fig. 103, 104, 107 y 108 y así se han obtenido, para cada paso de reducción y sustancia, los datos de las experiencias paralelas que se muestra en las tablas LXXVIII-LXXXI.

Finalmente se han obtenido las dependencias entre los valores logarítmicos de intensidad de corriente y tiempo que se presentan en las fig. 146-149.

Como puede observarse estas dependencias son en todos los casos lineales, y así, a partir de los valores de las pendientes y ordenadas en el origen de las rectas obtenidas en cada caso, se han calculado los valores de  $i_0$  y K, que sustituidos en la ecuación (1) y teniendo en cuenta la concentración de la sustancia analizada es posible deducir el número de electrones que las sustancias captan en su reducción.

TABLA LXXVIII

Valores logarítmicos de la intensidad de corriente en función del tiempo para la electrolisis de la sustancia (II).  
Experiencia A.

$t(s)$	$i_1 \cdot 10^3 (A)$	$i_2 \cdot 10^3 (A)$	$-\ln i_1$	$-\ln i_2$
100	1,84	2,04	6,29	6,19
150	1,72	1,88	6,36	6,27
200	1,66	1,80	6,40	6,32
250	1,60	1,74	6,43	6,35
300	1,54	1,64	6,47	6,41
350	1,48	1,56	6,51	6,46
400	1,40	1,52	6,57	6,49
450	1,35	1,47	6,60	6,52
500	1,28	1,38	6,66	6,58
550	1,24	1,34	6,69	6,61
600	1,18	1,30	6,74	6,64
650	1,13	1,25	6,78	6,68
700	1,08	1,19	6,83	6,73
750	1,01	1,15	6,89	6,76
800	0,97	1,10	6,94	6,81
850	0,92	1,06	6,99	6,85
900	0,88	1,02	7,03	6,89

TABLA LXXIX

Valores logarítmicos de la intensidad de corriente en función del tiempo para la electrolisis de la sustancia (II).  
Experiencia B.

$t(s)$	$i_1 \cdot 10^3 (A)$	$i_2 \cdot 10^3 (A)$	$-\ln i_1$	$-\ln i_2$
150	1,58	1,74	6,45	6,35
200	1,48	1,62	6,51	6,43
250	1,40	1,54	6,57	6,48
300	1,36	1,46	6,60	6,53
350	1,30	1,38	6,64	6,59
400	1,20	1,32	6,72	6,63
450	1,16	1,28	6,76	6,66
500	1,10	1,22	6,81	6,71
550	1,06	1,18	6,85	6,74
600	1,02	1,14	6,89	6,78
650	0,98	1,08	6,93	6,83
700	0,96	1,04	6,95	6,87
750	0,92	0,98	6,99	6,93
800	0,84	0,94	7,08	6,97
850	0,80	0,90	7,13	7,01
900	0,74	0,88	7,21	7,04

TABLA LXXX

Valores logarítmicos de la intensidad de corriente en función del tiempo para la electrolisis de la sustancia (I).  
Experiencia A.

$t(s)$	$i_1 \cdot 10^3 (A)$	$i_2 \cdot 10^3 (A)$	$-\ln i_1$	$-\ln i_2$
100	1,80	2,12	6,32	6,15
150	1,66	2,06	6,40	6,18
200	1,56	2,00	6,46	6,21
250	1,46	1,98	6,53	6,22
300	1,36	1,92	6,60	6,25
350	1,30	1,88	6,64	6,27
400	1,24	1,86	6,70	6,28
450	1,16	1,82	6,76	6,31
500	1,10	1,80	6,81	6,32
550	1,04	1,78	6,86	6,33
600	0,98	1,74	6,93	6,35
650	0,92	1,72	6,99	6,36
700	0,86	1,70	7,05	6,37
750	0,82	1,68	7,10	6,39
800	0,76	1,66	7,18	6,40
850	0,70	1,64	7,26	6,41
900	0,64	1,60	7,35	6,44
950	0,60	1,56	7,42	6,46
1000	0,54	1,54	7,52	6,47

TABLA LXXXI

Valores logarítmicos de la intensidad de corriente en función del tiempo para la electrolisis de la sustancia (I) .  
Experiencia B

$t(s)$	$i_1 \cdot 10^3 (A)$	$i_2 \cdot 10^3 (A)$	$-\ln i_1$	$-\ln i_2$
100	1,48	2,34	6,51	6,05
150	1,44	2,26	6,54	6,09
200	1,38	2,20	6,58	6,12
250	1,34	2,12	6,61	6,15
300	1,28	2,02	6,66	6,20
350	1,24	1,98	6,69	6,22
400	1,18	1,94	6,74	6,24
450	1,14	1,92	6,77	6,25
500	1,10	1,90	6,81	6,26
550	1,06	1,88	6,85	6,27
600	1,04	1,86	6,87	6,28
650	0,98	1,84	6,93	6,29
700	0,94	1,82	6,97	6,30
750	0,90	1,80	7,01	6,32
800	0,88	1,78	7,03	6,33
850	0,86	1,76	7,05	6,34
900	0,84	1,72	7,08	6,36

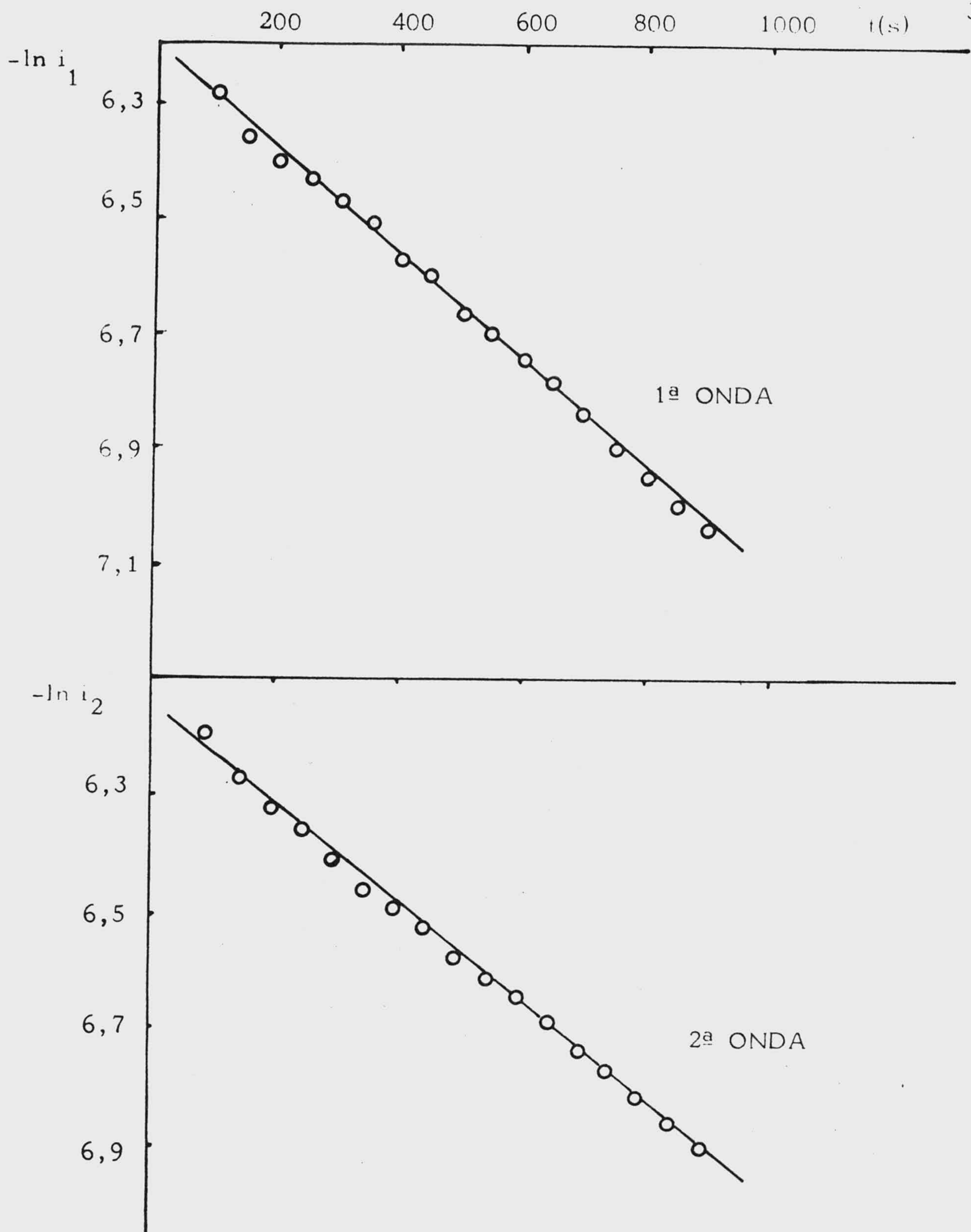


Fig. 146 .- Dependencia entre los valores logarítmicos de la intensidad de corriente y tiempo para la electrolisis de la sustancia (II). Experiencia A.

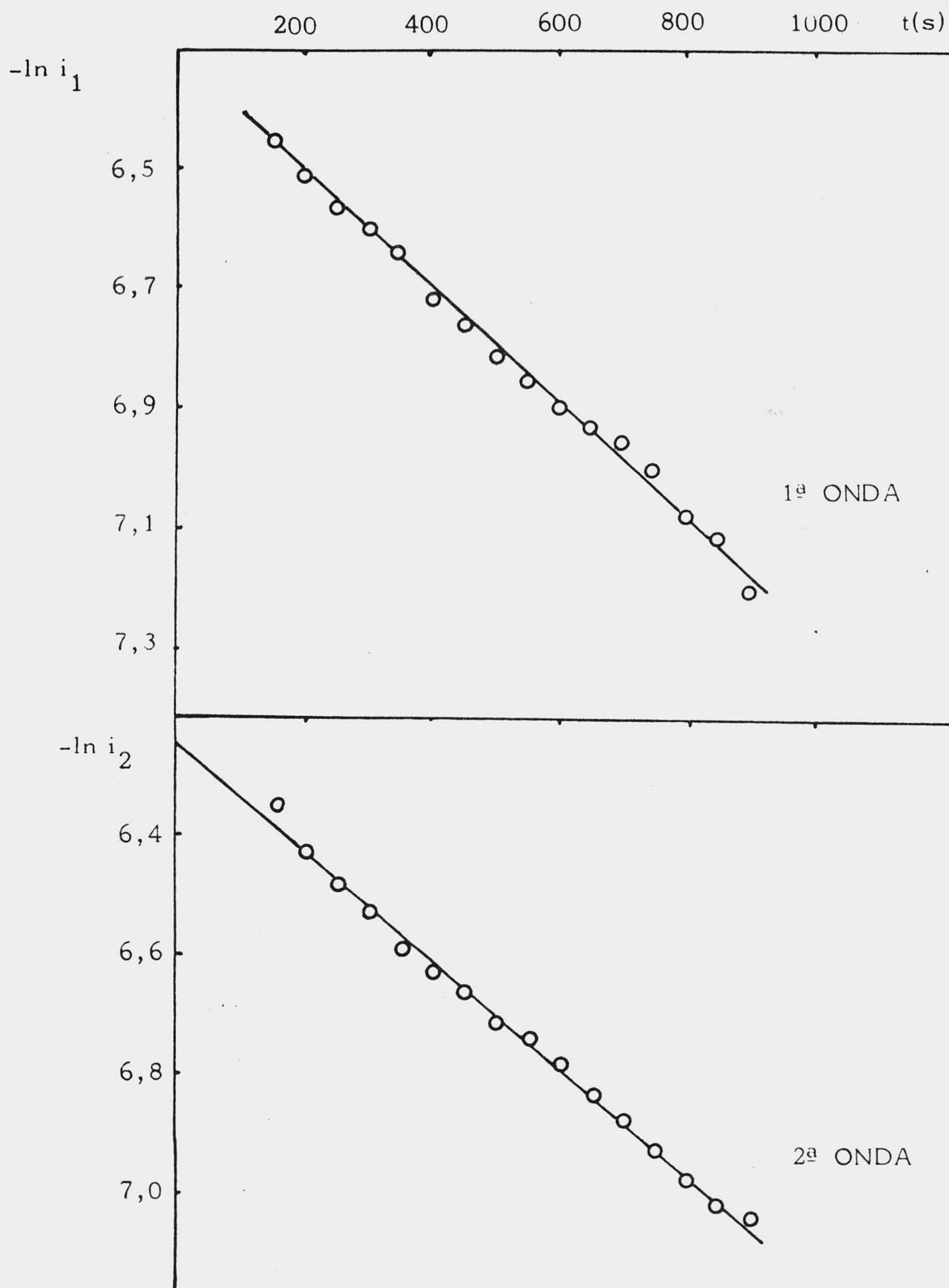


Fig. 147.- Dependencia entre los valores logarítmicos de la intensidad de corriente y tiempo para la electrolisis de la sustancia (II). Experiencia B.

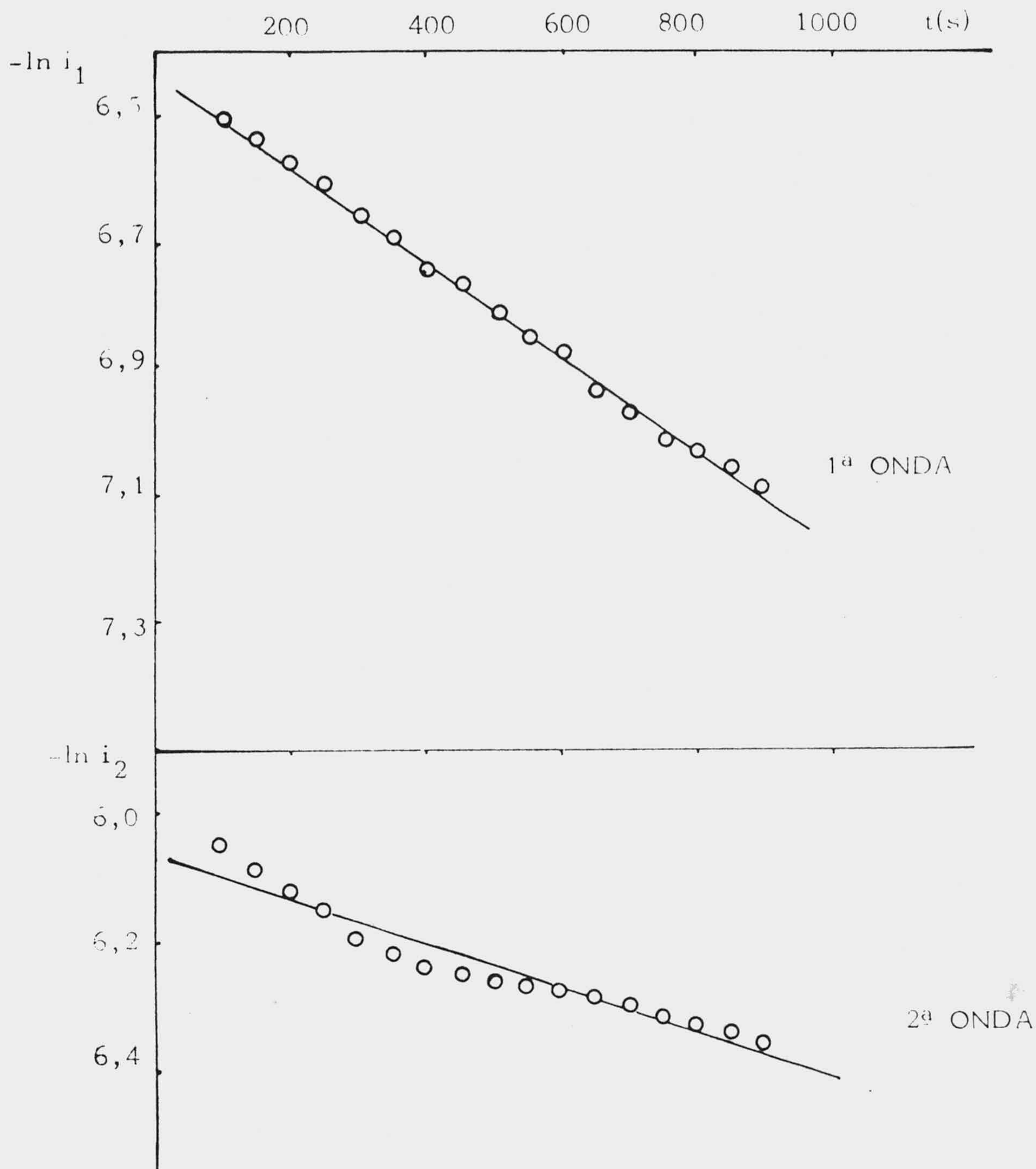


Fig. 148.- Dependencia entre los valores logarítmicos de la intensidad de corriente y tiempo para la electrolisis de la sustancia (I). Experiencia B.



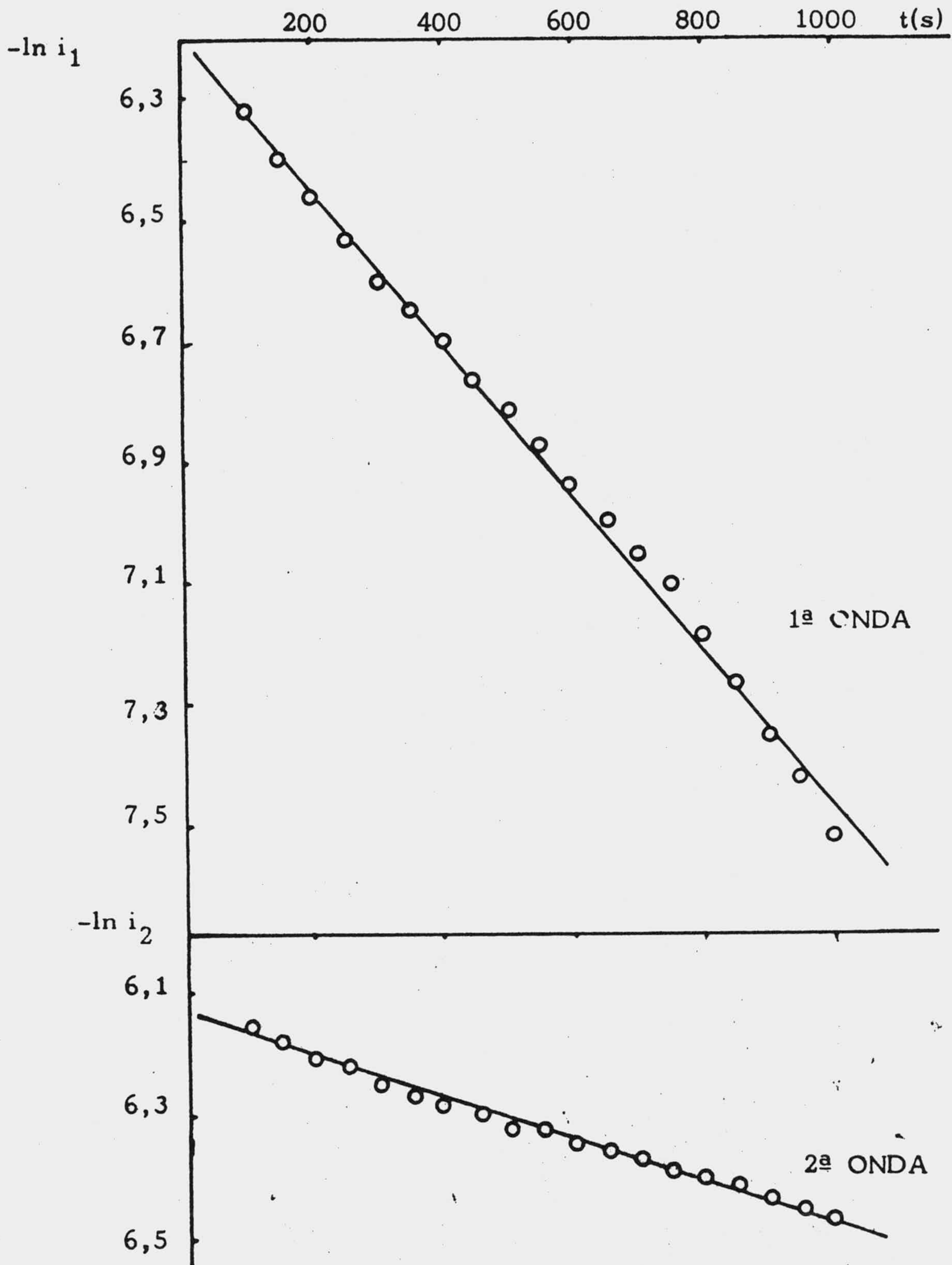


Fig. 149.- Dependencia entre los valores logarítmicos de la intensidad de corriente y tiempo para la electrolysis de la sustancia (I). Experiencia A.

Los resultados obtenidos para cada sustancia y paso de reducción han sido los siguientes:

### Sustancia (I)

moles de reactivo	primer paso			segundo paso		
	Cb	Cb/F	n	Cb	Cb/F	n
$2 \cdot 10^{-4}$	2,04	$2,11 \cdot 10^{-5}$	2,11	6,49	$6,72 \cdot 10^{-5}$	6,72
$2 \cdot 10^{-4}$	2,14	$2,20 \cdot 10^{-5}$	2,20	6,69	$6,90 \cdot 10^{-5}$	6,90

### Sustancia (II)

moles de reactivo	primer paso			segundo paso		
	Cb	Cb/F	n	Cb	Cb/F	n
$2 \cdot 10^{-4}$	2,02	$2,09 \cdot 10^{-5}$	2,09	2,14	$2,21 \cdot 10^{-5}$	2,21
$2 \cdot 10^{-4}$	1,89	$1,96 \cdot 10^{-5}$	1,96	2,15	$2,22 \cdot 10^{-5}$	2,22

Para la sustancia (II) el número de electrones captados, tanto en el primero como en el segundo paso de reducción, es el de dos.

En el caso de la sustancia (I) también son dos los electrones captados en la primera etapa de reducción; sin embargo en el segundo paso de reducción el valor del número de electrones captados, 6,72 en una de las experiencias y 6,90 en otra, no está de acuerdo con los valores de  $n\alpha$  obtenidos mediante el análisis de las líneas de Tomes.

Parece posible que el proceso de catálisis que va ligado al segundo paso de reducción de esta sustancia indique un número de electrones más elevado. En este sentido señala Meites (76) que la electrolisis a potencial controlado y la polarografía dan valores diferentes si el mecanismo conjunto implica una etapa química intermedia.

Asimismo señala este autor que los valores coulombimétricos pueden ser mucho mayores que los polarográficos si existe un mecanismo intermedio; dependiendo los resultados de la concentración de reactivo, o de la reacción de la sustancia intermedia con algún componente del disolvente o bien de que el producto intermedio entre a formar parte de alguna etapa catalítica.

## 5. CONCLUSIONES

En esta memoria se ha abordado el estudio polarográfico de dos sustancias de núcleo pirimido-pirimidínico (2,6-bis(morfolino)-4-[( $\beta$ -hidroxi-etil)-metilamino] pirimido [5,4d] pirimidina (I) y 2,4,6-tris(morfolino)-pirimido [5,4d] pirimidina (II)), dado el interés que potencialmente presentan como agentes farmacológicos productores de inhibición de la agregación plaquetaria por su incidencia sobre la transmisión del impulso, con intervención sobre AMP cíclico a través de una estimulación de adenilciclasa. Se ha pretendido observar y estudiar los procesos electródicos de referidas sustancias en medios predominantemente acuosos y recoger información acerca de los mecanismos redox correspondientes.

Con este fin se ha hecho una descripción por polarografía convencional y oscilográfica de las ondas que presentan los derivados citados, con análisis de los parámetros electroquímicos más habituales. A este estudio le ha precedido el análisis del comportamiento ácido en medio acuoso, habiéndose determinado los valores de pK aparentes a partir de los respectivos espectros electrónicos.

Desde el punto de vista polarográfico se han observado, además de la naturaleza de las ondas, el número de electrones intercambiados en cada proceso redox, la influencia de la temperatura y concentración de sustancia activa, concentración protónica, curvas electrocapilares, procesos de adsorción en la superficie electródica y sección de la molécula adsorbida.

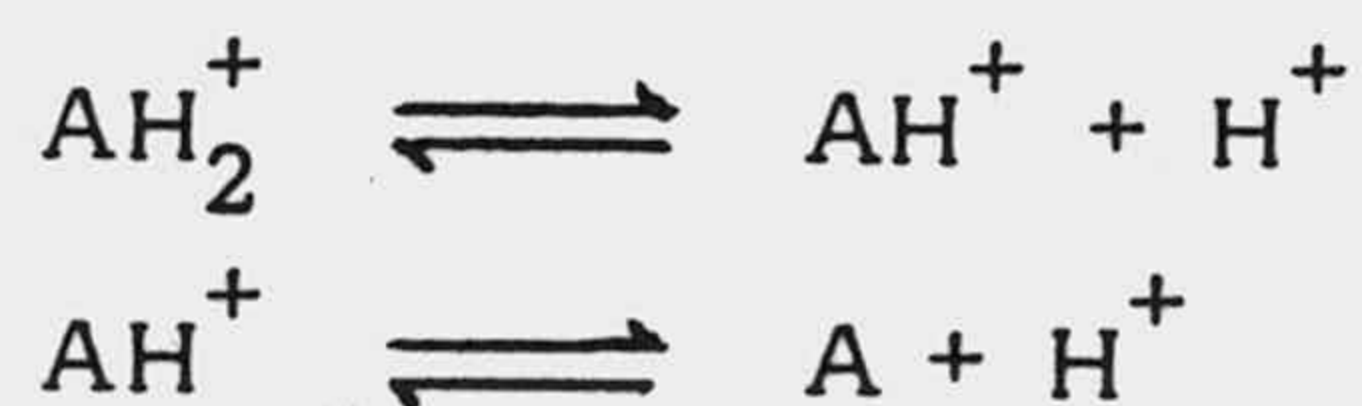
Por comparación con las interpretaciones que se han formulado acerca de las moléculas relacionadas con las bases púricas y pirimidínicas, se ha emitido hipótesis sobre los pasos de reducción que acompañan a los compuestos estudiados.

A partir de los resultados recogidos en la parte experimental de este trabajo y de la información suministrada por la bibliografía consultada, se ha hecho la discusión de aquéllos, habiéndose llegado a las conclusiones siguientes:

1. A partir de los espectros UV y V de disoluciones de (I) y (II), en medios clorhídrico y B-R, se han obtenido los siguientes valores de  $pK_a$ :

sust. (I)	$pK_{a_1} = -0,512$	$pK_{a_2} = 6,024$
sust. (II)	$pK_{a_1} = -0,438$	$pK_{a_2} = 6,537$

proponiéndose para las dos sustancias los esquemas generales de disociación siguientes:



Asimismo se ha propuesto un esquema alternativo para la primera disociación ácida.

2. La aplicación de los métodos polarográfico convencional y oscilográfico a los derivados pirimidopirimidínicos estudiados pone de manifiesto la existencia de dos pasos de reducción

bien definidos en las distintas condiciones experimentales aplicadas.

3. Las dependencias intensidad de corriente-pH son a su vez función de la concentración de sustancias. Para pequeñas concentraciones, el carácter de la primera onda de reducción de los dos derivados pirimidopirimidínicos es difusivo y se ratifica esta condición para el primer paso de reducción de la sustancia (I) al ser la intensidad de corriente prácticamente independiente del amortiguador utilizado.

El segundo paso catódico de (I) y (II) muestra una fuerte dependencia de las intensidades polarográficas con el pH y este hecho es más pronunciado en el caso de la sustancia (I).

Es probable que esta segunda etapa de reducción de (I) y (II) implique un proceso de catálisis.

La aplicación del método oscilopolarográfico para concentraciones más elevadas de sustancia indica diferentes dependencias  $i_p$ -pH. También es más acusada esta variación en el caso de la segunda onda de la sustancia (I) que el correspondiente de la (II).

4. Un aumento de pH supone una variación en sentido creciente negativo en los dos pasos de reducción que presentan cada sustancia .

De la variación  $E_{\frac{1}{2}}$ -pH y del análisis coulombimétrico y logarítmico se deduce que el proceso electrodo correspondiente al primer paso de reducción de ambas sustancias se

corresponde con una onda  $2H^+ + 2e$ .

El cambio de pendiente  $E_{\frac{1}{2}}-pH$ , de la segunda etapa de reducción de las dos sustancias sugiere que la corriente límite modifica su carácter de controlada por difusión al de difusión y cinética. El número de protones y electrones implicados en el proceso electrodoico en este caso es función del pH.

5. Supuesta la dependencia  $E_{\frac{1}{2}}-pH$ , con datos experimentales ajustables a dos tramos lineales, para el segundo paso de reducción de las sustancias (I) y (II), se han calculado los siguientes valores de pK polarográfico:

sust. (I) pK = 5,66 (medios A-I, A-II y A-III); pK = 5,65 ( B-R)

sust. (II)pK = 5,62 (medio B-R)

Estos resultados son coincidentes con las dependencias intensidad de corriente-pH, y asimismo son análogos a los valores de  $pK_a_2$  espectrofotométricos calculados.

6. La variación  $E_{\frac{1}{2}}-pH$  así como los valores obtenidos del coeficiente  $\beta$  que afecta al tiempo en la ecuación de Ilkovic, y la ausencia de picos anódicos al polarizar en sentido inverso pone de manifiesto la irreversibilidad de los procesos electrodoicos.

7. El estudio de las dependencias intensidad de corriente-concentración sugiere que el carácter de las ondas es fundamentalmente difusivo, para bajas concentraciones de sustancia activa, aunque para la segunda onda de reducción de la sustancia



(I) a concentraciones más elevadas, del orden de  $10^{-4}$ - $10^3$  M, puede suponerse que una película de la forma reducida, adsorbida en la superficie de la gota, provoca una cierta inhibición de la reacción electroquímica.

En todos los casos un aumento de concentración de sustancia supone un incremento de los  $E_{\frac{1}{2}}$  hacia valores más electro negativos, indicativos de la irreversibilidad de los procesos electródicos. Este hecho es más pronunciado en el caso del segundo paso de reducción, tanto para la sustancia (I) como para la (II).

En el segundo paso de reducción se ratifica un efecto catalítico para las dos sustancias, ya que una variación de concentración de diez veces, supone variaciones en los potenciales de semionda que oscilan entre 60-70 mV en el caso de la sustancia (I) y 75-100 mV en el caso de la (II).

8. Los valores calculados de los coeficientes de temperatura de la intensidad de corriente y las energías de activación, indican un carácter fundamentalmente difusivo de los pasos de reducción que presentan cada sustancia.

El estudio de las dependencias de las alturas de onda con la presión de mercurio ratifica este carácter para bajas concentraciones.

9. El valor medio calculado de la constante de la corriente de difusión,  $I$ , de Ilkovic en cada paso de reducción y sustancia ha sido, para la sustancia (I), 1,18 y 2,079 para la primera

y segunda etapa catódica respectivamente, y en el caso de la sustancia (II) 1,58 para el primer paso de reducción, y 3,09, para el segundo. Estos valores están de acuerdo con la relación de alturas existentes entre cada paso de reducción y sustancia, y son del mismo orden que el correspondiente a moléculas de dimensiones semejantes.

10. Los valores del coeficiente de difusión,  $D$ , para disoluciones  $4 \cdot 10^{-5}$  M de las sustancias (I) y (II) en amortiguador Britton-Robinson a  $25^{\circ}\text{C}$  y pH 1,85 han sido los siguientes:

$$\text{sust. (I)} \quad D = 1,015 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{sust. (II)} \quad D = 1,805 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

11. El estudio de las curvas electrocapilares pone de manifiesto en ambos derivados pirimidopirimidínicos una adsorción apreciable.

Los valores de sección de molécula adsorbida para un potencial aplicado de  $-0,4\text{V}$  han sido  $12,6 \text{ \AA}^2$  en la sustancia (I) y  $25,5 \text{ \AA}^2$  en la sustancia (II). Estos datos son indicativos de una adsorción perpendicular.

12. El estudio en función de las velocidades de barrido de potencial vuelve a ratificar el carácter irreversible de los procesos electródicos correspondientes a las dos sustancias, y las dependencias  $i_p - v^{\frac{1}{2}}$ , confirman que los pasos de reducción son de naturaleza fundamentalmente difusiva, si bien la existencia de una ordenada en el origen hace suponer que existan implicados mecanismos cinéticos.

13. El estudio oscilopolarográfico realizado para distintas concentraciones de disoluciones de (I) y (II), señala un aumento de la anchura de pico a mitad de la intensidad del mismo ( $\delta$ ), con el incremento de concentración, lo que es indicativo de la existencia de una fuerza de repulsión entre las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo. Este proceso de adsorción confirma el resultado obtenido en el registro de las curvas electrocapilares.

14. Del análisis coulombimétrico, se obtiene que, para la sustancia (II), el número de electrones captados tanto en el primer como en el segundo paso de reducción, es el de dos.

En el caso de la sustancia (I) también son dos los electrones aceptados en la primera etapa de reducción. Sin embargo, para la segunda el valor de  $n$  es muy próximo a siete. Parece posible que el proceso de catálisis que va ligado al segundo paso de reducción de esta sustancia, indique un número de electrones más elevado, y de otra parte se ha de señalar que los valores coulombimétricos pueden ser mucho mayores que los polarográficos si existe un mecanismo intermedio.

15. La primera onda polarográfica de los dos derivados pirimidopirimidínicos podría adscribirse a procesos de reducción  $2H^+ + 2e$  en algunos de los enlaces 1,2 N = C, 3,4 N = C, 5,6 N = C y 7,8 N = C.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Mills, D.C.B. and Smith, J.B., Biochem. J., 121, 185 (1971).
- (2) Roden, S.M. and Kendall, M.J., J. Clin. Pharm., 2, 185 (1975).
- (3) Gray, G.R., Wilson, P.A. and Douglas, A.S., Scot. Med. J., 13, 409 (1968).
- (4) Rozenberg, M.C., Ledwidge, C.M., Wilcken, D.E.L. and Mckeon, M., January, 77, 88 (1971).
- (5) Moncada, S. and Korbut, R., Lancet, 1, 1268 (1978).
- (6) Janik, B. and Elving, P.J., Chem. Rev., 68, (3), 295 (1968).
- (7) Crovetto, L., "Estudio polarográfico de dos derivados pirimidopirimidínicos". Tesis Doctoral. Granada, 1974
- (8) Thomas, J. y Crovetto, L., Técnicas de Laboratorio, nº 2, 2º trim., 55 (1973).
- (9) Rodriguez, E., Crovetto, L., Feria, M. y Thomas, J., Ars Pharm., 16, nº 3, 353 (1975).
- (10) González, R.M., Crovetto, L. y Thomas, J., Ars Pharm., 16, nº 4, 505 (1975).
- (11) Crovetto, L., Crovetto, G. y Thomas, J., Ars Pharm., 20, nº 2, 133 (1979).
- (12) Martín, F.J., Crovetto, L., Crovetto, G. y Thomas, J., Cienc. & Ind. Farm., 10, nº 12, 354 (1978).

- (13) Crovetto, L., González, R.M. y Thomas, J., Pharm. Medit., 2, 195 (1978).
- (14) Crovetto, L., Thomas, J. y González, R.M., Pharm. Medit., 11, 1 (1976).
- (15) Crovetto, L., González, R.M. y Thomas, J., Pharm. Medit., 1, 511 (1974).
- (16) Binder, A. und Ebel, S., Arch. Pharmaz., 68, (1974).
- (17) Brugger, A. y Oliete, J.L., X Reunión Nacional de la Soc. Española de Ciencias Fisiológicas, Valencia, 295 (1967).
- (18) Struck, W.A. and Elving, P.J., Biochem., 4, 1343 (1965).
- (19) Heath, J.C., Nature, 158, 23 (1946).
- (20) Pech, J., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 6, 126 (1934).
- (21) McGinn, F. A. and Bosworth, G., J. Am. Chem. Soc., 82, 3193 (1960).
- (22) Smith, D.L. and Elving, P.J., J. Am. Chem. Soc., 84, 1412 (1962).
- (23) Smith, D.L. and Elving, P.J., J. Am. Chem. Soc., 84, 2741 (1962).
- (24) Phillips, R., Chem. Rev., 66, nº 5, 501 (1966).

- (25) Yao, T. and Musha, S., Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 47, n° 2, 2650 (1974).
- (26) Yao, T., Wasa, T. and Musha, S., Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 50, (II), 2917 (1977).
- (27) Palecek, E., Collect. Czech. Chem. Commun., 39, 3449 (1974).
- (28) Miller, I.R., J. Mol. Biol., 3, 229 (1961).
- (29) Vetterl, V., Collect. Czech. Chem. Commun., 31, 2105 (1966).
- (30) Flemming, J., J. Electroanal. Chem., 75, 421 (1977).
- (31) Cumings, T.E., Jensen, M.A. and Elving, P.J., Bioelectrochem. and Bioenergetics, 4, 425 (1977).
- (32) Stradins, J. and Kadysh, V., Bioelectrochem. and Bioenergetics, 4, 508 (1977).
- (33) Katz, M., Cummings, T.E. and Elving, P.J., Phys. Chem., 83, 614 (1979).
- (34) Kadatz, R., Arzneim.-Forsch., 9, 39 (1959).
- (35) Pabst, H.W., Med. Klin., 54, 257 (1959).
- (36) Doerner, J. and Wick, E., Arzneim.-Forsch., 10, 631 (1960).
- (37) Spitzbarth, H., Arzneim.-Forsch., 9, 59 (1959).

- (38) Tetzlaff, H. and Tetzlaff, D., Med. Mschr., Stuttgart, 13, 229 (1959).
- (39) Jüne Mann, P., Münch. Med. Wschr., 101, 340 (1959).
- (40) Beisenherz, G., Koss, F.W., Schule, A., Geballer, I., Barisch, R. and Faöde, R., Arzneim.-Forsch., 10, 307 (1960).
- (41) Zak, S.B., Tallan, H.H., Quinn, G.P., Fratta, I. and Greengard, P., J. Pharmacol. Exp. Therap., 141, 392 (1963).
- (42) Lädanyi, L., Fauvelot, G., Marchon, J.C. et Badoz-Lambling, J., Bull. Soc. Chim. France, nº 5, 1846 (1967).
- (43) Badoz-Lambling, J. et Stojkovic, D., Mémoires de la Soc. Chim., serie 5<sup>a</sup>, 2709 (1963).
- (44) Lädanyi, L., Acta Chim. Acad. Scien. Hungaricae, 70 (4), 343 (1971).
- (45) Gianturco, F.A., Gramaccioni, P., Vaciago, A., Gazz. Chim. Ital., 99 (10), 1042 (1969).
- (46) Alain, M., C.R. Acad. Sc. Paris, 286, 75 (1978).
- (47) Jellinek, H.H.G. and Urwin, J.R., J. Phys. Chem., 58, 168 (1954).
- (48) Heyrovsky, J. and Zuman, P., "Practical Polarography". Academic Press INC. New York, p. 34, (1968).



- (49) Zuman, P., "Methods in Enzymology", Academic Press New York, XVI, 149 (1969).
- (50) Manousek, O. and Zuman, P., Collect. Czech. Chem. Commun., 29, 1432 (1964).
- (51) Volke, J., Z. Physik. Chem., 268 (1958).
- (52) Tirouflet, J. and Laviron, E., Ric. Sci., 29, (sup pl.4), 189 (1959).
- (53) Hans, W., Stackelberg, M.; Z. Elektrochem., 55, 43 (1951).
- (54) Mezler, D.E. and Snell, E.E., J. Am. Chem. Soc., 71, 2431 (1955).
- (55) Peterson, E.A. and Saber, H.A., J. Am. Chem. Soc., 76, 169 (1954).
- (56) Mairanovskii, S.G., "Catalytic and Kinetic Waves in Polarography", Plenum Press, New York, 119 (1968).
- (57) Person, M. et Laviron, E., Bull. Soc. Chim., 6, 2669 (1968).
- (58) Degrand, Ch. et Laviron, E., Bull. Soc. Chim., 5, 2228 (1968).
- (59) Meites, L., "Polarographic Techniques", Interscience Pub. New York, 248 (1965).
- (60) Malspeis, L. and Hung, N.G.M., J. Pharm. Sci., 53, 506 (1964).

- (61) Bridcka, R. Vladimir, H. and Koutecky, J., "Progress in Polarography" I, John Wiley and Sons, New York, 145 (1962).
- (62) Delahay, P., "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 87 (1954).
- (63) Laviron, E., Bull. Soc. Chim., 418 (1962).
- (64) Zuman, P., "The elucidation of organic electrode processes" Academic Press, New York, 9 (1969).
- (65) Zuman, P. and Kolthoff, I.M., "Progress in Polarography", Interscience Pub. New York-London, II, 598 (1962).
- (66) Almagro, H.V. "Polarografía ", Alhambra, S.A., Madrid, 58 (1971).
- (67) Crovetto, G. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Granada, 1980.
- (68) Mairanovskii, S.G., "Catalytic and Kinetic Waves in Polarography", Plenum Press, New York, 12 (1968).
- (69) Kovchenko, P. B. et al. Zh. Obshch. Khim., 38, 2153 (1968).
- (70) Brown, R.E., Large, R.F., "Physical Methods of Chemistry" Part II-A. Electrochemical Methods, A. Weissberger and B.W. Rossiter. Wiley-Interscience. New York 423 (1971).

- (71) Kalvoda, R., "Progress in Polarography", Interscience Pub., John Wiley Sons, New York, II, Chap. XXI 472 (1962).
- (72) Zuman, P., "The elucidation of organic electrode processes", Academic Press, New York, 10 (1969).
- (73) Zuman, P., "The elucidation of organic electrode processes", Academic Press, New York, 16 (1969).
- (74) Laviron, E., Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem., 52, 395 (1974).
- (75) Capitan, F. y Roman, M., Ars Pharm., VIII, 399 (1967).
- (76) Meites, L., "Polarographic Techniques", Interscience Pub. New York, 522 (1965).
- (77) Gupta, V.D. and Cadwallader, D.E., J. Pharm. Sci., 57, 2140 (1968).
- (78) Dekker, C.A., Annu. Rev. Biochem., 29, 463 (1960).
- (79) Lister, J.H. "Advances in heterocyclic Chemistry" Ed. A.R. Katriotsky, Acad. Press, New York, 6, 1 (1966).
- (80) Read, J.M. and Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 87, 3440 (1965).
- (81) Chan, S.I. and Nelson, J.H., J. Am. Chem. Soc., 91, 168 (1969).

- (82) Información directa de Karl Thomae, 19/1/1981.
- (83) Información directa de Karl Thomae, 19/1/1981.
- (84) Blomgren, E. and Blockris, J. O'M., J. Phys. Chem., 63, 1478 (1959).
- (85) Delahay, P., J. Am. Chem. Soc., 75, 1190 (1953).
- (86) Blomgren, E. and Blockris, J. O'M., J. Phys. Chem., 63, 1475 (1959).
- (87) Müller, E. und Dörfler, H.D., Tenside detergents, 14, 75 (1977).